

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月19日(19.09.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/176945 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 10/04* (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010033

(22) 国際出願日: 2019年3月12日(12.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-046531 2018年3月14日(14.03.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 中島 護 (NAKASHIMA, Mamoru); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
中野 廣一 (NAKANO, Koichi); 〒6178555 京都

府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

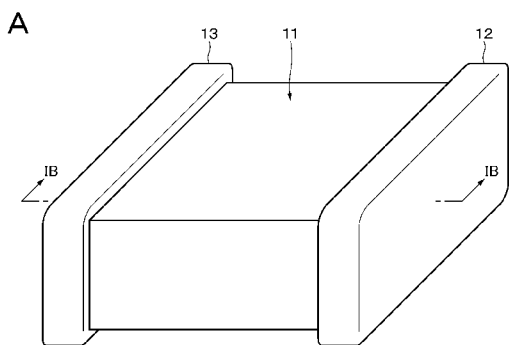
(74) 代理人: 杉浦 正知, 外(SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋1-1-11 カドラービル402 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

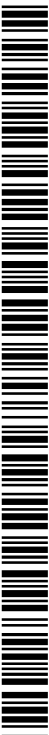
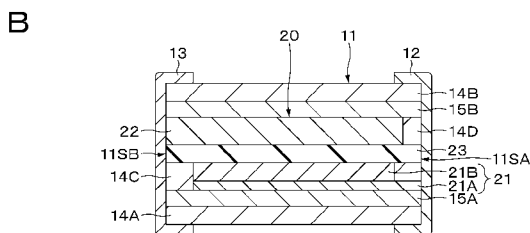
(54) Title: BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, CIRCUIT BOARD, ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRIC VEHICLE

(54) 発明の名称: 電池およびその製造方法、回路基板、電子機器ならびに電動車両



(57) Abstract: This battery is provided with: a battery element; an exterior material which covers the surface of the battery element; and an intermediate layer which is provided between the battery element and the exterior material and includes a solid electrolyte, wherein the thickness of the intermediate layer is substantially constant.

(57) 要約: 電池は、電池素子と、電池素子の表面を覆う外装材と、電池素子と外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層とを備え、中間層の厚みがほぼ均一である。



WO 2019/176945 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

電池およびその製造方法、回路基板、電子機器ならびに電動車両

技術分野

[0001] 本発明は、電池およびその製造方法、回路基板、電子機器ならびに電動車両に関する。

背景技術

[0002] 近年、外装材で表面を覆った全固体電池が検討されている。例えば特許文献1には、正極層と負極層と固体電解質層からなる蓄電素体が保護層で覆われた固体電池が記載されている。また、同文献では、蓄電素体の最上層及び最下層に固体電解質層を設け、その固体電解質層の中央部の厚みを端部の厚みに比べて薄くすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-001601号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のような構成を有する全固体電池では、拡散現象により外装材から蓄電素体に異物が混入することにより、充放電効率が低下し、かつ内部抵抗（DC-IR）が増加する虞がある。

[0005] 本発明の目的は、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる電池およびその製造方法、それを備える回路基板、電子機器ならびに電動車両を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上述の課題を解決するために、第1の発明は、
電池素子と、

電池素子の表面を覆う外装材と、
電池素子と外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
中間層の厚みがほぼ均一である電池である。

上記構成の電池では、拡散現象による外装材から電池素子への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0007] 充放電効率の低下を抑制することができる理由は次のように推測される。すなわち、外装材からの異物や、異物と電極材料が反応して生成された物質等が、充放電時に不可逆反応を起こすことが抑制されるためと考えられる。また、内部抵抗の増加を抑制することができる理由については、外装材からの異物が、活物質層内の固体電解質と反応し、活物質層内の抵抗が上昇することが抑制されるためと考えられる。

[0008] 第2の発明は、
電池素子と、
電池素子の表面を覆う外装材と、
電池素子と外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、
中間層の平均厚みが、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、
電池素子に含まれる活物質層のうち、中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層の平均厚み T_2 との比率（ $(T_2/T_1) \times 100$ ）が、5%以上である電池である。

上記構成の電池では、拡散現象による外装材から電池素子への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0009] 第3の発明は、
電池素子と、

電池素子の表面を覆う外装材と、
電池素子と外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S / cm}$ 以上であり、
中間層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、
電池素子に含まれる活物質層のうち、中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層の平均厚み T_2 との比率（ $(T_2 / T_1) \times 100$ ）が、2.5%以上である電池である。

上記構成の電池では、拡散現象による外装材から電池素子への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0010] 第4の発明は、

電池素子と、
電池素子の表面を覆う外装材と、
電池素子と外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S / cm}$ 以上であり、
電池素子に含まれる活物質層のうち、中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層の平均厚み T_2 との比率（ $(T_2 / T_1) \times 100$ ）が、5%以上であるか、または中間層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である電池である。

上記構成の電池では、拡散現象による外装材から電池素子への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0011] 第1から第4の発明において、充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S / cm}$ 以上であることが好ましい。

[0012] 第1から第4の発明において、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を

さらに抑制するためには、比率 $(T_2/T_1) \times 100$ が 10% 以上であることが好ましい。

[0013] 第 1 から第 4 の発明において、充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層の平均厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、中間層は、保護層の機能を有していることが好ましい。かかる構成によれば、外装材側から電池素子への異物の混入を抑制することができる。

[0014] 第 1 から第 4 の発明において、外装材は、セラミックスを含むことが好ましい。外装材がセラミックスを含むことにより、外装材表面での副反応を抑え、充放電容量を維持、向上させることができる。これは次のような理由によるものと考えられる。外装材が電解質単体（セラミックスを含まない。）で構成されるセルを充放電させると、外装材の表面で何らかの副反応が起こり、変色するとともに、充放電時にロスが発生していることが分かっている。セラミックスを含むと、外装材の表面での変色がなくなり、充放電時のロスも消失、軽減された。すなわち、充放電容量が維持、向上された。

[0015] 第 1 から第 4 の発明において、本発明に係る電池は、電池素子および外装材の少なくとも一部を覆う最外装材をさらに備えていてもよい。最外装材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、酸化珪素および窒化珪素から選ばれた少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

[0016] 第 1 から第 4 の発明において、電池素子は、第 1 の電極層と第 2 の電極層と固体電解質層とを備え、第 1 の電極層と第 2 の電極層とが固体電解質層を間に挟むようにして積層されていることが好ましい。

なお、電池素子の積層方向（厚み方向）の両端には同極の電極層が位置していてもよいし、異なる極の電極層が設けられていてもよい。

[0017] 第 1 から第 4 の発明において、電池素子は、複数の第 1 の電極層と複数の第 2 の電極層と複数の固体電解質層とを備え、第 1 の電極層および第 2 の電極層が、固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、

電池素子の積層方向の両端には第 2 の電極層が設けられ、

第2の電極層は、活物質層により構成されており、

両端以外に設けられた第2の電極層の平均厚み t_1 と、両端に設けられた第2の電極層の平均厚み t_2 とは、 $t_1 \times (1/3) \leq t_2 \leq t_1 \times (2/3)$ の関係を満たすことが好ましい。

[0018] 第1から第4の発明において、電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、第1の電極層および第2の電極層が、固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、

電池素子の積層方向の両端には第1の電極層が設けられ、

両端に設けられた第1の電極層は、集電層と、活物質層とを備えることが好ましい。

上記各構成によれば、電池素子の積層方向の両端に設けられた第2の電極層（または第1の電極層）と、この電極層に対向して設けられた第1の電極層（または第2の電極層）との間において、充電中にリチウム析出または不可逆なりチウムの不足を抑制することができる。したがって、初期容量または充放電効率を向上することができる。

[0019] 第1から第4の発明において、電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、第1の電極層および第2の電極層が、固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、

電池素子の積層方向の一端には第1の電極層が設けられ、かつ電池素子の積層方向の他端には第2の電極層が設けられており、

一端に設けられた第1の電極層は、集電層と、活物質層とを備え、

他端に設けられた第2の電極層は、活物質層により構成されており、

他端以外に設けられた第2の電極層の平均厚み t_1 と、他端に設けられた第2の電極層の平均厚み t_2 とは、 $t_1 \times (1/3) \leq t_2 \leq t_1 \times (2/3)$ の関係を満たすことが好ましい。

[0020] 第1から第4の発明において、電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、第1の電極層および第2の電極層が、固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、

電池素子の積層方向の一端には第1の電極層が設けられ、かつ電池素子の積層方向の他端には第2の電極層が設けられており、

一端に設けられた第1の電極層は、第1の集電層と、第1の活物質層とを備え、

他端に設けられた第2の電極層は、第2の集電層と、第2の活物質層とを備えることが好ましい。

上記各構成によれば、電池素子の積層方向の一端に設けられた第1の電極層と、この第1の電極層に対向して設けられた第2の電極層との間において、充電中にリチウム析出または不可逆なリチウムの不足を抑制することができる。また、電池素子の積層方向の他端に設けられた第2の電極層と、この第2の電極層に対向して設けられた第1の電極層との間においても同様である。したがって、初期容量および充放電効率を向上することができる。

[0021] 上記各構成において、第2の電極層は、集電層を特に必要としないが、活物質層が集電層の機能を兼ねていてもよい。また、電池素子の両端または一端に設けられた電極層が集電層を備える場合、活物質層は、集電層の両主面のうち他の極性の電極層に対向する主面に設けられていることが好ましい。なお、上記各構成において、「両端」、「一端」という表現は、必ずしも電池素子の積層方向の最端部を意味するものではなく、電極層の外側に、後述する外装材、最外装材などの他の部材が設けられていてもよい。

[0022] 第1から第4の発明において、第1の電極層は正極層であり、第2の電極層は負極層であってもよいし、第1の電極層は負極層であり、第2の電極層は正極層であってもよいが、典型的な電池構成としては、第1の電極層は正極層であり、第2の電極層は負極層である。

[0023] 第1から第4の発明において、固体電解質は、リチウム(Li)、ケイ素(Si)およびホウ素(B)を含有する酸化物ガラスを含むことが好ましい。

上記元素を含む酸化物ガラスでは、低いガラス転移温度(例えば550℃以下、好ましくは500℃以下)が得られる。したがって、低い温度で酸化

物ガラスを焼結させることができるので、電池の作製に使用可能な材料の選択幅を広げることができる。

[0024] 第1から第4の発明において、酸化物ガラスのガラス転移温度は、550℃以下であることが好ましい。

ガラス転移温度が550℃以下であると、電池材料として炭素材料を用いることができる。例えば負極活物質として炭素材料を用いることができる。よって、電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、活物質層が導電助剤を含む場合、その導電助剤として炭素材料を用いることができる。よって、活物質層に良好な電子伝導パスを形成し、活物質層の電気伝導度を向上させることができる。

[0025] 第5の発明に係る回路基板には、第1から第4の発明のいずれかに係る電池が実装されている。第5の発明に係る回路基板には、充放電制御部がさらに実装されていてもよい。

[0026] 第6の発明に係る電子機器は、第1から第4の発明のいずれかに係る電池または第5の発明に係る回路基板を備え、電池から電力の供給を受ける。

[0027] 第7の発明に係る電動車両は、
第1から第4の発明のいずれかに係る電池と、
電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と
を備える。

第7の発明に係る電動車両は、電池に関する情報に基づいて、車両制御に関する情報処理を行う制御装置をさらに備えるようにしてもよい。

[0028] 第8の発明は、
第1の電極層および第2の電極層が固体電解質層を間に挟むようにして積層された構造を有する電池の製造方法であって、

第1の塗布層を n 層（但し、 n は1以上の整数である。）形成することにより、電池の積層方向の一端または両端に設けられる第1の電極層前駆体を作製する工程と、

第2の塗布層を $2n$ 層形成することにより、電池の積層方向の両端以外に

設けられる第1の電極層前駆体を作製する工程と
を備える電池の製造方法である。

上記電池の製造方法によれば、電池の積層方向の一端または両端に設けられる第1の電極層と、電池の積層方向の両端以外に設けられる第1の電極層との厚みの違いを、第1の塗布層と第2の塗布層との層数の違い、すなわち塗料の塗布回数の違いにより設定することができる。

[0029] 第8の発明において、第1の電極層は、集電層を兼ねる活物質層により構成されていることが好ましい。この場合、第1の電極層は、負極層であることが好ましい。また、第1の電極層が集電層を兼ねる活物質層であることで、電池の製造方法を簡略化することができる。

[0030] 第8の発明において、第1の塗布層の1層当たりの厚みと、第2の塗布層の1層当たりの厚みが、同一またはほぼ同一であることが好ましい。これにより、第1の電極層作製の塗料の塗布回数を変えるのみで、電池の電極層前駆体の厚みを容易に調整することができる。例えば、電池の積層方向の一端または両端に設けられる第1の電極層前駆体（および乾燥後）の厚みは、両端以外に設けられる第1の電極層前駆体（および乾燥後）との厚みの半分またはほぼ半分にするのが好ましい。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本発明中に記載されたいずれかの効果またはそれらと異質な効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1Aは、本発明の第1の実施形態に係る電池の外観の一例を示す斜視図である。図1Bは、図1AのI B-I B線に沿った断面図である。

[図2]図2は、本発明の第1の実施形態に係る電池の構成の一例を示す分解斜視図である。

[図3]図3は、本発明の第2の実施形態に係る電池の構成の一例を示す断面図

である。

[図4]図4は、参考例1に係る電池の構成を示す断面図である。

[図5]図5は、本発明の第3の実施形態に係る電池の構成の一例を示す断面図である。

[図6]図6は、参考例2に係る電池の構成を示す断面図である。

[図7]図7は、変形例に係る電池の構成の一例を示す断面図である。

[図8]図8は、変形例に係る電池の構成の一例を示す断面図である。

[図9]図9は、実施例1に係る電池の構成を示す断面図である。

[図10]図10は、実施例2に係る電池の構成を示す断面図である。

[図11]図11は、実施例8に係る電池の構成を示す断面図である。

[図12]図12は、応用例としてのプリント回路基板の構成の一例を示す概略図である。

[図13]図13は、応用例としてのリストバンド型電子機器の外観の一例を示す斜視図である。

[図14]図14は、応用例としてのリストバンド型電子機器の構成の一例を示すブロック図である。

[図15]図15は、応用例としてのハイブリッド車両の構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の実施形態、実施例および応用例について以下の順序で説明する。

なお、以下の実施形態、実施例および応用例の全図においては、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

1 第1の実施形態

1. 1 電池の構成
1. 2 電池の動作
1. 3 電池の製造方法
1. 4 効果

2 第2の実施形態

- 2. 1 電池の構成
- 2. 2 電池の製造方法
- 2. 3 効果
- 3 第3の実施形態
 - 3. 1 電池の構成
 - 3. 2 電池の製造方法
 - 3. 3 効果
- 4 変形例
- 5 実施例
 - 5. 1 中間層について検討した実施例、比較例
 - 5. 2 電池素子の両端に位置する電極の平均厚みについて検討した実施例
- 6 応用例
 - 6. 1 応用例としてのプリント回路基板
 - 6. 2 応用例としてのリストバンド型電子機器
 - 6. 3 応用例としてのハイブリッド車両

[0034] <1 第1の実施形態>

[1. 1 電池の構成]

本発明の第1の実施形態に係る電池は、いわゆるバルク型電池であり、図1A、図1Bに示すように、矩形板状を有する外装電池素子11と、外装電池素子11の第1の端面11SAに設けられた正極端子12と、第1の端面11SAに対向する外装電池素子11の第2の端面11SBに設けられた負極端子13とを備える。

[0035] この電池は、電極反応物質であるLiの授受により電池容量が繰り返して得られる全固体二次電池、具体的には例えば、リチウムイオンの吸蔵放出により負極の容量が得られる全固体リチウムイオン二次電池、またはリチウム金属の析出溶解により負極の容量が得られる全固体リチウム金属二次電池である。

[0036] (外装電池素子)

外装電池素子 11 は、図 1 B、図 2 に示すように、矩形板状の電池素子 (電池本体) 20 と、電池素子 20 の第 1、第 2 の主面をそれぞれ覆う外装材 14 A、14 B と、電池素子 20 の側面を覆う外装材 14 C、14 D と、電池素子 20 の第 1 の主面および外装材 14 A の間に設けられた中間層 15 A と、電池素子 20 の第 2 の主面および外装材 14 B の間に設けられた中間層 15 B とを備える。

[0037] (電池素子)

電池素子 20 は、正極層 21 と、負極層 22 と、正極層 21 および負極層 22 の間に設けられた固体電解質層 23 とを備える。正極層 21、負極層 22 および固体電解質層 23 はいずれも、矩形板状を有している。正極層 21 は、正極集電層 21 A と、正極集電層 21 A の両主面のうち、負極層 22 に対向する側の主面に設けられた正極活物質層 21 B とを備える。

[0038] (固体電解質層)

固体電解質層 23 は、酸化物系無機固体電解質を含む。固体電解質層 23 が酸化物系無機固体電解質を含むことで、大気 (水分) に対する固体電解質層 23 の安定性を向上することができる。酸化物系無機固体電解質は、Li 含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。ここで、ガラスとは、X線回折や電子線回折等においてハローが観測される等、結晶学的に非晶質であるものをいう。酸化物系無機固体電解質は、焼結していることが好ましい。固体電解質層 23 の強度およびリチウムイオン伝導度を向上することができるからである。

[0039] 固体電解質層 23 のリチウムイオン伝導度は、電池性能の向上の観点から、好ましくは 10^{-7} S/cm 以上、より好ましくは 10^{-6} S/cm 以上である。固体電解質層 23 のリチウムイオン伝導度は、交流インピーダンス法により、以下のようにして求められる。まず、イオンミリングや研磨等により、電池から固体電解質層 23 を取り出す。次に、取り出した固体電解質層 23 の両端部に Au (金) からなる電極を形成して測定サンプルを作製する。次

に、インピーダンス測定装置（東洋テクニカ製）を用いて、室温（25℃）にて測定サンプルの交流インピーダンス測定（周波数：10⁶Hz～10⁻¹Hz、電圧：100mV、1000mV）を行い、コルーコループロットを作成する。続いて、このコルーコループロットからリチウムイオン伝導度を求める。

