

(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
2021年4月29日(29.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/079698 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/036864

(22) 国際出願日: 2020年9月29日(29.09.2020)

(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 2019-192583 2019年10月23日(23.10.2019) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

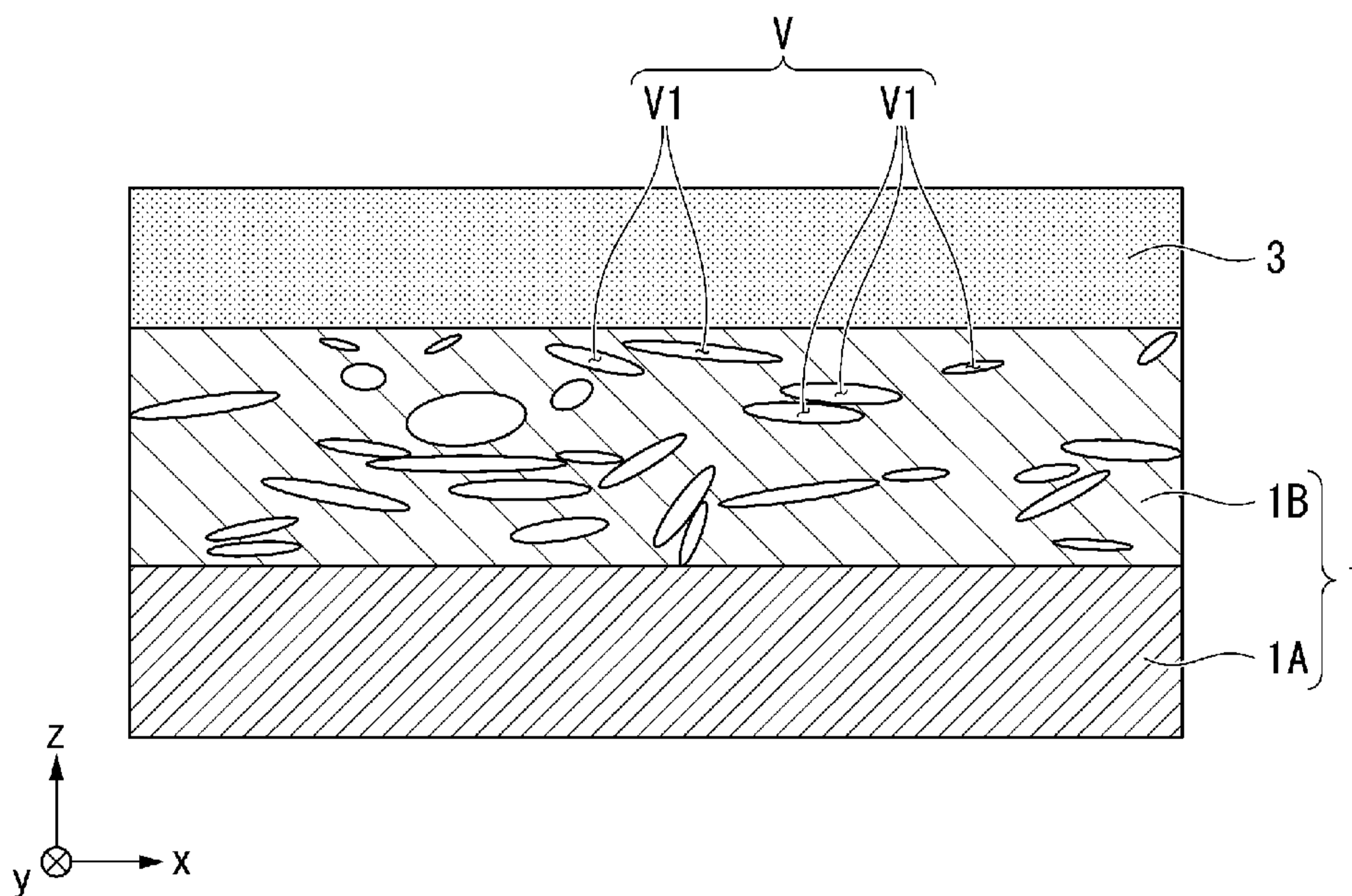
(72) 発明者: 田中 禎一(TANAKA Teiichi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 塚田 岳夫(TSUKADA Takeo); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池



(57) Abstract: This all-solid-state battery is provided with a positive electrode layer, a negative electrode layer and a solid electrolyte layer that is positioned between the positive electrode layer and the negative electrode layer; the positive electrode layer comprises a positive electrode collector and a positive electrode active material layer that is in contact with the positive electrode collector; the negative electrode layer comprises a negative electrode collector and a negative electrode active material layer that is in contact with the negative electrode collector; at least one of the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer internally has a plurality of voids; and the plurality of voids include anisotropic voids that have an aspect ratio of from 2 to 29, said aspect ratio being obtained by dividing the length in the major axis direction by the length in the minor axis direction.