[0040] リチウム含有酸化物ガラスのガラス転移温度は、好ましくは550℃以下、より好ましくは300℃以上550℃以下、さらにより好ましくは300℃以上500℃以下である。ガラス転移温度が550℃以下であると、焼結工程において炭素材料の焼失が抑制されるので、負極活物質として炭素材料を用いることが可能となる。したがって、電池のエネルギー密度をさらに向上することができる。

[0041] また、正極活物質層21Bが導電助剤を含む場合、その導電助剤として炭素材料を用いることができる。よって、正極活物質層21Bに良好な電子伝導パスを形成し、正極活物質層21Bの電気伝導度を向上することができる。負極層22が導電助剤を含む場合にも、その導電助剤として炭素材料を用いることができるので、負極層22の電気伝導度を向上することができる。

[0042] また、ガラス転移温度が550℃以下であると、焼結工程においてリチウム含有酸化物ガラスと電極活物質とが反応して、不働態（金属表面に腐食作用に抵抗する酸化被膜が生じた状態）等の副生成物が形成されることを抑制することができる。したがって、電池特性の低下を抑制することができる。また、ガラス転移温度が550℃以下という低温であると、電極活物質の種類の選択幅が広がるので、電池設計の自由度を向上することができる。

[0043] 一方、ガラス転移温度が300℃以上であると、焼結工程において、正極層前駆体、負極層前駆体および固体電解質層前駆体に含まれる、アクリル樹脂等の一般的なバインダを焼失させることができる。このような有機バインダを実質的に含まないことにより、正極層21、負極層22、固体電解質層23の少なくとも一つにおいて、リチウムイオン伝導度を向上させることができる。

- [0044] リチウム含有酸化物ガラスとしては、Ge、Si、BおよびPのうちの少なくとも1種と、Liと、O（酸素）とを含むものが好ましく、Si、B、LiおよびOを含むものがより好ましい。具体的には、酸化ゲルマニウム（ GeO_2 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）および酸化リン（ P_2O_5 ）のうちの少なくとも1種と、酸化リチウム（ Li_2O ）とを含むものが好ましく、 SiO_2 、 B_2O_3 および Li_2O を含むものがより好ましい。
- [0045] 上記組成を有するリチウム含有酸化物ガラスは、低いガラス転移温度（例えば 550°C 以下、好ましくは 500°C 以下）を有している。また、高い熱収縮率を有し、流動性にも富むため、正極層21と固体電解質層23の間、および負極層22と固体電解質層23の間に良好な界面を形成し、正極層21と固体電解質層23の間、および負極層22と固体電解質層23の間の界面抵抗を低減することができる。
- [0046] Li_2O の含有量は、リチウム含有酸化物ガラスのガラス転移温度を低下させる観点から、好ましくは $20\text{mol}\%$ 以上 $75\text{mol}\%$ 以下、より好ましくは $30\text{mol}\%$ 以上 $75\text{mol}\%$ 以下、さらにより好ましくは $40\text{mol}\%$ 以上 $75\text{mol}\%$ 以下、特に好ましくは $50\text{mol}\%$ 以上 $75\text{mol}\%$ 以下である。
- [0047] リチウム含有酸化物ガラスが GeO_2 を含む場合、この GeO_2 の含有量は、 $0\text{mol}\%$ より大きく $80\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスが SiO_2 を含む場合、この SiO_2 の含有量は、 $0\text{mol}\%$ より大きく $70\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスが B_2O_3 を含む場合、この B_2O_3 の含有量は、 $0\text{mol}\%$ より大きく $60\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスが P_2O_5 を含む場合、この P_2O_5 の含有量は、 $0\text{mol}\%$ より大きく $50\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。
- [0048] なお、上記各酸化物の含有量は、リチウム含有酸化物ガラス中における各酸化物の含有量であり、具体的には、上記の各酸化物の含有量の合計量（ mol ）に対する各酸化物の含有量（ mol ）の割合を百分率（ $\text{mol}\%$ ）で

示している。各酸化物の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）等を用いて測定することが可能である。

[0049] リチウム含有酸化物ガラスは、必要に応じて添加元素をさらに含んでもよい。添加元素は、例えば、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Se、Rb、S、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Au、La、NdおよびEuのうちの少なくとも1種である。リチウム含有酸化物ガラスが、これらの添加元素のうちの少なくとも1種を酸化物として含んでもよい。

[0050] （正極集電層）

正極集電層21Aは、導電性粒子粉末と無機バインダとを含む。導電粒子は、例えば、炭素粒子および金属粒子のうちの少なくとも1種を含む。炭素粒子としては、例えば、グラファイト（黒鉛）、炭素繊維、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブ等のうちの少なくとも1種を用いることができる。炭素繊維としては、例えば、気相成長炭素繊維（Vapor Growth Carbon Fiber：VGCF）等を用いることができる。カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラックおよびケッチェンブラック等のうちの少なくとも1種を用いることができる。カーボンナノチューブとしては、例えば、シングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）、ダブルウォールカーボンナノチューブ（DWCNT）等のマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）等を用いることができる。金属粒子としては、例えば、Ni粒子等を用いることができる。但し、導電性粒子は、上述のものに特に限定されるわけではない。

[0051] 無機バインダは、リチウム含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、焼結していることが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、固体電解質層23に含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、正極集電層21Aと固体電解質層23とに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの成分または組成は、同一であって

もよいし、異なってもよい。

[0052] 正極集電層 21A は、例えば、Al、Ni またはステンレス鋼等を含む金属層であってもよい。上記金属層の形状は、例えば、箔状、板状またはメッシュ状等である。

[0053] (正極活物質層)

正極活物質層 21B は、正極活物質と固体電解質とを含む。固体電解質が、バインダとしての機能を有していてもよい。正極活物質層 21B は、必要に応じて導電助剤をさらに含んでもよい。

[0054] 正極活物質は、例えば、電極反応物質であるリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極材料を含む。この正極材料は、高いエネルギー密度が得られる観点から、リチウム含有化合物等であることが好ましいが、これに限定されるものではない。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として含む複合酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）、およびリチウムと遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物（リチウム遷移金属リン酸化合物）等のうちの少なくとも 1 種である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn および Fe のいずれか 1 種または 2 類以上であることが好ましい。これにより、より高い電圧（例えば、4.2V 以上）が得られる。電池の電圧を高くすることができると、電池を高容量化することができる。

[0055] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $Li_xM_1O_2$ または $Li_yM_2O_4$ 等で表されるものである。より具体的には例えば、リチウム遷移金属複合酸化物は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiCrO_2$ または $LiMn_2O_4$ 等である。また、リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $Li_zM_3PO_4$ 等で表されるものである。より具体的には例えば、リチウム遷移金属リン酸化合物は、 $LiFePO_4$ または $LiCoPO_4$ 等である。但し、M1~M3 は 1 種または 2 類以上の遷移金属元素であり、x~z の値は任意である。

[0056] この他、正極活物質は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子等でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム

ムまたは二酸化マンガン等である。二硫化物は、例えば、二硫化チタンまたは硫化モリブデン等である。カルコゲン化合物は、例えば、セレン化ニオブ等である。導電性高分子は、例えば、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラスチレン、ポリアセチレンまたはポリアセン等である。

[0057] 正極活物質層 2 1 B に含まれる固体電解質は、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、固体電解質層 2 3 に含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、正極活物質層 2 1 B と固体電解質層 2 3 とに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの成分または組成は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0058] 導電助剤は、例えば、炭素材料、金属、金属酸化物および導電性高分子等のうちの少なくとも 1 種である。炭素材料としては、例えば、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラックおよびカーボンナノチューブ等のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブとしては、例えば、上述した正極集電層 2 1 A と同様の材料を用いることができる。金属としては、例えば、Ni 粉末等を用いることができる。金属酸化物としては、例えば、 SnO_2 等を用いることができる。導電性高分子としては、例えば、置換または無置換のポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびこれらから選ばれる 1 種または 2 種からなる（共）重合体等のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。なお、導電助剤は、導電性を有する材料であればよく、上述の例に限定されるものではない。

[0059] （負極層）

負極層 2 2 は、集電層レスの構成を有し、具体的には負極集電層を兼ねる負極活物質層により構成されている。本発明において、集電層レスの電極層は、活物質層に含まれるものと定義する。負極層 2 2 は、負極活物質と固体電解質とを含む。固体電解質が、バインダとしての機能を有していてもよい。負極層 2 2 は、必要に応じて導電助剤をさらに含んでもよい。

[0060] 負極活物質は、導電剤の機能も有している。具体的には、負極活物質は、電極反応物質であるリチウムイオンを吸蔵放出可能であり、かつ、電気伝導度を有することが好ましい。このような機能を有する負極活物質は、炭素材料を含むことが好ましい。炭素材料は、高いエネルギー密度および高い電気伝導度を得られる観点から、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラックおよび炭素繊維のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、これらの炭素材料のうちでもグラファイトを含むことが特に好ましい。負極層22が、導電助剤として金属系材料をさらに含んでいてもよい。なお、図示を省略するが、正極層21が正極活物質層21Bのみを備え、正極活物質層21Bが正極集電層21Aとして兼用されていてもよい。

[0061] 負極層22に含まれる固体電解質は、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、固体電解質層23に含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、負極層22と固体電解質層23とに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの成分または組成は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0062] 導電助剤としては、上述の正極活物質層21Bに含まれる導電助剤と同様のものを例示することができる。

[0063] (外装材)

外装材14A、14Bはそれぞれ、電池素子20の第1、第2の主面を覆っている。外装材14Cは、正極集電層21Aの第1の端面が外装電池素子11の第1の端面11SAから露出するように正極層21の側面を覆っている。外装材14Dは、負極層22の第2の端面が外装電池素子11の第2の端面11SBから露出するように負極層22の側面を覆っている。このように外装材14A~14Dで電池素子20の表面を覆うことで、電池素子20への水分透過を抑制することができる。したがって、電池の長期保存時における性能劣化を抑制することができる。

[0064] 外装材14A~14Dは、セラミックスを含む。外装材14A~14Dは

、粒子粉末をさらに含むことが好ましい。外装材14A～14Dが粒子粉末を含む場合には、外装材14A～14Dの焼成工程（焼成後冷却時等）において外装材14A～14Dの収縮を抑制し、電池素子20と外装材14A～14Dとの収縮率の違いを低減することができる。したがって、外装材14A～14Dの焼成工程において外装材14A～14Dが歪み割れてしまうことを抑制することができる。

[0065] セラミックスは、例えば、ガラス状態を有している。セラミックスは、例えば、B、Bi、Te、P、V、Sn、PbおよびSiのうちの少なくとも1種を含んでいる。より具体的には例えば、B、Bi、Te、P、V、Sn、PbおよびSiのうちの少なくとも1種を含む酸化物である。セラミックスは、例えば、正極活物質層21Bおよび負極層22に含まれる固体電解質とは異なる材料である。

[0066] 粒子は、金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物のうちの少なくとも1種を含む。ここで、金属には、半金属が含まれるものと定義する。より具体的には、粒子は、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム：アルミナ）、 SiO_2 （酸化ケイ素：石英）、 SiN （窒化ケイ素）、 AlN （窒化アルミニウム）および SiC （炭化ケイ素）のうちの少なくとも1種を含む。粒子粉末が1種の粒子を含んでいてもよいし、2種以上の粒子を含んでいてもよい。

[0067] なお、外装材14A～14Dは、無機バインダを含んでいてもよい。無機バインダとしては、リチウム含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、正極集電層21Aに含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、外装材14A～14Dと正極集電層21Aとに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの組成（材料の種類）または組成比は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0068] 外装材14A～14Dの水分透過率は、電池の長期保存時における性能劣化を抑制する観点から、好ましくは $1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $0.75\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、さらにより好ましくは $0.5\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。

- [0069] 上記の外装材 14 A～14 D の水分透過率は以下のようにして求められる。まず、イオンミリングや研磨等により、電池から外装材 14 A～14 D の一部を矩形の板状の小片として取り出す。次に、外装材 14 A～14 D の水蒸気透過率（23℃、90%RH）を JIS K7129-C（ISO 15106-4）に準拠して測定する。
- [0070] 外装材 14 A～14 D のリチウムイオン伝導度は、電池の自己放電を抑制する観点から、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。外装材 14 A～14 D のリチウムイオン伝導度は、イオンミリングや研磨等により、電池から外装材 14 A～14 D の一部を矩形の板状の小片として取り出し、これを用いて測定サンプルを作製すること以外は、上述の固体電解質層 23 のリチウムイオン伝導度の測定方法と同様にして求められる。
- [0071] 外装材 14 A～14 D の電気伝導度（電子伝導度）は、電池の自己放電を抑制する観点から、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。上記の外装材 14 A～14 D の電気伝導度は以下のようにして求められる。まず、上記のリチウムイオン伝導度の測定方法と同様にして、サンプルを作製する。次に、作製したサンプルを用いて、2端子法により室温（25℃）で電気伝導度を求める。
- [0072] 外装材 14 A～14 D の平均厚みは、電池のエネルギー密度を向上する観点から、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下である。上記の外装材 14 A～14 D の平均厚みは以下のようにして求められる。まず、FIB（Focused Ion Beam）等により外装材 14 A～14 D の断面を作製し、断面SEM（Scanning Electron Microscope）像を撮影する。次に、この断面SEM像から、10点のポイントを無作為に選び出して、それぞれのポイントで外装材 14 A～14 D の厚みを測定し、これらの測定値を単純に平均（算術平均）して外装材 14 A～14 D の平均厚みを求める。
- [0073] （最外装材）
- 第1の実施形態に係る電池は、さらに最外装材（図示せず）を有している

もよい。最外装材は、正極層 2 1 と、負極層 2 2 と、固体電解質層 2 3 とを含む電池素子（積層構造体） 2 0、および、電池素子 2 0 の表面を覆う外装材 1 4 A ~ 1 4 D の少なくとも一部を覆っている。最外装材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、酸化珪素および窒化珪素から選ばれた少なくとも 1 種を含有するのが好ましい。なお、最外装材は多層になっていてもよい。例えば、電池の外側から内側に向かって、エポキシ樹脂層、酸化珪素膜（S i O N）、ポリイミドシリコン（P I S）樹脂層の三層構造を採用することができる。特に窒化珪素の成分を含むことで、水分や異物のパッシベーション効果をより高めることができる。

[0074] 最外装材の水分透過率は、電池の長期保存時における性能劣化をさらに抑制する観点から、好ましくは $1 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{d a y}$ 以下、より好ましくは $0.75 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{d a y}$ 以下、さらにより好ましくは $0.5 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{d a y}$ 以下である。

[0075] 最外装材の水分透過率は以下のようにして求められる。まず、イオンミリングや研磨等により、電池から最外装材の一部を矩形の板状の小片として取り出す。次に、最外装材の水蒸気透過率（ 23°C 、 $90\% \text{RH}$ ）を JIS K7129-C（ISO 15106-4）に準拠して測定する。

[0076] （正極、負極端子）

正極、負極端子 1 2、1 3 は、例えば、導電性粒子粉末を含む。導電性粒子は焼結されていてもよい。正極、負極端子 1 2、1 3 は、必要に応じて、無機バインダとしてガラスをさらに含んでいてもよい。ガラスは焼結されていてもよい。

[0077] 導電性粒子の形状としては、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）または不定形状等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、上記形状の粒子を 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0078] 導電性粒子は、金属粒子、金属酸化物粒子または炭素粒子である。ここで、金属には、半金属が含まれるものと定義する。金属粒子としては、例えば

、Ag、Pt、Au、Ni、Cu、Pd、AlおよびFeのうちの少なくとも1種を含むものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0079] 金属酸化物粒子としては、例えば、インジウム錫酸化物（ITO）、酸化亜鉛、酸化インジウム、アンチモン添加酸化錫、フッ素添加酸化錫、アルミニウム添加酸化亜鉛、ガリウム添加酸化亜鉛、シリコン添加酸化亜鉛、酸化亜鉛－酸化錫系、酸化インジウム－酸化錫系または酸化亜鉛－酸化インジウム－酸化マグネシウム系等を含むものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0080] 炭素粒子としては、例えば、カーボンブラック、ポラスカーボン、炭素繊維、フラーレン、グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイルまたはナノホーン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0081] ガラスは、例えば、酸化物ガラスを含む。酸化物ガラスは、固体電解質層23に含まれる酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、正極、負極端子12、13と正極集電層21Aに含まれる酸化物ガラスの成分または組成は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0082] (中間層)

中間層15A、15Bは、固体電解質を含む。固体電解質は、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスを含むことが好ましい。リチウム含有酸化物ガラスは、固体電解質層23に含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、中間層15A、15Bと固体電解質層23とに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの成分または組成は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0083] 中間層15A、15Bの厚みは、ほぼ均一であることが好ましい。ここで、“ほぼ均一”とは、中間層15A、15Bの表面の最大高さ $Wz1$ と最小高さ $Wz2$ の差 $\Delta Wz (=Wz1 - Wz2)$ が $5\mu m$ 以下であることをいう。

[0084] 中間層15Aと、電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15A

に最も近い正極活物質層 21 B とが以下の特性 (A1)、(A2) および (A3) を満たしている。これにより、拡散現象による外装材 14 A から正極活物質層 21 B への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(A1) 中間層 15 A のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。

(A2) 中間層 15 A の平均厚み T_{A2} が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上である。

(A3) 電池素子 20 に含まれる活物質層のうち、中間層 15 A に最も近い正極活物質層 21 B の平均厚み T_{A1} と、中間層 15 A の平均厚み T_{A2} との比率 $R_A (= (T_{A2}/T_{A1}) \times 100)$ が、5% 以上である。

[0085] 中間層 15 B と、電池素子 20 に含まれる活物質層のうち、中間層 15 B に最も近い負極活物質層である負極層 22 とが以下の特性 (B1)、(B2) および (B3) を満たしている。これにより、拡散現象による外装材 14 B から負極層 22 への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(B1) 中間層 15 B のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。

(B2) 中間層 15 B の平均厚み T_{B2} が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上である。

(B3) 電池素子 20 に含まれる活物質層のうち、中間層 15 B に最も近い負極活物質層である負極層 22 の平均厚み T_{B1} と、中間層 15 B の平均厚み T_{B2} との比率 $R_B (= (T_{B2}/T_{B1}) \times 100)$ が、5% 以上である。

[0086] 充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層 15 A、15 B のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

[0087] 充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層 15 A、15 B それぞれの平均厚み T_{A2} 、 T_{B2} が、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $1.3 \mu\text{m}$ 以上である。電池のエネルギー密度の低下を抑制するために、中間層 15 A、15

Bそれぞれの平均厚みの上限値は、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下である。

[0088] 充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、比率 R_A 、 R_B が、好ましくは6%以上、より好ましくは10%以上、さらにより好ましくは13%以上である。電池のエネルギー密度の低下を抑制するためには、比率 R_A 、 R_B が、好ましくは200%以下、より好ましくは150%以下、さらにより好ましくは100%以下である。

[0089] なお、中間層15A、15Bのリチウムイオン伝導度は、同一であってもよいし、異なってもよい。平均厚み T_{A_2} 、 T_{B_2} は、同一であってもよいし、異なってもよい。比率 R_A 、 R_B は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0090] ここで、中間層15Aの平均厚み T_{A_2} は以下のようにして求められる。まず、FIB (Focused Ion Beam) 等により中間層15Aの断面を作製し、断面SEM (Scanning Electron Microscope) 像を撮影する。次に、この断面SEM像から、10点のポイントを無作為に選び出して、それぞれのポイントで中間層15Aの厚みを測定し、これらの測定値を単純に平均(算術平均)して中間層15Aの平均厚みを求める。

[0091] 中間層15Bの平均厚み T_{B_2} 、正極層21の平均厚み T_{A_1} および負極層22の平均厚み T_{B_1} は、中間層15Aの平均厚み T_{A_2} と同様の手順で求められる。

[0092] 中間層15A、15Bのリチウムイオン伝導度は、イオンミリングや研磨等により、電池から中間層15A、15Bを取り出すこと以外は、上述の固体電解質層23のリチウムイオン伝導度の測定方法と同様にして求められる。

[0093] (各層のガラス転移温度等)

正極集電層21A、正極活物質層21B、負極層22および固体電解質層23に含まれる酸化物ガラスのガラス転移温度は、同一温度またはほぼ同一温度であることが好ましい。この場合、これらの各層に含まれる酸化物ガラ

スを同一温度またはほぼ同一温度で焼結可能となるので、これらの各層に含まれる酸化物ガラスを同時またはほぼ同時に焼結することができる。したがって、電池の作製工程を簡略化することができる。

[0094] 正極集電層 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電層 2 2 A および負極層 2 2 は、電気伝導度およびリチウム伝導度の向上の観点から、実質的に有機バイндаを含有しないことが好ましい。また、固体電解質層 2 3 は、リチウム伝導度の向上の観点から、実質的に有機バイндаを含有しないことが好ましい。

[0095] 正極集電層 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電層 2 2 A および負極層 2 2 は、電気伝導度およびリチウム伝導度の向上の観点から、実質的に有機バイндаの炭化物を含有しないことが好ましい。また、固体電解質層 2 3 は、リチウム伝導度の向上の観点から、実質的に有機バイндаの炭化物を含有しないことが好ましい。なお、有機バイндаの炭化物は、例えば、電池の製造工程において有機バイндаを燃焼（脱脂）させた際に発生する虞がある。

[0096] [1. 2 電池の動作]

この電池では、充電時において、例えば、正極層 2 1 から放出されたリチウムイオンが固体電解質層 2 3 を介して負極層 2 2 に取り込まれる。一方、放電時において、例えば、負極層 2 2 から放出されたリチウムイオンが固体電解質層 2 3 を介して正極層 2 1 に取り込まれる。

[0097] [1. 3 電池の製造方法]

以下、本発明の第 1 の実施形態に係る電池の製造方法の一例について説明する。

[0098] (固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスと、有機バイндаとを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、固体電解質層作製用ペーストを作製する。

[0099] 有機バイндаとしては、例えば、アクリル樹脂等の高分子バイндаを用いることができる。溶媒としては、合剤粉末を分散できるものであれば特に限

定されないが、固体電解質層作製用ペーストに含まれるリチウム含有酸化物ガラスのガラス転移温度よりも低い温度領域で焼失するものが好ましい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール等の炭素数が4以下の低級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール（1, 3-プロパンジオール）、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族グリコール、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエチルアミン等のアミン類、テルピネオール等の脂環族アルコール、酢酸ブチル等を単独または2種以上混合して用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。分散方法としては、例えば、攪拌処理、超音波分散処理、ビーズ分散処理、混錬処理、ホモジナイザー処理等が挙げられる。以下に説明する各ペーストの作製工程において用いられる有機バインダおよび溶媒としては、固体電解質層作製用ペーストと同様の材料を例示することができる。

[0100] 次に、支持基材の表面に電解質ペーストを均一に塗布することにより、ペースト層を形成する。支持基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の高分子樹脂フィルムを用いることができる。ここで、塗布には、印刷が含まれるものと定義する。塗布方法としては、例えば、ダイコート法、マイクログラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ダイレクトグラビアコート法、リバーロールコート法、コンマコート法、ナイフコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ディップ法、スピニングコート法、凸版印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、凹版印刷法、ゴム版印刷法またはスクリーン印刷法等を用いることができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

[0101] 後工程にて固体電解質層作製用グリーンシートを支持基材の表面から剥がしやすくするために、支持基材の表面に剥離処理を予め施しておくことが好ましい。剥離処理としては、例えば、剥離性を付与する組成物を支持基材の

表面に予め塗布または印刷する方法が挙げられる。剥離性を付与する組成物としては、例えば、バインダを主成分とし、ワックスまたはフッ素等が添加された塗料、またはシリコン樹脂等が挙げられる。

[0102] 次に、ペースト層を乾燥することにより、支持基材上に固体電解質層前駆体としての固体電解質層作製用グリーンシートを作製する。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、熱風等による送風乾燥、赤外線または遠赤外線等による加熱乾燥、真空乾燥等が挙げられる。これらの乾燥方法を単独で用いてもよいし、2以上組み合わせて用いてもよい。

[0103] (正極活物質層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、正極活物質と、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスと、有機バインダと、必要に応じて導電助剤とを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、正極活物質層作製用ペーストを作製する。

[0104] 次に、正極活物質層作製用ペーストを用いる以外のことは上述の“固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程”と同様にして、支持基材上に正極活物質層前駆体としての正極活物質層作製用グリーンシートを作製する。

[0105] (負極層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、負極活物質と、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスと、有機バインダと、必要に応じて導電助剤とを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、負極層作製用ペーストを作製する。

[0106] 次に、負極層作製用ペーストを用いる以外のことは上述の“固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程”と同様にして、支持基材上に負極層前駆体としての負極層作製用グリーンシートを作製する。

[0107] (正極集電層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、導電性粒子粉末と、無機バインダとしてリチウム含有酸化物ガラスと、有機バインダとを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、正極集電層作製用ペーストを得る。

[0108] 次に、正極集電層作製用ペーストを用いる以外のことは上述の“固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程”と同様にして、支持基材上に正極集電層前駆体としての正極集電層作製用グリーンシートを作製する。

[0109] (外装材作製用グリーンシートの作製工程)

まず、セラミックス粉末と、有機バインダと、必要に応じて粒子粉末とを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、外装材作製用ペーストを作製する。

[0110] 次に、外装材作製用ペーストを用いる以外のことは上述の“固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程”と同様にして、支持基材上に外装材前駆体としての外装材作製用グリーンシートを作製する。

[0111] (中間層形成用グリーンシートの作製工程)

まず、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラスと、有機バインダとを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、中間層作製用ペーストを作製する。

[0112] 次に、中間層作製用ペーストを用いる以外のことは上述の“固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程”と同様にして、支持基材上に中間層前駆体としての中間層作製用グリーンシートを作製する。

[0113] (導電性ペーストの作製工程)

導電性粒子粉末と、有機バインダと、必要に応じて無機バインダとして酸化物ガラスとを混合して、合剤粉末を調製したのち、この合剤粉末を溶媒に分散させて、正極端子、負極端子作製の導電性ペーストを作製する。

[0114] (電池素子の作製工程)

図1A、図1B、図2に示す構成を有する外装電池素子11を次のようにして作製する。まず、上述のようにして得られた各グリーンシートをそれぞれ支持基材と共に切断する。これにより、矩形状を有する1枚の正極活物質層作製用グリーンシート、1枚の正極集電層作製用グリーンシート、1枚の負極層作製用グリーンシート、1枚の固体電解質層作製用グリーンシート、2枚の外装材作製用グリーンシートおよび2枚の中間層作製用グリーンシートと

、口の字状を有する1枚の外装材作製用グリーンシートと、コの字状を有する1枚の外装材作製用グリーンシートとを得る。次に、各グリーンシートをそれぞれ支持基材から剥離したのち、図2に示す外装電池素子11の構成に対応するように、前駆体としての各グリーンシートを積層することにより、外装電池素子前駆体としての積層体を形成する。

[0115] 次に、積層体を構成する各グリーンシートを圧着する。圧着の方法としては、例えば、CIP (Cold Isostatic Press)、ホットプレス法または温間等方圧プレス (Warm Isostatic Press : WIP) 法等が挙げられる。続いて、積層体を加熱することにより、積層体を構成する各グリーンシートに含まれるバインダを燃焼 (脱脂) させる。その後、積層体を焼成することにより、積層体を構成する各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスを加熱焼結させる。これにより、外装電池素子11が得られる。

[0116] 積層体を構成する各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスは、同一またはほぼ同一のガラス転移温度を有していることが好ましい。この場合、積層体を構成する各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスを同一温度またはほぼ同一温度で焼結可能となるので、積層体を構成する各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスを同時またはほぼ同時に焼結することができる。したがって、電池の作製工程を簡略化することができる。

[0117] (端子の作製工程)

まず、外装電池素子11の第1、第2の端面11SA、11SBにそれぞれ導電性ペーストをディップする。その後、外装電池素子11を焼成することにより、導電性ペーストに含まれる導電性粒子を焼結させる。以上により、目的とする電池が得られる。

[0118] [1.4 効果]

上述の第1の実施形態に係る電池は、電池素子20の第1の主面と外装材14Aとの間に設けられ、固体電解質を含む中間層15Aを備える。そして、(A1) 中間層15Aのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、(A2) 中間層15Aの平均厚み T_{A1} が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、

(A3) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Aに最も近い正極活物質層21Bの平均厚み T_{A1} と、中間層15Aの平均厚み T_{A2} との比率 $R_A (= (T_{A2}/T_{A1}) \times 100)$ が、5%以上である。これにより、拡散現象による外装材14Aから正極活物質層21Bへの異物の混入を抑制することができる。

- [0119] また、第1の実施形態に係る電池は、電池素子20の第2の主面と外装材14Bとの間に設けられ、固体電解質を含む中間層15Bを備える。そして、(B1) 中間層15Bのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 以上であり、(B2) 中間層15Bの平均厚み T_{B1} が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、(B3) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Aに最も近い活物質層である負極層22の平均厚み T_{B1} と、中間層15Aの平均厚み T_{B2} との比率 $R_B (= (T_{B2}/T_{B1}) \times 100)$ が、5%以上である。これにより、拡散現象による外装材14Bから負極層22への異物の混入を抑制することができる。

- [0120] 上述のように、第1の実施形態に係る電池では、外装材14Aから正極活物質層21Bへの異物の混入、および外装材14Bから負極層22への異物の混入を抑制することができるため、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

- [0121] 外装材を備える一般的な電池（例えば先行技術文献1に記載された電池）では、特に電池を作製する際の焼結工程において、充放電効率が低下し、かつ内部抵抗が増加する虞がある。但し、焼結工程のみならず、電池の使用環境や使用期間等によっても、充放電効率が低下し、かつ内部抵抗が増加する虞はある。

- [0122] <2 第2の実施形態>

[2.1 電池の構成]

本発明の第2の実施形態に係る電池は、図3に示すように、矩形板状の電池素子20は、複数の正極層21と、複数の負極層22と、複数の固体電解質層23とを備え、正極層21および負極層22が、固体電解質層23を間

に挟むようにして積層された構成を有している。

[0123] 電池素子 20 の積層方向の両端には正極層 21 が設けられている。電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 は、正極集電層 21 A と、正極集電層 21 A の両主面のうち負極層 22 に対向する一方の主面に設けられた正極活物質層 21 B とを備える。すなわち、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 は、正極集電層 21 A の一方の主面にのみ正極活物質層 21 B を備える構成を有している。電池素子 20 の積層方向の両端以外に設けられた正極層 21 は、正極集電層 21 A と、正極集電層 21 A の両主面に設けられた正極活物質層 21 B とを備える。

[0124] [2. 2 電池の製造方法]

本発明の第 2 の実施形態に係る電池の製造方法は、図 3 に示す外装電池素子 11 の構成に対応するように、各グリーンシートを積層し、外装電池素子前駆体としての積層体を形成すること以外は、第 1 の実施形態に係る電池の製造方法と同様である。

[0125] [2. 3 効果]

上述の第 2 の実施形態に係る電池の作用効果の理解を容易にするために、まず、参考例 1 に係る電池の問題点について説明する。参考例 1 に係る電池は、図 4 に示すように、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 が、正極集電層 21 A の両主面に正極活物質層 21 B を備える構成を有している。

[0126] 上記構成を有する参考例 1 に係る電池では、充電時に、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 と、この正極層 21 に対向する負極層 22 との間で以下のような反応が起こる虞がある。すなわち、正極集電層 21 A の両主面のうち負極層 22 に対向しない主面（すなわち中間層 15 A、15 B に対向する主面）に設けられた正極活物質層 21 B から、負極層 22 に Li イオンが供給され、Li イオンが負極層 22 の表面に析出する虞がある。したがって、初期容量および充放電効率が低下する虞がある。

[0127] 一方、上述の第 2 の実施形態に係る電池では、図 3 に示すように、電池素

子20の積層方向の両端に設けられた正極層21は、正極集電層21Aの両主面のうち負極層22に対向する一方の主面にのみ正極活物質層21Bを備える構成を有している。このため、Liイオンが負極層22の表面に析出することを抑制することができる。したがって、初期容量および充放電効率の低下を抑制することができる。

[0128] また、電池素子20の積層方向の両端の正極層21が、正極集電層21Aの両主面のうち負極層22に対向する一方の主面にのみ正極活物質層21Bを備えることで、電池反応に不要な正極活物質層21Bを省くことができる。したがって、体積エネルギー密度を向上することができる。

[0129] また、上述のように電池反応に不要な正極活物質層21Bを省くことができることで、電池の製造工程においてペーストの印刷回数を減らすことができる。また、1個当たりの電池に必要な材料コストを低減することもできる。

[0130] <3 第3の実施形態>

[3.1 電池の構成]

本発明の第3の実施形態に係る電池は、図5に示すように、電池素子20の積層方向の両端には負極層22が設けられている点において、第2の実施形態に係る電池とは異なっている。電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22の平均厚み t_{a1} と、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22の平均厚み t_{a2} とは、 $t_{a1} \times (1/3) \leq t_{a2} \leq t_{a1} \times (2/3)$ 、好ましくは約 $t_{a1} \times (1/2)$ の関係を満たす。

[0131] t_{a2} が $t_{a2} < t_{a1} \times (1/3)$ であると、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22が薄すぎるため、充電時にLiイオンがこれらの負極層22の表面に析出し、初期容量および充放電効率の低下を抑制できなくなる虞がある。一方、 t_{a2} が $t_{a1} \times (2/3) < t_{a2}$ であると、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22が厚すぎるため、充電時に、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22には、これらの負極層22それぞれに対向する正極層21から見て非常に奥までLiイオンが入り

込んでしまう。そして、非常に奥まで入り込んだ Li イオンが、放電時にこれらの負極層22から抜け出せなくなり、不可逆な Li イオンのロスが発生する虞がある。したがって、初期容量および充放電効率の低下を抑制できなくなる虞がある。

[0132] 電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22の平均厚み t_{a1} と、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22の平均厚み t_{a2} とは、上述の第1の実施形態における中間層15Aの平均厚み T_{A2} と同様の手順で求められる。

[0133] [3.2 電池の製造方法]

本発明の第3の実施形態に係る電池の製造方法は、以下の工程を備える点において、第2の実施形態に係る電池製造方法と異なっている。

[0134] (第1の負極層作製用グリーンシートの作製工程)

第1の負極層作製用グリーンシートを以下のようにして作製する。なお、第1の負極層作製用グリーンシートは、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられる負極層22を形成するための第1の負極層前駆体である。まず、支持基材の表面に負極層作製用ペーストを均一に $2n$ 回塗布することにより、ペースト層(塗布層)を $2n$ 層積層する。なお、ペースト層の乾燥は、負極層作製用ペーストを1回塗布する毎に行われてもよいし、 $2n$ 回塗布した後に行われていてもよい。ここで、 n は1以上の整数である。また、 $2n$ は $2 \times n$ を意味するものとする。

[0135] (第2の負極層作製用グリーンシートの作製工程)

第2の負極層作製用グリーンシートを以下のようにして作製する。なお、第2の負極層作製用グリーンシートは、電池素子20の積層方向の両端に設けられる負極層22を形成するための第2の負極層前駆体である。まず、支持基材の表面に負極層作製用ペーストを均一に n 回塗布することにより、ペースト層(塗布層)を n 層積層する。なお、 n が2以上の整数である場合には、ペースト層の乾燥は、負極層作製用ペーストを1回塗布する毎に行われてもよいし、 n 回塗布した後に行われていてもよい。第1の負極層作製用グ

リーンシートの作製工程における1層当たりのペースト層の厚みと、第2の負極層作製用グリーンシートの作製工程における1層当たりのペースト層の厚みとは、同一またはほぼ同一であることが好ましい。

[0136] (電池素子の作製工程)

第1の電極層作製用グリーンシートを積層体の両端以外に配置すると共に、第2の電極層作製用グリーンシートを積層体の両側に配置するようにすること以外は、第2の実施形態における電池素子の作製工程と同様にして、電池素子前駆体としての積層体を作製する。

[0137] [3.3 効果]

上述の第3の実施形態に係る電池の作用効果の理解を容易にするために、まず、参考例2に係る電池の問題点について説明する。参考例2に係る電池は、図6に示すように、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22が、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22と同様の厚みを有している。

[0138] 上記構成を有する参考例2に係る電池では、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22は、Liイオンが両主面から供給されることを前提とした厚みになっている。このため、充電時に、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22には、これらの負極層22それぞれに対向する正極層21から見て非常に奥側までLiイオンが入り込んでしまう。このように非常に奥まで入り込んだLiイオンは放電時に負極層22、22から抜け出せなくなり、不可逆なLiイオンのロスが発生する虞がある。したがって、初期容量および充放電効率の低下を抑制できなくなる虞がある。