WO 2021/079698 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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))

(57) 要約: この全固体電池は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間にある固体電解質層とを備え、前記正極層は、正極集電体と、前記正極集電体に接する正極活物質層と、を有し、前記負極層は、負極集電体と、前記負極集電体に接する負極活物質層と、を有し、前記正極活物質層と前記負極活物質層とのうち少なくとも一方は、内部に複数の空隙を有し、前記複数の空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下である異方性空隙を有する。

明 細 書

発明の名称：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関する。

本願は、2019年10月23日に、日本に出願された特願2019-192583号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、電池は種々の用途で利用されている。電池は、例えば携帯電池等にも利用され、小型軽量化、薄膜化、信頼性の向上が求められている。電解液を用いた電池は、液漏れおよび液の枯渇等の問題がある。そこで、固体電解質を用いた全固体電池に注目が集まっている。

[0003] 全固体電池は、正極層と負極層と固体電解質層とを有する。正極または負極は、全固体電池を充放電すると膨張収縮する。正極又は負極の膨張収縮によって生じた歪みは、クラックの発生原因の一つであり、各層の積層界面における剥離の原因の一つである。

[0004] 例えば、特許文献1には、空隙率の異なる3層の固体電解質層を正極層と負極層との間に有する全固体電池が開示されている。空隙率の異なる3層の固体電解質層は、内部応力を緩和し、クラックの発生を抑制する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/175993号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] クラック及び界面剥離は、内部抵抗が増大する原因の一つであり、サイクル特性の低下の原因の一つである。

[0007] 特許文献1には、クラックを抑制する一つの手法が記載されている。しかしながら、構造が複雑であり、製造しにくい。また積層方向の厚みが増え、

全固体電池全体の厚みが増加する。

[0008] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、クラックの発生及び積層界面における剥離を抑制できる全固体電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 発明者らは、内部応力の発生原因である負極層又は正極層に所定の形状の空隙を設けることで、全固体電池に生じる内部応力を緩和し、クラック又は界面剥離の発生を抑制できることを見出した。すなわち、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0010] (1) 第1の態様にかかる全固体電池は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間にある固体電解質層とを備え、前記正極層は、正極集電体と、前記正極集電体に接する正極活物質層と、を有し、前記負極層は、負極集電体と、前記負極集電体に接する負極活物質層と、を有し、前記正極活物質層と前記負極活物質層とのうち少なくとも一方は、内部に複数の空隙を有し、前記複数の空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下である異方性空隙を有する。

[0011] (2) 上記態様にかかる全固体電池において、前記正極層及び前記負極層のそれぞれに並んでその外周に配置するサイドマージン層のうち少なくとも一部は、内部に複数の空隙を有し、前記複数の空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下である異方性空隙を有していてもよい。

[0012] (3) 上記態様にかかる全固体電池において、前記複数の空隙のうち30%以上が、前記異方性空隙であってもよい。

[0013] (4) 上記態様にかかる全固体電池において、前記異方性空隙の長軸方向は、前記正極活物質層又は前記負極活物質層が広がる面内方向と略一致してもよい。

[0014] (5) 上記態様にかかる全固体電池において、前記異方性空隙の長軸方向の平均長さは、0.2 μm 以上40 μm 以下であり、前記異方性空隙の短軸方向の平均長さは、0.1 μm 以上5 μm 以下であってもよい。

[0015] (6) 上記態様にかかる全固体電池の前記正極活物質層又は前記負極活物質層において前記複数の空隙が占める割合が、3%以上30%以下であってもよい。

[0016] (7) 上記態様にかかる全固体電池は、前記正極層と前記負極層とのうち少なくとも一方と前記固体電解質層との間に、イオン伝導性を有する中間層を有してもよく、前記中間層は、複数の空隙を有し、前記中間層において複数の空隙が占める割合が0.1%以上8%以下であってもよい。

発明の効果

[0017] 上記態様にかかる全固体電池は、クラックの発生及び積層界面における剥離を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態にかかる全固体電池の断面模式図である。