[0139] 一方、上述の第3の実施形態に係る電池では、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22の平均厚み t_1 と、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22の平均厚み t_2 とは、 $t_{a1} \times (1/3) \leq t_{a2} \leq t_{a1} \times (2/3)$ の関係を満たしている。このため、第3の実施形態に係る電池では、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22は、Liイオンが片面から供給されることを前提とする厚みになっている。このた

め、放電時にLiイオンが負極層22、22から抜け出されなくなることを抑制することができる。したがって、初期容量および充放電効率の低下を抑制することができる。

[0140] また、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22は、負極層作製用塗料を2n回塗布することで作製されるのに対して、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22は、負極層作製用塗料をn回塗布することで作製される。したがって、負極層作製用塗料の塗布回数を変えるのみで、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22と、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22とを作り分けることができる。具体的には、後者の厚みを前者の厚みの半分にすることができる。

[0141] また、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられた負極層22の平均厚み t_1 と、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22の平均厚み t_2 とは、 $t_{a1} \times (1/3) \leq t_{a2} \leq t_{a1} \times (2/3)$ の関係を満たしているので、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22が必要以上に厚くなることを抑制することができる。したがって、体積エネルギー密度を向上することができる。

[0142] また、電池素子20の積層方向の両端に設けられた負極層22は、負極層作製用塗料をn回塗布することで作製されるので、電池の製造工程においてペーストの印刷回数を減らすことができる。また、1個当たりの電池に必要な材料コストを低減することもできる。

[0143] <4 変形例>

以上、本発明の第1から第3の実施形態について具体的に説明したが、本発明は、上述の第1から第3の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0144] 上述の第1から第3の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値等はいくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値等を用いてもよい。また、化合物等の

化学式は代表的なものであって、同じ化合物の一般名称であれば、記載された価数等に限定されない。

[0145] 上述の第1から第3の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値等は、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0146] 上述の第1から第3の実施形態では、電池が全固体リチウムイオン二次電池または全固体リチウム金属二次電池である場合について説明したが、電池の種類はこれに限定されるものではなく、例えば、全固体リチウム硫黄電池（リチウム負極と硫黄正極を有する電池）等の正極または負極にリチウムを含有する電池に本発明の技術的思想は適用することができる。あるいは、全固体ナトリウムイオン二次電池、全固体カリウムイオン二次電池、全固体マグネシウムイオン二次電池または全固体カルシウムイオン二次電池等に対しても、本発明の技術的思想は適用可能である。その場合、正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層は、Liに代えて、それぞれNa、K、Mg、Ca等を含有する酸化物ガラスを含むことになる。また、電池は二次電池に限定されるものではなく一次電池であってもよい。また、電池素子20の構造は、特に限定されるものではなく、バイポーラ型の積層構造を有していてもよい。

[0147] 上述の第1から第3の実施形態では電池が矩形板状である場合について説明したが、電池の形状はこれに限定されるものではなく、円形板状、楕円形板状、矩形板状以外の多角形板状または不定形板状等であってもよい。また、シート状、アーチ状等の曲面板状、屈曲状、円柱状等の柱状またはブロック状等であってもよい。

上述の第1から第3の実施形態では電池が剛性を有する場合について説明したが、電池はフレキシブル電池であってもよい。

[0148] 上述の第1から第3の実施形態では、正極層21、負極層22および固体電解質層23が平板状を有している場合について説明したが、これらの層の形状はこれに限定されるものではなく、アーチ状等の曲面状、円筒状等の筒

状または螺旋状等であってもよい。

- [0149] 上述の第1から第3の実施形態では、正極活物質層21B、負極層22、固体電解質層23および中間層15A、15Bに含まれる酸化物系無機固体電解質が、酸化物ガラスを含む場合について説明したが、これらの層のうちの少なくとも1層に含まれる酸化物系無機固体電解質が、リチウムイオン伝導度の向上の観点から、酸化物結晶をさらに含んでもよい。酸化物結晶としては、上記の酸化物ガラスを結晶化したものであってもよいし、固体電解質として用いられる公知の酸化物結晶であってもよい。
- [0150] 上述の第1から第3の実施形態では、正極活物質層21B、負極層22、固体電解質層23および中間層15A、15Bが酸化物系無機固体電解質を含む場合について説明したが、これらの層のうちの少なくとも1層が酸化物系無機固体電解質に代えて硫化物系無機固体電解質を含むようにしてもよいし、酸化物系無機固体電解質に加えて硫化物系無機固体電解質をさらに含むようにしてもよい。この場合、硫化物系無機固体電解質は、硫化物ガラスおよび硫化物結晶のうちの少なくとも1種を含み、リチウムイオン伝導度の向上の観点からすると、硫化物結晶を含むことが好ましい。硫化物ガラスおよび硫化物結晶としては、公知のものを用いることができる。
- [0151] 上述の第1から第3の実施形態では、正極集電層21Aが、無機バインダとしてリチウム含有酸化物ガラスを含む場合について説明したが、無機バインダはこの例に限定されるものではなく、リチウム含有酸化物ガラス以外のガラスを用いてもよい。
- [0152] 上述の第1から第3の実施形態では、外装材14A~14Dがセラミックスとして酸化物を含む場合について説明したが、酸化物以外のセラミックスを含むようにしてもよい。また、外装材14A~14Dが、セラミックスに代えて高分子樹脂を含むようにしてもよいし、セラミックスと共に高分子樹脂を含むようにしてもよい。
- [0153] 上述の第1、第2の実施形態では、負極層22が負極集電層を兼ねる負極活物質層により構成されている場合について説明したが、負極層22が、図

7に示すように、負極集電層22Aと、負極集電層22Aの両主面に設けられた負極活物質層22Bとを備えるようにしてもよい。この場合、負極集電層22Aおよび負極活物質層22Bとしては、例えば、以下の構成を有するものを用いることができる。

- [0154] 負極集電層22Aは、正極集電層21Aと同様の構成を有する。
- [0155] 負極活物質層22Bは、負極活物質と固体電解質とを含む。固体電解質が、バインダとしての機能を有していてもよい。負極活物質層22Bは、必要に応じて導電助剤をさらに含んでいてもよい。
- [0156] 負極活物質は、例えば、電極反応物質であるリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を含む。この負極材料は、高いエネルギー密度が得られる観点から、炭素材料および金属系材料のうちの少なくとも1種を含むことが好ましいが、これらに限定されるものではない。
- [0157] 炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)または高配向性グラファイト(HOPG)等である。
- [0158] 金属系材料は、例えば、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素を構成元素として含む。より具体的には例えば、金属系材料は、Si、Sn、Al、In、Mg、B、Ga、Ge、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、PdまたはPt等の単体、合金または化合物のいずれか1種または2類以上を含む。但し、単体は、純度100%に限らず、微量の不純物を含んでいてもよい。合金または化合物としては、例えば、 SiB_4 、 $TiSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 $LiSiO$ 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ 、 Mg_2Sn 等が挙げられる。
- [0159] 金属系材料は、リチウム含有化合物またはリチウム金属(リチウムの単体)でもよい。リチウム含有化合物は、リチウムと遷移金属元素とを構成元素として含む複合酸化物(リチウム遷移金属複合酸化物)である。この複合酸化物としては、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等が挙げられる。
- [0160] 固体電解質は、酸化物系無機固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラス

を含む。リチウム含有酸化物ガラスは、固体電解質層 2 3 に含まれるリチウム含有酸化物ガラスと同様のものであることが好ましい。但し、負極活物質層 2 2 B と固体電解質層 2 3 とに含まれるリチウム含有酸化物ガラスの成分または組成は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0161] 導電助剤としては、上述の正極活物質層 2 1 B に含まれる導電助剤と同様のものを例示することができる。

[0162] 上述の第 1 から第 3 の実施形態では、正極層 2 1 が、正極集電層 2 1 A と、正極集電層 2 1 A の一方の主面または両主面に設けられた正極活物質層 2 1 B とを備える場合について説明したが、正極層 2 1 が、集電層レスの構成を有し、具体的には正極集電層 2 1 A を兼ねる正極活物質層 2 1 B により構成されていてもよい。

[0163] 上述の第 1 から第 3 の実施形態では、電池が正極、負極端子 1 2、1 3 を備える場合について説明したが、正極、負極端子 1 2、1 3 を備えていなくてもよい。

上述の第 2、第 3 の実施形態では、電池が外装材 1 4 A ~ 1 4 D を備える場合について説明したが、外装材 1 4 A ~ 1 4 D を備えていなくてもよい。

[0164] 上述の第 1 から第 3 の実施形態では、電池が中間層 1 5 A および中間層 1 5 B の両層を備える場合について説明したが中間層 1 5 A および中間層 1 5 B のいずれかを備えるようにしてもよい。この場合にも、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制する効果を得ることができる。但し、より良好な効果を得るためには、電池が中間層 1 5 A および中間層 1 5 B の両層を備えることが好ましい。

[0165] 上述の第 1 の実施形態において、中間層 1 5 A と、電池素子 2 0 に含まれる活物質層のうち、中間層 1 5 A に最も近い正極活物質層 2 1 B とが以下の特性 (C 1)、(C 2) および (C 3) を満たすようにしてもよい。この場合にも、拡散現象による外装材 1 4 A から正極活物質層 2 1 B への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(C1) 中間層15Aのイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。

(C2) 中間層15Aの平均厚み T_{A_2} が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

(C3) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Aに最も近い正極活物質層21Bの平均厚み T_{A_1} と、中間層15Aの平均厚み T_{A_2} との比率 $R_A (= (T_{A_2}/T_{A_1}) \times 100)$ が、2.5%以上である。

[0166] また、中間層15Bと、電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Bに最も近い負極活物質層である負極層22とが以下の特性(D1)、(D2)および(D3)を満たすようにしてもよい。この場合にも、拡散現象による外装材14Bから負極層22への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(D1) 中間層15Bのイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。

(D2) 中間層15Bの平均厚み T_{B_2} が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

(D3) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Bに最も近い負極活物質層である負極層22の平均厚み T_{B_1} と、中間層15Bの平均厚み T_{B_2} との比率 $R_B (= (T_{B_2}/T_{B_1}) \times 100)$ が、2.5%以上である。

[0167] 但し、上記の特性を満たす電池では、充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層15A、15Bのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層15A、15Bそれぞれの平均厚みが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.3 \mu\text{m}$ 以上である。充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、比率 R_A 、 R_B が、好ましくは6%以上、より好ましくは13%以上である。

[0168] 上述の第1の実施形態において、中間層15Aと、電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Aに最も近い正極活物質層21Bとが以下の特性(E1)および(E2)を満たすようにしてもよい。この場合にも、拡散現象による外装材14Aから正極活物質層21Bへの異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(E1) 中間層15Aのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 以上である。

(E2) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Aに最も近い正極活物質層21Bの平均厚み T_{A1} と、中間層15Aの平均厚み T_{A2} との比率 $R_A (= (T_{A2}/T_{A1}) \times 100)$ が、5%以上であるか、または中間層15Aの平均厚み T_{A2} が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

[0169] また、中間層15Bと、電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Bに最も近い負極活物質層である負極層22とが以下の特性(F1)および(F2)を満たすようにしてもよい。この場合にも、拡散現象による外装材14Bから負極層22への異物の混入を抑制することができるので、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

(F1) 中間層15Bのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 以上である。

(F2) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15Bに最も近い負極活物質層である負極層22の平均厚み T_{B1} と、中間層15Bの平均厚み T_{B2} との比率 $R_B (= (T_{B2}/T_{B1}) \times 100)$ が、5%以上であるか、または中間層15Bの平均厚み T_{B2} が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

[0170] 但し、上記の特性を満たす電池では、充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層15A、15Bのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 以上であることが好ましい。充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、比率 R_A 、 R_B が、好ましくは6%以上、より好ましくは13%以上である。充放電効率の低下および内部抵抗の増加をさらに抑制するためには、中間層15A、15Bそれぞれの平均厚みが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.3 \mu\text{m}$ 以上である。

[0171] 上述の第3の実施形態では、電池素子20の積層方向の両端に負極層22が設けられている場合について説明したが、図8に示すように、電池素子20の積層方向の一端に正極層21が設けられ、他端に負極層22が設けられていてもよい。この場合、一端に設けられた正極層21は、第2の実施形態

において電池素子 20 の積層方向の一端に設けられた正極層 21 と同様の構成を有する。

[0172] 上述の第 2 の実施形態では、電池素子 20 の積層方向の両端に正極層 21 が設けられている場合について説明したが、電池素子 20 の積層方向の両端に負極層 22 が設けられていてもよい。この場合、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた負極層 22 は、負極集電層 22 A と、負極集電層 22 A の両主面のうち正極層 21 に対向する一方の主面に設けられた負極活物質層 22 B とを備える。すなわち、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた負極層 22 は、負極集電層 22 A の一方の主面にのみ負極活物質層 22 B を備える構成を有している。一方、電池素子 20 の積層方向の両端以外に設けられた負極層 22 は、負極集電層 22 A と、負極集電層 22 A の両主面に設けられた負極活物質層 22 B とを備える。

[0173] 上述の第 3 の実施形態では、電池素子 20 の積層方向の両端に負極層 22 が設けられている場合について説明したが、電池素子 20 の積層方向の両端に正極層 21 が設けられていてもよい。この場合、正極層 21 は、集電層レスの構成を有し、具体的には正極集電層 21 A を兼ねる正極活物質層 21 B により構成される。また、電池素子 20 の積層方向の両端以外に設けられた正極層 21 の平均厚み t_{b_1} と、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 の平均厚み t_{b_2} とは、 $t_{b_1} \times (1/3) \leq t_{b_2} \leq t_{b_1} \times (2/3)$ 、好ましくは約 $t_{b_1} \times (1/2)$ の関係を満たす。

[0174] t_{b_2} が $t_{b_2} < t_{b_1} \times (1/3)$ であると、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 が薄すぎるため、充電時に Li イオンが正極活物質から引き抜かれすぎてしまい、正極活物質が構造崩壊を起こす虞がある。したがって、初期容量および充放電効率の低下を抑制できなくなる虞がある。一方、 t_{b_2} が $t_{b_1} \times (2/3) < t_{b_2}$ であると、電池素子 20 の積層方向の両端に設けられた正極層 21 が厚すぎるため、エネルギー密度を低下させてしまう。

[0175] 上述の第 1 から第 3 の実施形態では電池素子 20 の各層を全てグリーンシ

ートで作製する場合について説明したが、電池の製造方法はこれに限定されるものではない。例えば、所定の層をグリーンシートとし、そのグリーンシート上に印刷等でその他の層を直接作製してもよい。

[0176] 例えば、電池素子20の積層方向の両端およびそれ以外に設けられる負極層22の前駆体は、負極層形成用ペーストを固体電解質層形成用グリーンシート上に塗布することにより作製されてもよい。より具体的には、電池素子20の積層方向の両端以外に設けられる負極層22の前駆体は、固体電解質層形成用グリーンシート上に負極層形成用ペーストを2n回塗布し、塗布層を2n層積層することにより作製されてもよい。一方、電池素子20の積層方向の両端に設けられる負極層22の前駆体は、固体電解質層形成用グリーンシート上に負極層形成用ペーストをn回塗布し、塗布層をn層積層することにより作製されてもよい。

[0177] <5 実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0178] 以下の実施例1～7、比較例1、2において、中間層15A、15Bのイオン伝導度、電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15A、15Bにそれぞれ最も近い活物質層の平均厚み T_1 、および中間層15A、15Bそれぞれの平均厚み T_2 は、上述の第1の実施形態において説明した測定方法により求められた値である。

[0179] 以下の実施例7、8において、電池素子20の両端以外に設けられた負極層22の平均厚み t_{a_1} と、電池素子20の両端に設けられた負極層22の平均厚み t_{a_2} とは、上述の第3の実施形態において説明した測定方法により求められた値である。

[0180] 以下の実施例および比較例において、リチウム含有酸化物ガラス(A)、(B)、(C)とは、以下の組成を有するものを意味する。

リチウム含有酸化物ガラス(A) : $Li_2O : SiO_2 : B_2O_3 = 60 : 10 : 30$ (mol%)

リチウム含有酸化物ガラス (B) : $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 54 : 11 : 35$ (mol%)

リチウム含有酸化物ガラス (C) : $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 70 : 17 : 13$ (mol%)

[0181] <5. 1 中間層について検討した実施例、比較例>

[実施例 1]

実施例 1 では、図 9 に示す構成を有する電池を以下のようにして作製した。

[0182] (固体電解質層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラス (A) とアクリルバイндаとを、リチウム含有酸化物ガラス : アクリルバイнда = 70 : 30 の質量比で混合した。次に、得られた混合物を酢酸ブチルに固形分が 30 質量% になるように混合したのち、これを 5 mm φ のジルコニアボールとともに、4 時間攪拌することにより、固体電解質層作製用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、80°C で 10 分乾燥させることにより、固体電解質層前駆体として固体電解質層作製用グリーンシートを作製した。次に、このグリーンシートを離形フィルムと共に矩形状に切断したのち、離形フィルムから剥離した。これにより、矩形状の固体電解質層作製用グリーンシートが得られた。

[0183] (正極活物質層作製用ペーストの作製工程)

まず、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と、固体電解質 (および無機バイнда) としてリチウム含有酸化物ガラス (A) とを、コバルト酸リチウム : リチウム含有酸化物ガラス (A) = 70 : 30 の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを、混合物 (コバルト酸リチウム + リチウム含有酸化物ガラス (A)) : アクリルバイнда = 70 : 30 の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が 30 質量% になるように混合した。そして、得られた混合物を 5 mm φ のジルコニアボールとともに、4 時間攪拌することにより、正極活物質層作製用ペースト

を得た。

[0184] (負極層作製用ペーストの作製工程)

まず、負極活物質として炭素粉末と、固体電解質（および無機バインダ）としてリチウム含有酸化物ガラス（A）とを、炭素粉末：リチウム含有酸化物ガラス（A）＝70：30の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを、混合物（炭素粉末＋リチウム含有酸化物ガラス（A））：アクリルバインダ＝70：30の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が30質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を5mmφのジルコニアボールとともに、4時間攪拌することにより、負極層作製用ペーストを得た。

[0185] (正極集電層作製用ペーストの作製工程)

まず、導電材料として炭素粉末と、固体電解質（および無機バインダ）としてリチウム含有酸化物ガラス（A）とを、炭素粉末：リチウム含有酸化物ガラス（A）＝70：30の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを、混合物（炭素粉末＋リチウム含有酸化物ガラス（A））：アクリルバインダ＝70：30の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が30質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を5mmφのジルコニアボールとともに、4時間攪拌することにより、正極集電層作製用ペーストを得た。

[0186] (外装材作製用ペーストの作製工程)

まず、リチウム含有酸化物ガラス（B）と、粒子粉末としてアルミナ粒子粉末とを、リチウム含有酸化物ガラス（B）：アルミナ粒子粉末＝50：50の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを混合物（リチウム含有酸化物ガラス（B）＋アルミナ粒子粉末）：アクリルバインダ＝70：30の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が30質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を5mmφのジルコニアボールとともに、4時間攪拌することにより、外装材作製用ペーストを得た。

[0187] (外装材作製用グリーンシートの作製工程)

まず、“外装材作製用ペーストの作製工程”と同様にして外装材作製用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、80℃で10分乾燥させることにより、外装材前駆体として外装材作製用グリーンシートを作製した。次に、このグリーンシートを離形フィルムと共に矩形状に切断したのち、離形フィルムから剥離した。これにより、矩形状の外装材作製用グリーンシートが得られた。

[0188] (中間層作製用グリーンシートの作製工程)

まず、固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラス(A)とアクリルバインダとを、リチウム含有酸化物ガラス(A) : アクリルバインダ = 70 : 30の質量比で混合した。次に、得られた混合物を酢酸ブチルに固形分が30質量%になるように混合したのち、これを5mmφのジルコニアボールとともに、4時間攪拌することにより、中間層作製用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、80℃で10分乾燥させることにより、中間層前駆体として中間層作製用グリーンシートを作製した。次に、このグリーンシートを離形フィルムと共に矩形状に切断したのち、離形フィルムから剥離した。これにより、矩形状の中間層作製用グリーンシートが得られた。

[0189] (外装電池素子の作製工程)

第1の積層体を以下のようにして作製した。なお、第1の積層体は、図9に示した積層ブロックA1に対応する。まず、固体電解質層作製用グリーンシートの一方の主面に、この表面の4辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。

[0190] 次に、固体電解質層作製用グリーンシートの他方の主面に、この表面の3辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように負極層作製用ペーストを印刷したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。これにより、第1の積層体を得られた。

[0191] 第2の積層体を以下のようにして作製した。なお、第2の積層体は、図9に示した積層ブロックA2に対応する。まず、別の固体電解質層作製用グリーンシート的一方の主面に、この表面の4辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。続いて、これらペーストにより形成された表面に、この表面の3辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように正極集電体層作製用ペーストを印刷したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。

[0192] 次に、別の固体電解質層作製用グリーンシートの他方の主面に、この表面の3辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように負極層作製用ペーストを印刷したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。なお、一方の主面と他方の主面におけるコ字状の未塗布部の向きは反対となるように印刷を調整した。これにより、第2の積層体を得られた。

[0193] 上述のようして作製した第1、第2の積層体を用いて、以下のようにして外装電池素子11を作製した。まず、上述のようして作製した第1、第2の積層体を、第1の積層体の正極活物質層作製用ペースト層と、第2の積層体の正極集電層作製用ペースト層とが接するように積層した。次に、この積層体の両主面にそれぞれ中間層作製用グリーンシートを配置したのち、これら中間層作製用グリーンシート上にそれぞれ外装材作製用グリーンシートを配置した。その後、積層体を50℃以上で仮圧着したのち、アクリル系樹脂バイндаを300℃以上で燃焼させ、積層体に含まれるリチウム含有酸化物ガラス(A)およびセラミックス粉末を500℃以下で焼結した。これにより、外装電池素子11を得られた。

[0194] (端子の作製工程)

まず、導電性粒子粉末としてAg粉末(大研化学工業)と酸化物ガラス(Bi-B系ガラス、旭硝子社製、ASF1096)とを所定の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを混合物(Ag粉末+酸化物ガラス):アクリルバイнда=70:30の質量比で混合したのち、こ

れをテルピネオールに固形分が50質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を5mmφのジルコニアボールとともに、4時間攪拌することにより、導電性ペーストを得た。次に、この導電性ペーストを離形フィルム上に塗布したのち、外装電池素子11の第1、第2の端面11SA、11SBに導電性ペーストを付着させ、400℃で1時間焼結することにより、正極、負極端子12、13を形成した。これにより、目的とする電池が得られた。

[0195] なお、“外装電池素子の作製工程”において、焼結後に得られる正極活物質層21Bの平均厚み T_1 が $10\mu\text{m}$ となるように、正極活物質層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。また、“外装電池素子の作製工程”において、焼結後に得られる負極層22の平均厚み T_1 が $10\mu\text{m}$ となるように、負極層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。また、“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、焼結後に得られる中間層15A、15Bそれぞれの平均厚み T_2 が $1.3\mu\text{m}$ となるように、中間層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。

[0196] [実施例2]

実施例2では、図10に示す構成を有する電池を以下のようにして作製した。なお、電池を作製するための各ペーストおよび各グリーンシートとしては、実施例1と同様のものを用いた。

[0197] 第1の積層体を以下のようにして作製した。なお、第1の積層体は、図10に示した積層ブロックB1に対応する。まず、固体電解質層作製用グリーンシートの一方の主面に、この表面の4辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。続いて、これらペーストにより形成された表面に、この表面の3辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように正極集電体層作製用ペーストを印刷したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。これにより、第1の積層体を得られた。

[0198] 第2の積層体を実施例1の第2の積層体と同様にして得た。なお、第2の積層体は、図10に示した積層ブロックB2に対応する。

[0199] 上述のようして作製した第1、第2の積層体を、第1の積層体の固体電解質作製用グリーンシートと、第2の積層体の負極層作製用ペースト層とが接するように積層した。これ以降の工程は実施例1と同様にして電池を得た。

[0200] [実施例3]

実施例3では、図1Bに示す構成を有する電池を以下のようにして得た。すなわち、積層体として実施例1の第2の積層体のみを用いて外装電池素子11を作製したこと以外は実施例1と同様にして電池を得た。

[0201] [実施例4]

“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、焼結後に得られる中間層15A、15Bそれぞれの平均厚み T_2 が $0.5\mu\text{m}$ となるように、中間層作製用ペーストの印刷厚みを調整したこと以外は実施例3と同様にして電池を得た。

[0202] [実施例5]

“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラス(B)を用いたこと以外は実施例4と同様にして電池を得た。

[0203] [実施例6]

“正極活物質層作製用ペーストの作製工程”において、焼結後に得られる正極活物質層21Bの平均厚み T_1 が $20\mu\text{m}$ となるように、正極活物質層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。また、“負極層作製用ペーストの作製工程”において、焼結後に得られる負極層22の平均厚み T_1 が $20\mu\text{m}$ となるように、負極層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。これら以外のこと実施例5と同様にして電池を得た。

[0204] [実施例7]

“正極活物質層作製用ペーストの作製工程”において、焼結後に得られる正極活物質層21Bの平均厚み T_1 が $5\mu\text{m}$ となるように、正極活物質層作製

用ペーストの印刷厚みを調整した。また、“負極層作製用ペーストの作製工程”において、焼結後に得られる負極層 2 2 の平均厚み T_1 が $5 \mu\text{m}$ となるように、負極層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。また、“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、焼結後に得られる中間層 1 5 A、1 5 B それぞれの平均厚み T_2 が $0.3 \mu\text{m}$ となるように、中間層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。これら以外のこと実施例 5 と同様にして電池を得た。

[0205] [比較例 1]

“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、固体電解質としてリチウム含有酸化物ガラス (C) を用いた。また、“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、焼結後に得られる中間層 1 5 A、1 5 B それぞれの平均厚み T_2 が $51.3 \mu\text{m}$ となるように、中間層作製用ペーストの印刷厚みを調整した。これら以外のこと実施例 3 と同様にして電池を得た。

[0206] [比較例 2]

“中間層作製用グリーンシートの作製工程”において、焼結後に得られる中間層 1 5 A、1 5 B それぞれの平均厚み T_2 が $0.3 \mu\text{m}$ となるように、中間層作製用ペーストの印刷厚みを調整したこと以外のこと実施例 3 と同様にして電池を得た。

[0207] (放電容量維持率の評価)

まず、以下の充放電条件にて充放電を行い、50 サイクル後の放電容量維持率 [%] (= ((50 サイクル目の放電容量) / (1 サイクル目の放電容量)) × 100) を算出した。

測定環境条件：ドライエアークонденシ、23℃

充電条件：CCCV(Constant Current/Constant Voltage) 4.2V, 0.1C/0.01C cut

放電条件：CC 2V, 0.1C cut

次に、実施例 1 ~ 7、比較例 2 の放電容量維持率を、比較例 1 の放電容量維持率を基準 (100%) とした相対値に変換した。

[0208] (DCIRの評価)

まず、以下の充電条件にて充電を行い、以下の放電条件にて放電を行った直後の電流変化 ΔA と電圧変化 ΔV から以下の式にてDCIRを算出した。

$$(DCIR) = \Delta V / \Delta A$$

測定環境条件：ドライエア－雰囲気、23℃

充電条件：CCCV(Constant Current/Constant Voltage) 4.2V, 0.1C/0.01C cut

放電条件：CC 2V, 0.1C cut

次に、実施例1～7、比較例2のDCIRを、比較例1のDCIRを基準(100%)とした相対値に変換した。

[0209] [表1]

	最上層の電極層	最下層の電極層	中間層のイオン伝導率 [S/cm]	T1 [μm]	T2 [μm]	R [%]	充放電効率 [%]	DCIR [%]
実施例1	負極層	負極層	1×10^{-7}	10	1.3	13	157	66
実施例2	正極層	正極層	1×10^{-7}	10	1.3	13	154	69
実施例3	正極層	負極層	1×10^{-7}	10	1.3	13	152	70
実施例4	正極層	負極層	1×10^{-7}	10	0.5	5	144	73
実施例5	正極層	負極層	1×10^{-8}	10	0.5	5	132	80
実施例6	正極層	負極層	1×10^{-8}	20	0.5	2.5	129	82
実施例7	正極層	負極層	1×10^{-8}	5	0.3	6	125	90
比較例1	正極層	負極層	1×10^{-9}	10	51.3	513	100	100
比較例2	正極層	負極層	1×10^{-7}	10	0.3	3	90	120

T1：中間層に最も近い活物質層の平均厚み

T2：中間層の平均厚み

R：(T2/T1)X100

[0210] 表1から以下のことがわかる。

(a1) 中間層15A、15Bのリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} S/cm$ 以上であり、(b2) 中間層15A、15Bそれぞれの平均厚み T_2 が、 $0.3 \mu m$ 以上であり、(c3) 電池素子20に含まれる活物質層のうち、中間層15A、15Bに最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層15A、15Bの平均厚み T_2 との比率((T_2/T_1)×100)が、5%以上であると、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0211] また、(a 2) 中間層 15 A、15 B のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、(b 2) 中間層 15 A、15 B の平均厚み T_2 が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、(c 2) 電池素子 20 に含まれる活物質層のうち、中間層 15 A、15 B に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層 15 A、15 B の平均厚み T_2 との比率 ($(T_2/T_1) \times 100$) が、2.5% 以上である場合にも、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0212] また、(a 3) 中間層 15 A、15 B のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、(b 3) 電池素子 20 に含まれる活物質層のうち、中間層 15 A、15 B に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、中間層 15 A、15 B の平均厚み T_2 との比率 ($(T_2/T_1) \times 100$) が、5% 以上であるか、または中間層 15 A、15 B の平均厚み T_2 が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である場合にも、充放電効率の低下および内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0213] <5. 2 電池素子の両端に位置する電極の平均厚みについて検討した実施例>

[実施例 8]

実施例 8 では、図 11 に示す構成を有する電池を以下のようにして作製した。なお、電池を作製するための各ペーストおよび各グリーンシートとしては、実施例 1 と同様のものを用いた。

[0214] 第 1、第 4 の積層体を以下のようにして作製した。なお、第 1、第 4 の積層体は、図 11 に示した積層ブロック C1、C4 に対応する。まず、固体電解質層作製用グリーンシートの一方の主面に、この表面の 4 辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。続いて、これらペーストにより形成された表面に、この表面の 3 辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように正極集電体層作製用ペーストを印刷したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。

[0215] 次に、固体電解質層作製用グリーンシートの他方の主面に、この表面の 3

辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように負極層作製用ペーストを1回印刷し、1層の印刷層（塗布層）を形成したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。なお、一方の主面と他方の主面におけるコ字状の未塗布部の向きは反対となるように印刷を調整した。これにより、第1、第4の積層体を得られた。

[0216] 第2の積層体を以下のようにして作製した。なお、第2の積層体は、図1に示した積層ブロックC2に対応する。まず、固体電解質層作製用グリーンシート的一方の主面に、この表面の4辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。

[0217] 次に、固体電解質層作製用グリーンシートの他方の主面に、この表面の3辺に沿ったコ字状の未塗布部が形成されるように負極層作製用ペーストを2回印刷し、2層の印刷層（塗布層）を積層したのち、このコ字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。これにより、第2の積層体を得られた。なお、1回の負極層作製用ペーストの塗布量（すなわち1層の印刷層の厚み）は、第1、第4の積層体の作製時における1回の負極層作製用ペーストの塗布量（すなわち1層の印刷層の厚み）と同様にした。

[0218] 第3の積層体を以下のようにして作製した。なお、第3の積層体は、図1に示した積層ブロックC3に対応する。固体電解質層作製用グリーンシート的一方の主面に、この表面の4辺に沿った口字状の未塗布部が形成されるように正極活物質層作製用ペーストを印刷したのち、この口字状の未塗布部に外装材作製用ペーストを印刷した。これにより、第3の積層体を得られた。

[0219] 上述のようして作製した第1から第4の積層体、以下のようにして積層した。すなわち、第1の積層体の正極集電層作製用ペースト層と、第2の積層体の正極活物質層作製用ペースト層とが接し、第2の積層体の負極層作製用ペースト層と、第3積層体の固体電解質層作製用グリーンシートとが接し、第3積層体の正極活物質層作製用ペースト層と第4積層体の正極集電層作製

用ペースト層とが接するように、第1から第4の積層体を積層した。これ以降の工程は実施例1と同様にして電池を得た。

[0220] [実施例9]

第1、第4の積層体の作製工程において、固体電解質層作製用グリーンシートの方の主面に、負極層作製用ペーストを2回印刷し、2層の印刷層（塗布層）を形成したこと以外は実施例8と同様にして電池を得た。なお、1回の負極層作製用ペーストの塗布量（すなわち1層の印刷層の厚み）は、実施例8の第1、第4の積層体の作製時における1回の負極層作製用ペーストの塗布量と同様にした。

[0221] （初回効率の評価）

まず、上記の“放電容量維持率の評価”と同様の充放電条件にて充放電を行い、初回効率を求めた。次に、実施例8の初回効率を、実施例9の初回効率を基準（100%）とした相対値に変換した。

[0222] [表2]

	ta ₂ [μm]	初回効率 [%]
実施例8	ta ₁ X(1/2)	105
実施例9	ta ₁	100

ta₁：電池素子の積層方向の両端以外に位置する負極の平均厚み

ta₂：電池素子の積層方向の両端に位置する負極の平均厚み

[0223] 表2から、電池素子20の積層方向の両端以外に位置する負極の平均厚み t₁と、電池素子20の積層方向の両端に位置する負極の平均厚み t₂とが、 t₂ = t₁ × (1 / 2) を満たすようにすることで、初回効率を向上することができる。

[0224] <6 応用例>

[6. 1 応用例としてのプリント回路基板]

以下、上述の第1から第3の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池が実装されたプリント回路基板について説明する。

[0225] 図12は、プリント回路基板51の構成の一例を示す。プリント回路基板

5 1 は、基板 5 2 と、この基板 5 2 の片面に設けられた電池 5 3、充放電制御 IC (Integrated Circuit) 5 4、電池保護 IC 5 5、電池残量監視 IC 5 6 および USB (Universal Serial Bus) インターフェース 5 7 を備える。

[0226] 基板 5 2 は、例えば、リジッド基板、フレキシブル基板またはリジッドフレキシブル基板等である。電池 5 3 は、上述の第 1 から第 3 の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池である。充放電制御 IC 5 4 は、電池 5 3 に対する充放電動作を制御する制御部である。電池保護 IC 5 5 は、充放電時に充電電圧が過大となったり、負荷短絡によって過電流が流れたり、過放電になったりすることがないように充放電動作を制御する制御部である。電池残量監視 IC 5 6 は、電池 5 3 の電池残量を監視し、電池残量を負荷 (例えばホスト機器) 5 9 等に通知する監視部である。

[0227] 外部電源等から USB インターフェース 5 7 を介して供給される電力によって電池 5 3 が充電される。電池 5 3 から負荷接続端子 5 8 a、5 8 b を介して負荷 5 9 に対して所定の電力 (例えば電圧が 4. 2 V) が供給される。なお、負荷との接続に USB インターフェース 5 7 が使用されてもよい。

[0228] 負荷 5 9 の具体例としては、ウェアラブル機器 (スポーツウォッチ、時計、補聴器等)、IoT 端末 (センサネットワーク端末等)、アミューズメント機器 (ポータブルゲーム端末、ゲームコントローラ)、IC 基板埋め込み電池 (リアルタイムクロック IC)、環境発電機器 (太陽光発電、熱電発電、振動発電等の発電素子用の蓄電素子) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0229] 上述の応用例では、プリント回路基板 5 1 が片面基板である場合について説明したが、プリント回路基板 5 1 の種類はこれに限定されるものではなく、両面基板、多層基板またはビルドアップ基板等であってもよい。プリント回路基板 5 1 が両面基板である場合、両面に電池 5 3 が実装されていてもよいし、片面に電池 5 3 が実装されていてもよい。

上述の応用例では、プリント回路基板 5 1 が 1 の電池 5 3 を備える場合に

ついて説明したが、2以上の電池53を備えるようにしてもよい。

上述の応用例ではプリント回路基板51が平板状である場合について説明したが、プリント回路基板51の形状はこれに限定されるものではなく、プリント回路基板51は球面状またはアーチ状等に湾曲していてもよいし、屈曲していてもよい。

[0230] [6. 2 応用例としてのリストバンド型電子機器]

以下、上述の第1から第3の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池を備えるリストバンド型電子機器について説明する。リストバンド型電子機器は、スマートバンドとも呼ばれ、腕に巻き付けることで、歩数、移動距離、消費カロリー、睡眠量、心拍数等の人の活動に関するデータを取得することができるものである。また、取得されたデータをスマートフォン等で管理することもできる。さらに、メールの送受信機能を備えることもでき、例えば、メールの着信をLED (Light Emitting Diode) ランプおよび/またはバイブレーションでユーザに知らせることができる。

[0231] 図13は、リストバンド型電子機器101の外観の一例を示す。電子機器101は、人体に着脱自在とされる時計型のウェアラブル機器である。電子機器101は、腕に装着されるバンド部111と、数字、文字および図柄等を表示する表示装置112と、操作ボタン113とを備える。バンド部111には、複数の孔部111aと、内周面（電子機器101の装着時に腕に接触する側の面）側に設けられた突起111bとが設けられている。

[0232] 電子機器101は、使用状態においては、図13に示すようにバンド部111が略円形となるように湾曲され、孔部111aに突起111bが挿入されて腕に装着される。突起111bを挿入する孔部111aの位置を調整することにより、腕の太さに対応して径の大きさを調整することができる。電子機器101は、使用されない状態では、孔部111aから突起111bが取り外され、バンド部111が略平坦な状態で保管される。バンド部111内部には、バンド部111のほぼ全体にわたってセンサ（図示せず）が設けられている。

- [0233] 図14は、電子機器101の構成の一例を示す。電子機器101は、上述した表示装置112の他に、駆動制御部としてのコントローラIC114と、センサ115と、ホスト機器116と、電源としての電池117と、充放電制御部118とを備える。センサ115がコントローラIC114を含んでいてもよい。
- [0234] センサ115は、押圧と曲げとの両方を検出可能なものである。センサ115は、押圧に応じた静電容量の変化を検出し、それに応じた出力信号をコントローラIC114に出力する。また、センサ115は、曲げに応じた抵抗値の変化（抵抗変化）を検出し、それに応じた出力信号をコントローラIC114に出力する。コントローラIC114は、センサ115からの出力信号に基づき、センサ115の押圧および曲げを検出し、その検出結果に応じた情報をホスト機器116に出力する。
- [0235] ホスト機器116は、コントローラIC114から供給される情報に基づき、各種の処理を実行する。例えば、表示装置112に対する文字情報や画像情報等の表示、表示装置112に表示されたカーソルの移動、画面のスクロール等の処理を実行する。
- [0236] 表示装置112は、例えばフレキシブルな表示装置であり、ホスト機器116から供給される映像信号や制御信号等に基づき、画面を表示する。表示装置112としては、例えば、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス（Electro Luminescence：EL）ディスプレイ、電子ペーパー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0237] 電池117は、上述の第1から第3の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池である。充放電制御部118は、電池117の充放電動作を制御する。具体的には、外部電源等から電池117への充電を制御する。また、電池117からホスト機器116への電力の供給を制御する。なお、電池117および充放電制御部118等が、プリント回路基板等の基板上に実装されていてもよい。
- [0238] 上述の応用例では電子機器がリストバンド型電子機器101である場合に

ついて説明したが、本発明に係る電池を使用可能な電子機器はこれに限定されるものではない。上述の応用例以外の電子機器の例としては、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォン等）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、表示装置（LCD、ELディスプレイ、電子ペーパー等）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレイヤー）、ゲーム機器、ユニバーサルクレジットカード（1枚で複数枚のクレジットカードやポイントカード等の機能を担うことができるカード）等のICカード、センサネットワーク端末、スマートウォッチ、メガネ型端末（ヘッドマウントディスプレイ（HMD）等）、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。また、本発明に係る電池は、IoT（Internet of Things）機能を備えた電子機器や、AI（Artificial Intelligence）機能を備えた電子機器、量子コンピュータの原理を用いた電子機器等にも適用可能である。これらの電子機器は後述する電動車両や、蓄電システム等と組み合わせて使用することも可能である。

[0239] リストバンド型電子機器101が、電池117および充放電制御部118に代えて、プリント回路基板51を備えるようにしてもよい。この場合、ホスト機器116が有する電子回路およびコントローラIC114がプリント回路基板51に設けられていてもよい。

また、リストバンド型電子機器101以外の例として挙げた、上述の電子機器がプリント回路基板51を備えるようにしてもよい。この場合、電子機器が有する電子回路がプリント回路基板51に設けられていてもよい。

[0240] [6.3 応用例としてのハイブリッド車両]

以下、上述の第1から第3の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池を備える車両用の蓄電システムについて説明する。

[0241] 図15は、車両用の蓄電システムとしてシリーズハイブリッドシステムを採用したハイブリッド車両の構成を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムは、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれを電池に一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置で走行するシステムである。

[0242] このハイブリッド車両200には、エンジン201、発電機202、電力駆動力変換装置203、駆動輪204a、駆動輪204b、車輪205a、車輪205b、蓄電装置208、車両制御装置209、各種センサ210および充電口211が搭載されている。蓄電装置208は、上述の第1から第3の実施形態およびそれらの変形例のいずれかに係る電池を1または2以上備える。

[0243] ハイブリッド車両200は、電力駆動力変換装置203を動力源として走行する。電力駆動力変換装置203の一例は、モータである。蓄電装置208の電力によって電力駆動力変換装置203が作動し、この電力駆動力変換装置203の回転力が駆動輪204a、204bに伝達される。なお、必要な個所に直流-交流(DC-AC)変換または逆変換(AC-DC変換)を用いることによって、電力駆動力変換装置203として交流モータおよび直流モータのいずれも使用可能である。各種センサ210は、車両制御装置209を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御したりする。各種センサ210には、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサ等が含まれる。

[0244] エンジン201の回転力は発電機202に伝えられ、その回転力によって発電機202により生成された電力を蓄電装置208に蓄積することが可能である。

[0245] 図示しない制動機構によりハイブリッド車両が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置203に回転力として加わり、この回転力によ

って電力駆動力変換装置 203 により生成された回生電力が蓄電装置 208 に蓄積される。

[0246] 蓄電装置 208 は、充電口 211 を介して外部電源に接続されることで、その外部電源から充電口 211 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

[0247] 図示しないが、二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置等がある。

[0248] なお、上述の応用例では、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれを電池に一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車両を例として説明したが、本発明に係る電池を使用可能な車両はこれに限定されるものではない。例えば、エンジンとモータを駆動源として使用し、エンジンのみで走行、モータのみで走行、およびエンジンとモータ走行という 3 つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車両であってもよいし、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する電動車両であってもよい。

[0249] また、上述の応用例では、蓄電システムが車両用の蓄電システムである場合について説明したが、本発明に係る電池を使用可能な蓄電システムはこれに限定されるものではなく、例えば住宅用または産業用等の蓄電システムであってもよい。

符号の説明

- [0250] 11 外装電池素子
11SA 第1の端面
11SB 第2の端面
12 正極端子
13 負極端子
14A~14D 外装材

- 1 5 A、1 5 B 中間層
- 2 0 電池素子
- 2 1 正極層
- 2 1 A 正極集電層
- 2 1 B 正極活物質層
- 2 2 負極層
- 2 2 A 負極集電層
- 2 2 B 負極活物質層
- 2 3 固体電解質層
- 1 0 1 リストバンド型電子機器
- 1 1 7 電池
- 2 0 0 ハイブリッド車両
- 2 0 8 蓄電装置

請求の範囲

- [請求項1] 電池素子と、
前記電池素子の表面を覆う外装材と、
前記電池素子と前記外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
前記中間層の厚みがほぼ均一である電池。
- [請求項2] 電池素子と、
前記電池素子の表面を覆う外装材と、
前記電池素子と前記外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
前記中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、
前記中間層の平均厚みが、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、
前記電池素子に含まれる活物質層のうち、前記中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、前記中間層の平均厚み T_2 との比率（ $(T_2/T_1) \times 100$ ）が、5%以上である電池。
- [請求項3] 電池素子と、
前記電池素子の表面を覆う外装材と、
前記電池素子と前記外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と
を備え、
前記中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、
前記中間層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、
前記電池素子に含まれる活物質層のうち、前記中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、前記中間層の平均厚み T_2 との比率（ $(T_2/T_1) \times 100$ ）が、5%以上である電池。

$T_1) \times 100)$ が、2.5%以上である電池。

[請求項4]

電池素子と、

前記電池素子の表面を覆う外装材と、

前記電池素子と前記外装材の間に設けられ、固体電解質を含む中間層と

を備え、

前記中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であり、

前記電池素子に含まれる活物質層のうち、前記中間層に最も近い活物質層の平均厚み T_1 と、前記中間層の平均厚み T_2 との比率 ($(T_2/T_1) \times 100)$ が、5%以上であるか、または前記中間層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である電池。

[請求項5]

前記中間層のリチウムイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1から4のいずれか1項に記載の電池。

[請求項6]

前記比率 ($(T_2/T_1) \times 100)$ が、10%以上である請求項2から4のいずれか1項に記載の電池。

[請求項7]

前記中間層の平均厚みが、 $1 \mu\text{m}$ 以上である請求項1から6のいずれか1項に記載の電池。

[請求項8]

前記外装材は、セラミックスを含む請求項1から7のいずれか1項に記載の電池。

[請求項9]

前記電池素子および前記外装材の少なくとも一部を覆う最外装材をさらに備え、

前記最外装材は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、酸化珪素および窒化珪素から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項1から8のいずれか1項に記載の電池。

[請求項10]

前記電池素子は、第1の電極層と第2の電極層と固体電解質層とを備え、前記第1の電極層と前記第2の電極層とが前記固体電解質層を間に挟むようにして積層されている請求項1から9のいずれか1項に

記載の電池。

[請求項11] 前記電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、前記第1の電極層および前記第2の電極層が、前記固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、前記電池素子の積層方向の両端には前記第2の電極層が設けられ、前記第2の電極層は、活物質層により構成されており、前記両端以外に設けられた前記第2の電極層の平均厚み t_1 と、前記両端に設けられた前記第2の電極層の平均厚み t_2 とは、 $t_1 \times (1/3) \leq t_2 \leq t_1 \times (2/3)$ の関係を満たす請求項1から9のいずれか1項に記載の電池。

[請求項12] 前記電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、前記第1の電極層および前記第2の電極層が、前記固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、前記電池素子の積層方向の両端には前記第1の電極層が設けられ、前記両端に設けられた前記第1の電極層は、集電層と、活物質層とを備える請求項1から9のいずれか1項に記載の電池。

[請求項13] 前記電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、前記第1の電極層および前記第2の電極層が、前記固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、前記電池素子の積層方向の一端には前記第1の電極層が設けられ、かつ前記電池素子の積層方向の他端には前記第2の電極層が設けられており、前記一端に設けられた前記第1の電極層は、集電層と、活物質層とを備え、前記他端に設けられた前記第2の電極層は、活物質層により構成されており、前記他端以外に設けられた前記第2の電極層の平均厚み t_1 と、前記他端に設けられた前記第2の電極層の平均厚み t_2 とは、 $t_1 \times (1$

／3) $\leq t_2 \leq t_1 \times (2/3)$ の関係を満たす請求項1から9のいずれか1項に記載の電池。

[請求項14] 前記電池素子は、複数の第1の電極層と複数の第2の電極層と複数の固体電解質層とを備え、前記第1の電極層および前記第2の電極層が、前記固体電解質層を間に挟むようにして積層された構成を有し、

前記電池素子の積層方向の一端には前記第1の電極層が設けられ、かつ前記電池素子の積層方向の他端には前記第2の電極層が設けられており、

前記一端に設けられた前記第1の電極層は、第1の集電層と、第1の活物質層とを備え、

前記他端に設けられた前記第2の電極層は、第2の集電層と、第2の活物質層とを備える請求項1から9のいずれか1項に記載の電池。

[請求項15] 前記第1の電極層は、正極層であり、

前記第2の電極層は、負極層である請求項10から14のいずれか1項に記載の電池。

[請求項16] 前記固体電解質は、リチウム(Li)、ケイ素(Si)およびホウ素(B)を含有する酸化物ガラスを含む請求項1から15のいずれか1項に記載の電池。

[請求項17] 前記酸化物ガラスのガラス転移温度は、550℃以下である請求項16に記載の電池。

[請求項18] 請求項1から17のいずれか1項に記載の前記電池が実装された、回路基板。

[請求項19] 充放電制御部がさらに実装された、請求項18に記載の回路基板。

[請求項20] 請求項1から17のいずれか1項に記載の前記電池または請求項18あるいは19に記載の前記回路基板を備え、前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

[請求項21] 請求項1から17のいずれか1項に記載の前記電池と、前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置

と

を備える電動車両。

[請求項22] 前記電池に関する情報に基づいて、車両制御に関する情報処理を行う制御装置をさらに備える請求項21に記載の電動車両。

[請求項23] 第1の電極層および第2の電極層が固体電解質層を間に挟むようにして積層された構造を有する電池の製造方法であって、

第1の塗布層を n 層（但し、 n は1以上の整数である。）形成することにより、電池の積層方向の一端または両端に設けられる第1の電極層前駆体を作製する工程と、

第2の塗布層を $2n$ 層形成することにより、前記電池の積層方向の両端以外に設けられる第1の電極層前駆体を作製する工程と

を備える電池の製造方法。

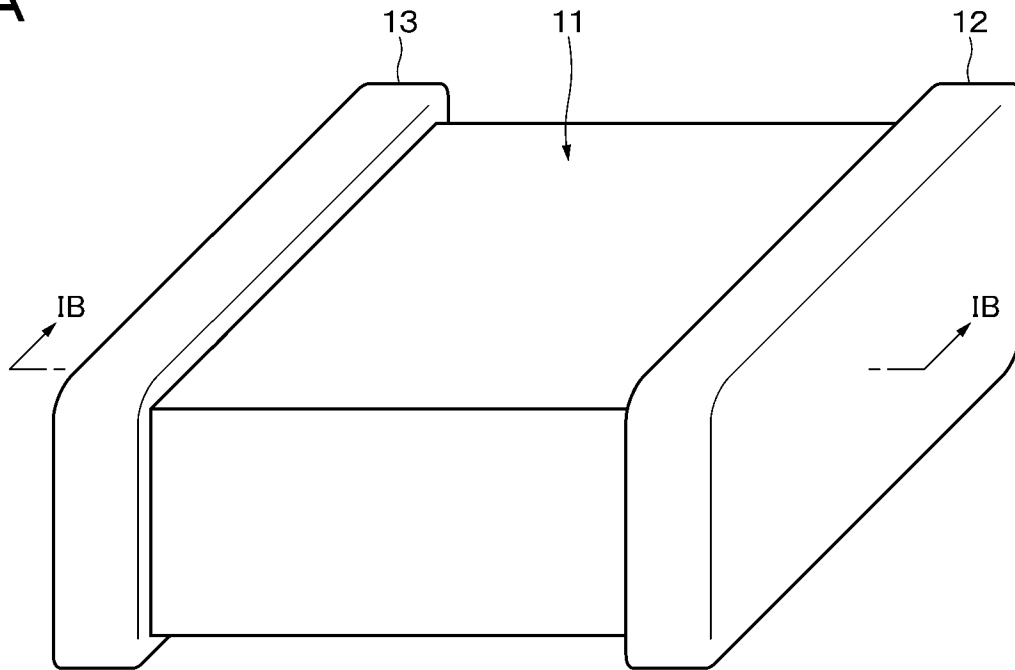
[請求項24] 前記第1の電極層は、活物質層により構成されている請求項23に記載の電池の製造方法。

[請求項25] 前記第1の電極層は、負極層である請求項24に記載の電池の製造方法。

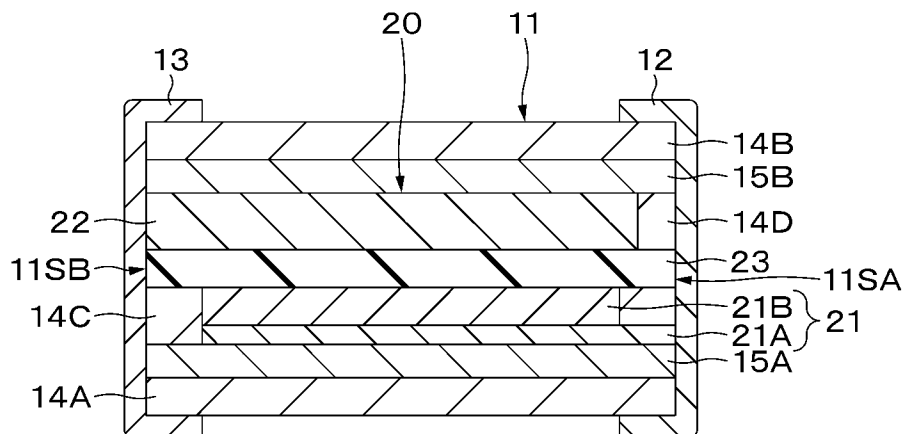
[請求項26] 前記第1の塗布層の1層当たりの厚みと、前記第2の塗布層の1層当たりの厚みが、同一またはほぼ同一である請求項23から25のいずれか1項に記載の電池の製造方法。

[図1]

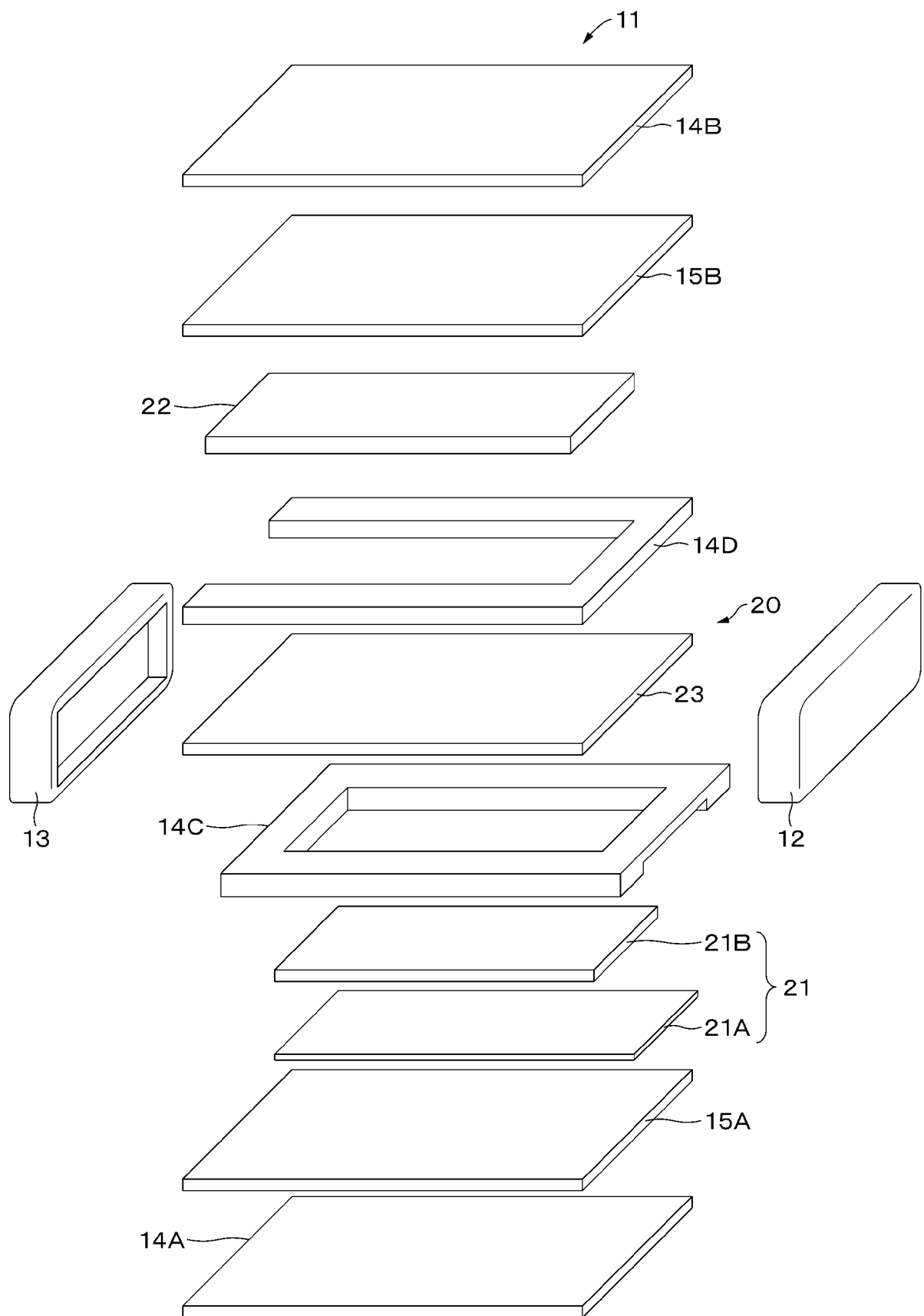
A



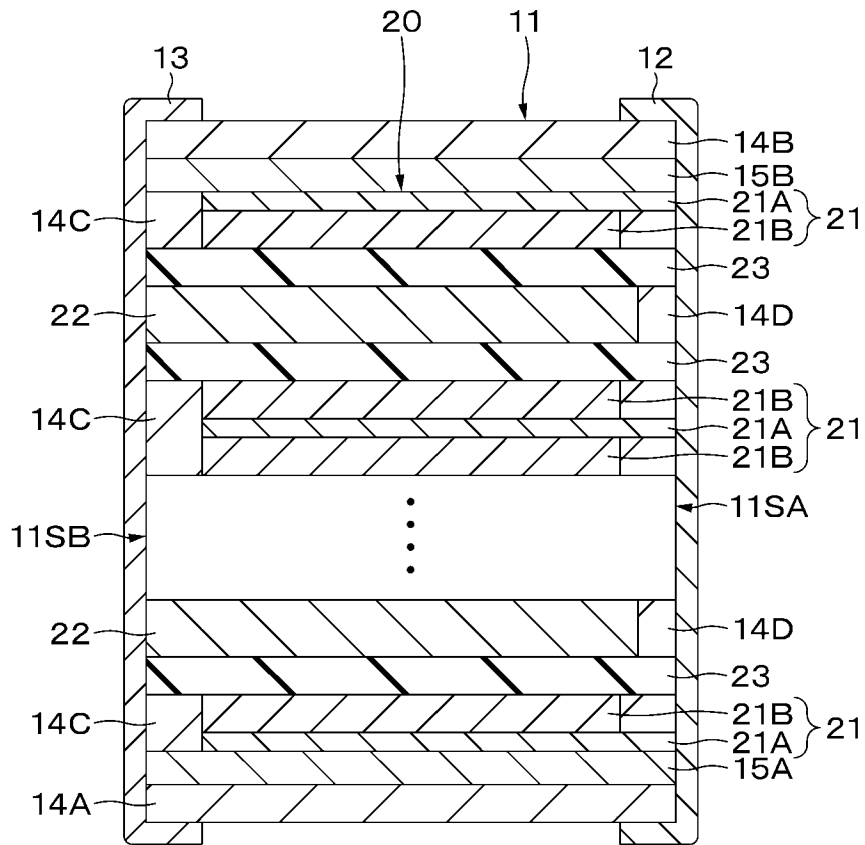
B



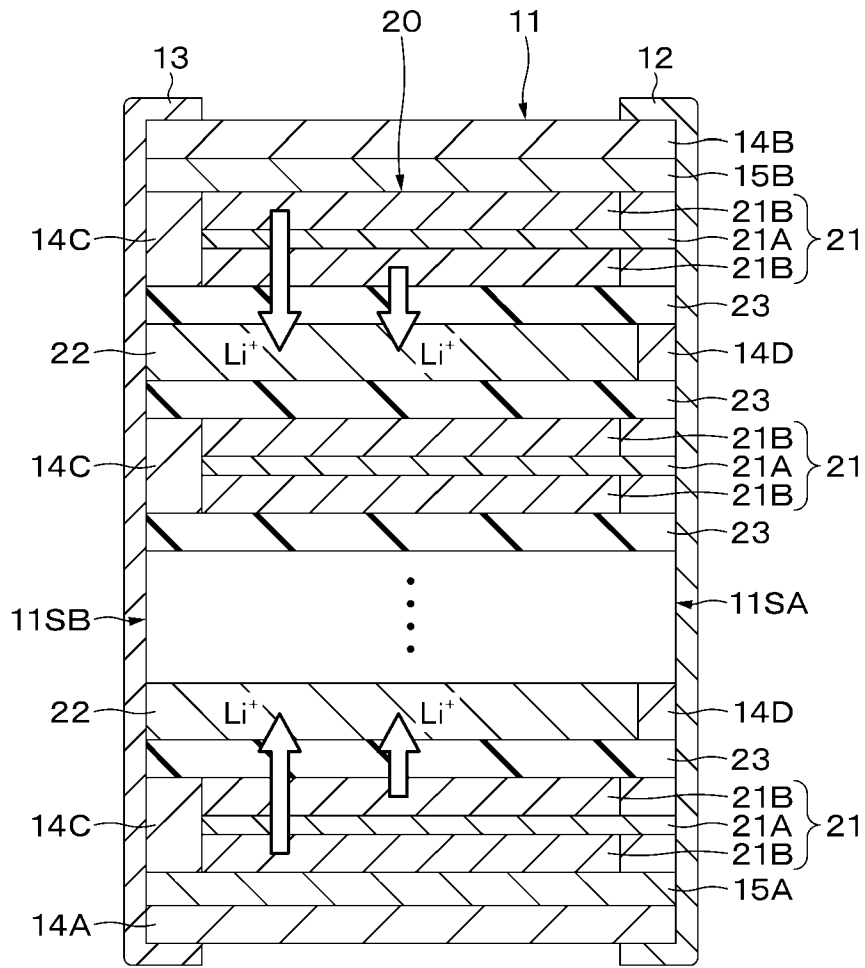
[図2]



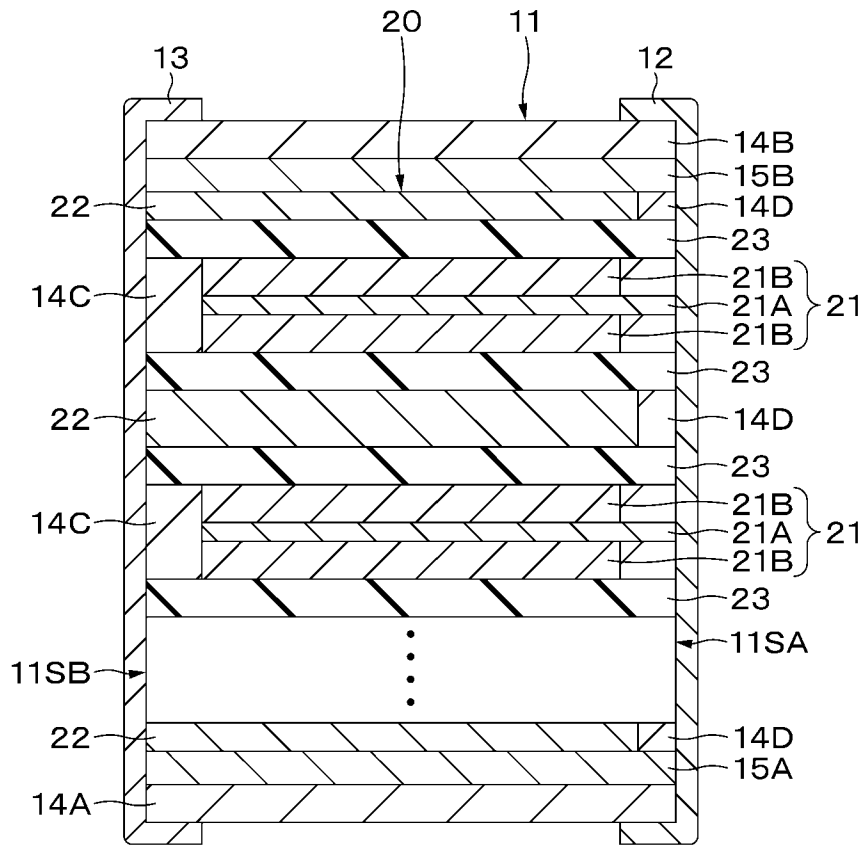
[図3]



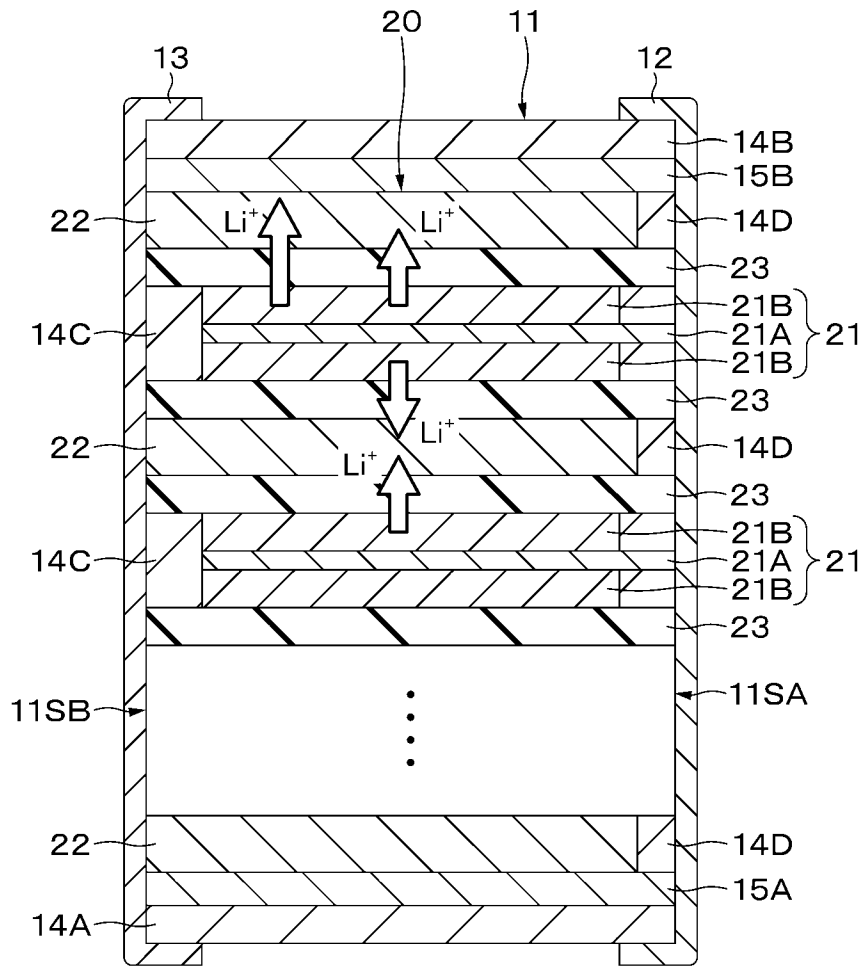
[図4]



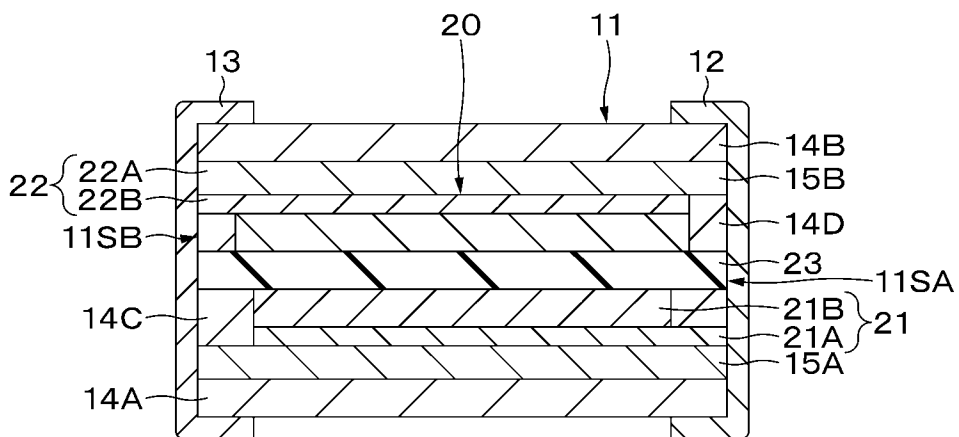
[図5]



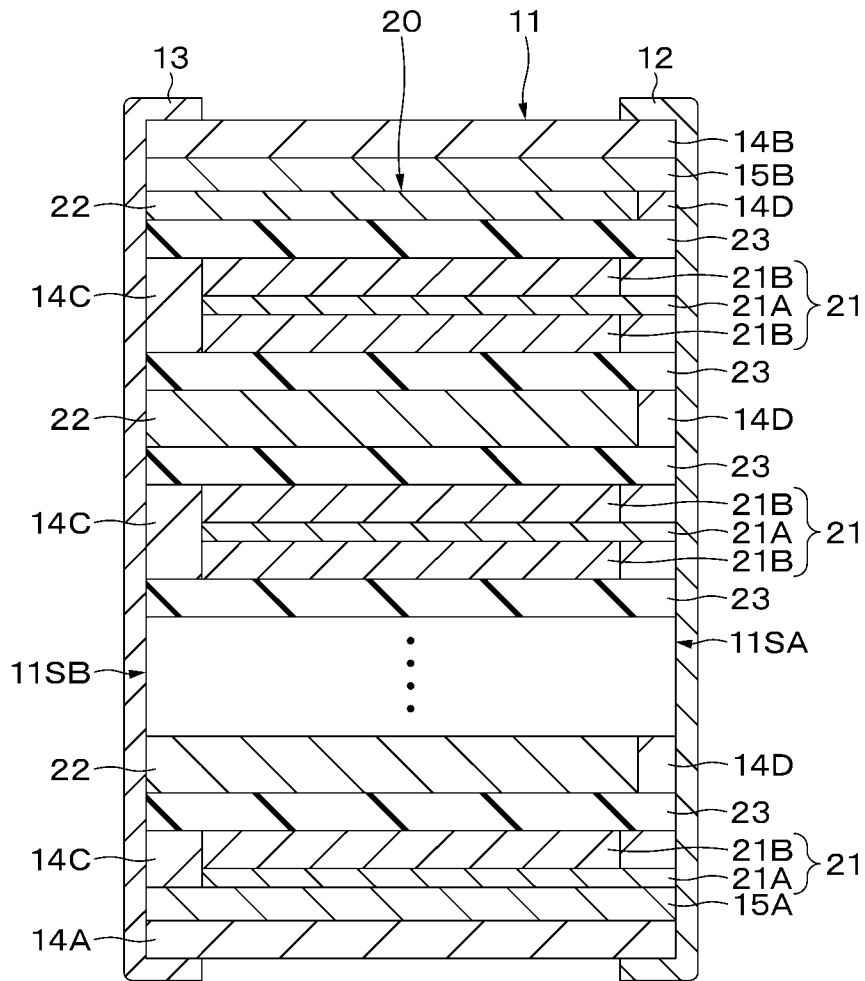
[図6]



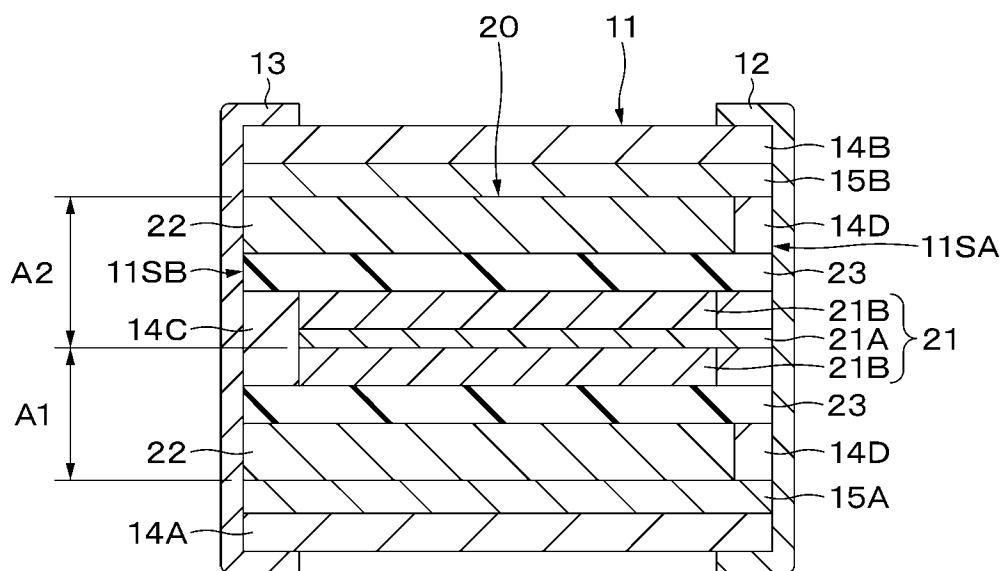
[図7]



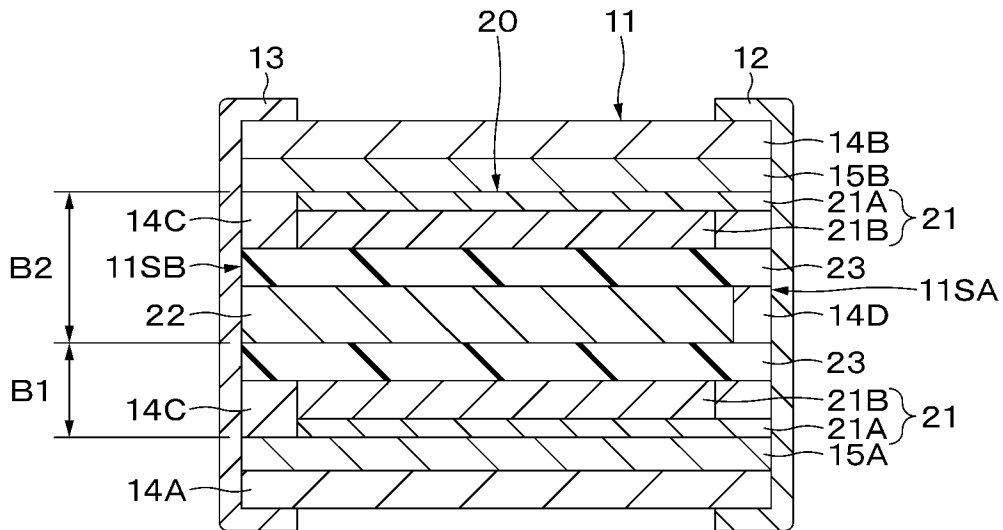
[図8]



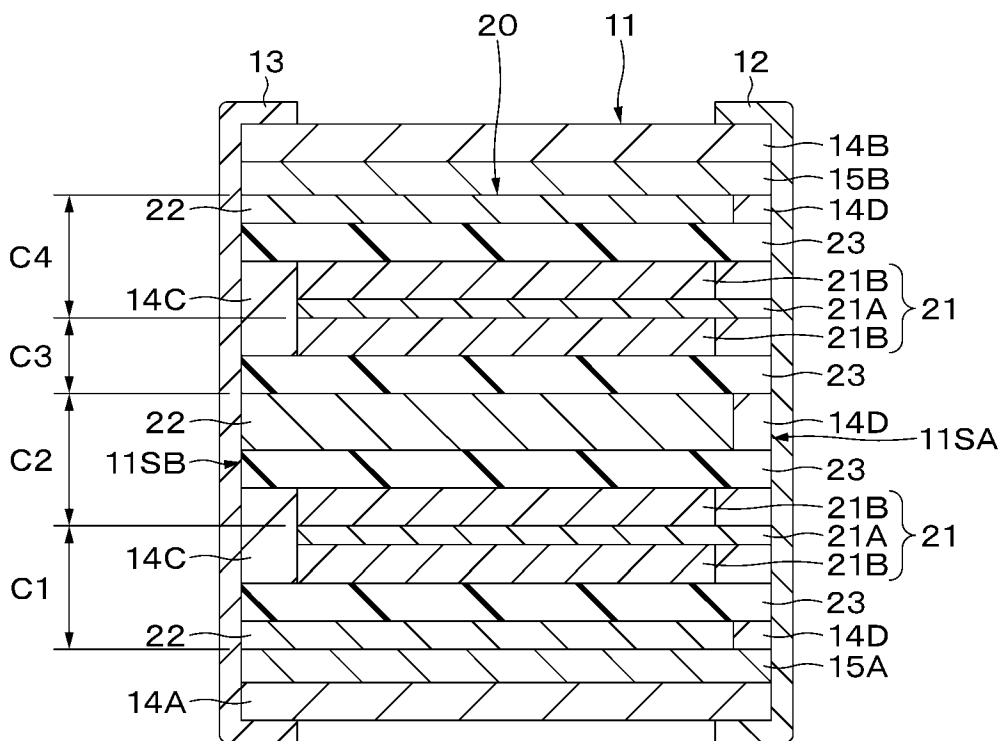
[図9]



[図10]

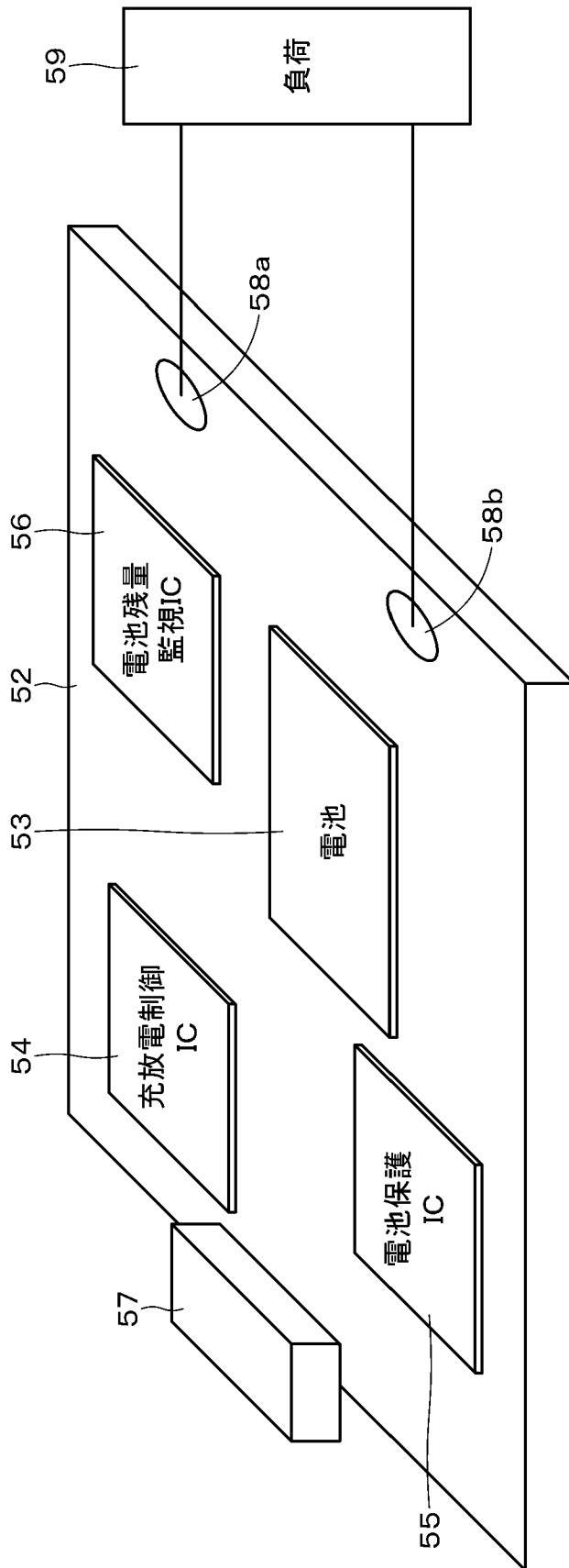


[図11]

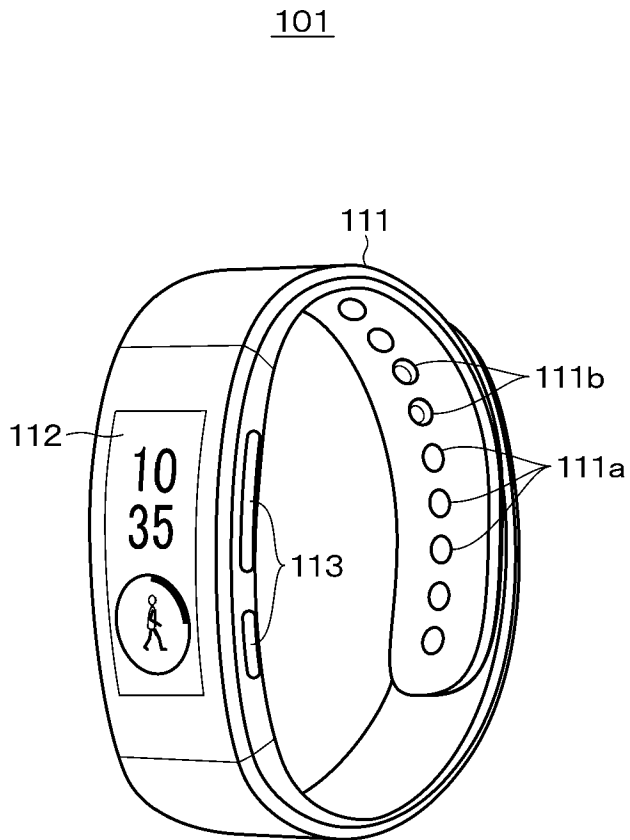


[図12]

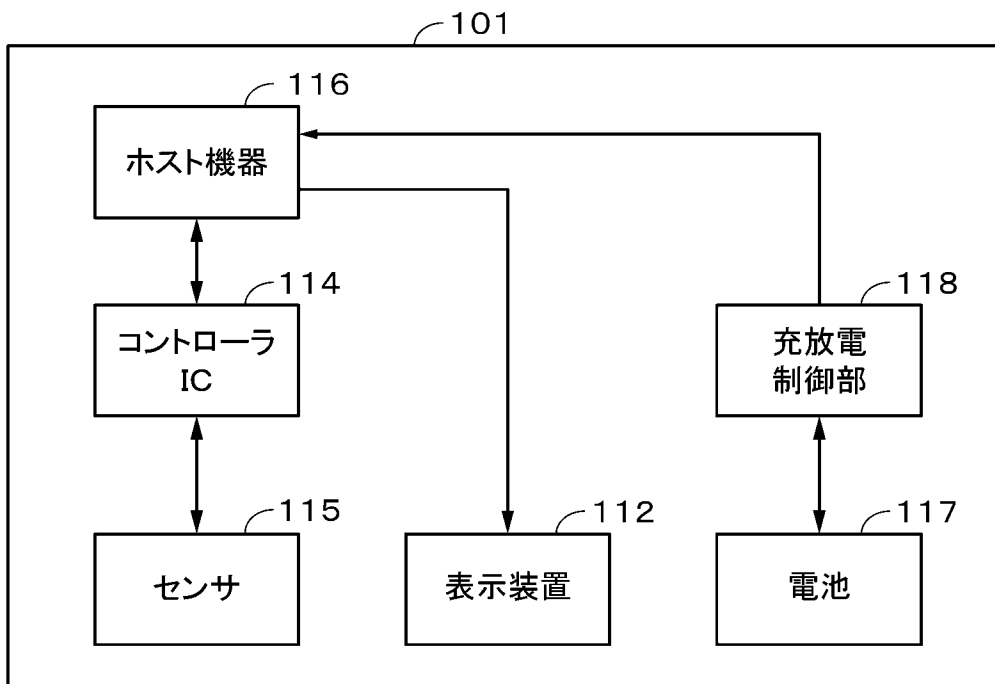
51



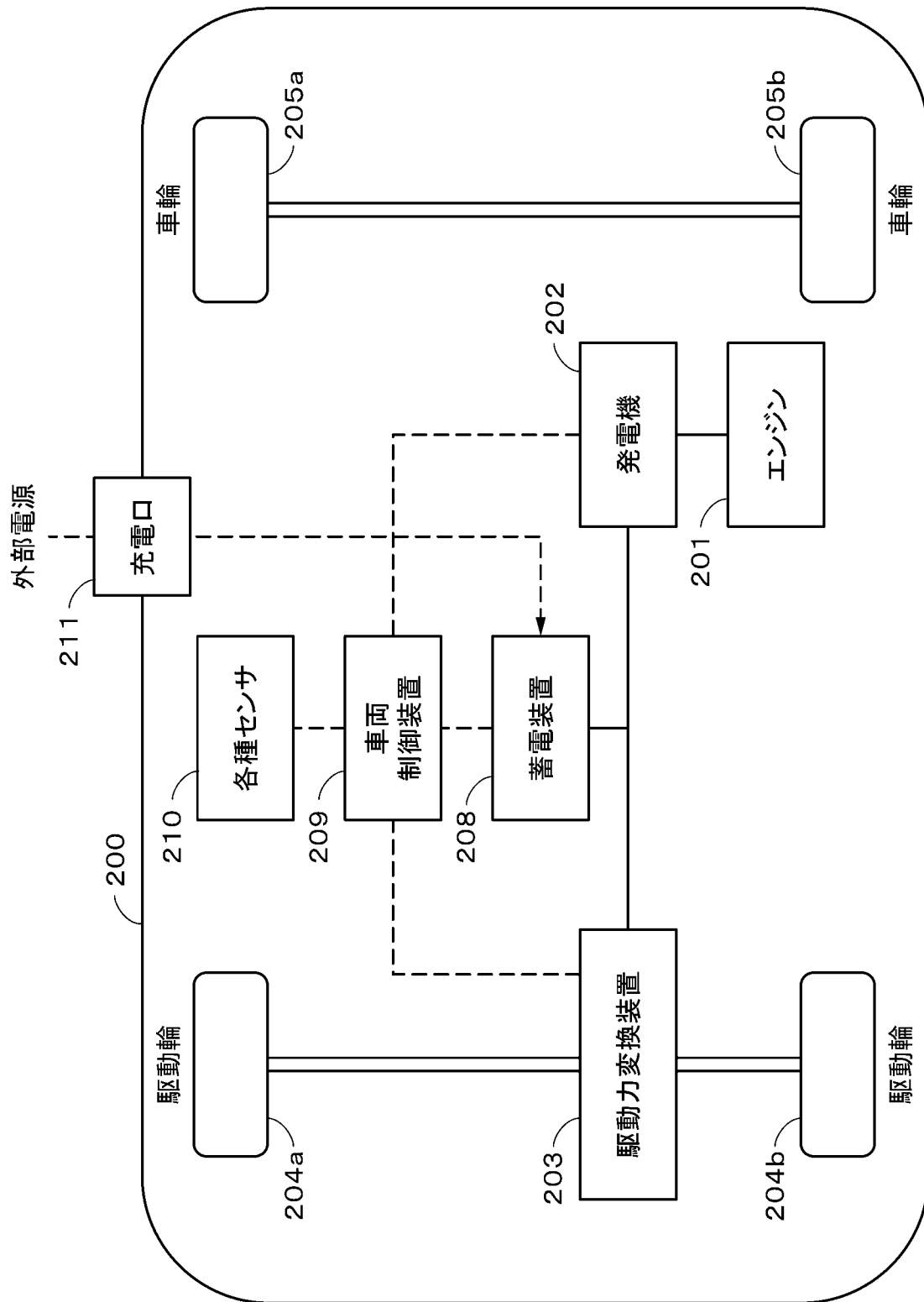
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/14 (2006.01) i, H01M2/02 (2006.01) i, H01M2/16 (2006.01) i,
H01M10/04 (2006.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/0585 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M2/14, H01M2/02, H01M2/16, H01M10/04, H01M10/0562, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-220099 A (TDK CORPORATION) 07 December 2015, paragraphs [0029]-[0038], fig. 1 (Family: none)	1-7, 9-10, 12, 14-15, 18-22 8, 11, 13, 16-17
Y	JP 2010-251077 A (ULVAC, INC.) 04 November 2010, claim 4, paragraph [0002] (Family: none)	8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 May 2019 (31.05.2019)

Date of mailing of the international search report
11 June 2019 (11.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-26944 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 06 February 2014, claims 1, 3, paragraph [0010] & KR 10-2014-0016809 A	11, 13
Y	JP 2016-192370 A (SONY CORP.) 10 November 2016, example 2-1 (Family: none)	16-17
Y	JP 2016-201310 A (HITACHI, LTD.) 01 December 2016, claim 1, paragraphs [0053]-[0054], [0062]-[0063], fig. 1 (Family: none)	23-26
Y	WO 2013/008677 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 17 January 2013, paragraphs [0056], [0059], fig. 1 & US 2014/0120409 A1, paragraphs [0063], [0067], fig. 1 & CN 103636054 A	23-26
P, X	WO 2018/186449 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 11 October 2018, claims 1, 11-13, paragraphs [0018], [0050], [0052], [0069], [0089], [0095], fig. 1-2, 8-12 (Family: none)	1, 5, 8, 10, 12, 14-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M2/14(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M2/14, H01M2/02, H01M2/16, H01M10/04, H01M10/0562, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2019年
 日本国実用新案登録公報 1996-2019年
 日本国登録実用新案公報 1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-220099 A (TDK株式会社) 2015.12.07, 段落0029-0038, 図1 (ファミリーなし)	1-7, 9-10, 12, 14-15, 18-22 8, 11, 13, 16-17
Y	JP 2010-251077 A (株式会社アルバック) 2010.11.04, 請求項4, 段落0002 (ファミリーなし)	8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 31.05.2019	国際調査報告の発送日 11.06.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松嶋 秀忠 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	9 8 3 6
---	--	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-26944 A (日産自動車株式会社) 2014.02.06, 請求項1, 3, 段落0010 & KR 10-2014-0016809 A	11, 13
Y	JP 2016-192370 A (ソニー株式会社) 2016.11.10, 実施例2-1 (ファミリーなし)	16-17
Y	JP 2016-201310 A (株式会社日立製作所) 2016.12.01, 請求項1, 段落0053-0054, 0062-0063, 図1 (ファミリーなし)	23-26
Y	WO 2013/008677 A1 (株式会社 村田製作所) 2013.01.17, 段落0056, 0059, 図1 & US 2014/0120409 A1, 段落0063, 0067, 図1 & CN 103636054 A	23-26
P, X	WO 2018/186449 A1 (株式会社村田製作所) 2018.10.11, 請求項1, 11-13, 段落0018, 0050, 0052, 0069, 0089, 0095, 図1-2, 8-12 (ファミリーなし)	1, 5, 8, 10, 12, 14-22