[図2]本実施形態にかかる全固体電池の要部の拡大図である。

[図3]第1変形例にかかる全固体電池の要部の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0020] まず方向について定義する。後述する正極層1及び負極層2が積層されている方向をz方向とする。また後述する正極層1及び負極層2が広がる面内方向のうちの一方向をx方向として、x方向と直交する方向をy方向とする。

[0021] [全固体電池]

図1は、第1実施形態にかかる全固体電池の要部を拡大した断面模式図である。図1に示すように、全固体電池10は、積層体4を有する。積層体4は、複数の正極層1と、複数の負極層2と、正極層1と負極層2との間に位

置する固体電解質層3とを有する。正極層1は、第1電極層の一例であり、負極層2は、第2電極層の一例である。第1電極層と第2電極層は、いずれか一方が正極として機能し、他方が負極として機能する。正極層1と負極層2は、対応する極性の外部端子にそれぞれ接続し、正極層1と負極層2とは互いに接することはない。

[0022] 正極層1はそれぞれ第1外部端子5に接続され、負極層2はそれぞれ第2外部端子6に接続されている。第1外部端子5及び第2外部端子6は、外部との電気的な接点である。

[0023] (積層体)

積層体4は、複数の正極層1と複数の負極層2と複数の固体電解質層3とを有する。それぞれの正極層1と負極層2との間には、固体電解質層3がそれぞれ位置する。正極層1と負極層2の間で固体電解質層3を介したリチウムイオンの授受により、全固体電池10の充放電が行われる。

[0024] 「正極層および負極層」

正極層1及び負極層2は、例えば、積層体4内にそれぞれ複数ある。正極層1及び負極層2は、固体電解質層3を挟んでz方向に交互に積層されている。それぞれの正極層1及び負極層2は、x-y面内に広がる。正極層1の第1端部は第1外部端子5に接続され、第2端部は第2外部端子6に向って延びる。正極層1の第2端部は、第2外部端子6とは接続されない。負極層2の第1端部は第2外部端子6に接続され、第2端部は第1外部端子5に向って延びる。負極層2の第2端部は、第1外部端子5とは接続されない。正極層1と第2外部端子6との間及び負極層2と第1外部端子5との間には、固体電解質層3と同様の材料が存在する。

[0025] 正極層1は、正極集電体層1Aと正極活物質層1Bとを有する。負極層2は、負極集電体層2Aと負極活物質層2Bとを有する。

[0026] 正極集電体層1A及び負極集電体層2Aは、x-y面内に広がる。正極集電体層1A及び負極集電体層2Aは、導電性に優れる材料を含む。正極集電体層1A及び負極集電体層2Aは、全固体電池10をx-y平面に沿って区分し

た際に、導電性に優れる材料を50%以上含む部分である。導電性に優れる材料は、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルである。銅は、正極活物質、負極活物質及び固体電解質と反応しにくい。例えば、正極集電体層1A及び負極集電体層2Aに銅を用いると、全固体電池10の内部抵抗を低減できる。正極集電体層1Aと負極集電体層2Aを構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよい。

[0027] 正極集電体層1Aは、後述する正極活物質を含んでもよい。負極集電体層2Aは、後述する負極活物質を含んでもよい。それぞれの集電体層に含まれる活物質の含有比は、集電体として機能する限り特に限定はされない。正極集電体層1Aにおける導電性材料と正極活物質との体積比率は、例えば、90:10~70:30の範囲内である。同様に、負極集電体層2Aにおける導電性材料と負極活物質との体積比率は、例えば、90:10~70:30の範囲内である。正極集電体層1A及び負極集電体層2Aがそれぞれ正極活物質及び負極活物質を含むと、正極集電体層1Aと正極活物質層1Bとの密着性及び負極集電体層2Aと負極活物質層2Bとの密着性が向上する。

[0028] 正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、x-y面内に広がる。正極活物質層1Bは、正極集電体層1Aの片面又は両面に形成される。正極集電体層1Aのうち対向する負極層2が存在しない側の面には、正極活物質層1Bは無くてもよい。また負極活物質層2Bは、負極集電体層2Aの片面又は両面に形成される。負極集電体層2Aのうち対向する正極層1が存在しない側の面には、負極活物質層2Bは無くてもよい。例えば、積層体4の最上層又は最下層に位置する正極層1又は負極層2は、片面に正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを有さなくてもよい。

[0029] 正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、充放電時に電子を授受する活物質を含む。正極活物質層1Bは、正極活物質を含む。負極活物質層2Bは負極活物質を含む。正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、それぞれ導電助剤や結着剤等を含んでもよい。正極活物質及び負極活物質は、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離できることが好ましい。

[0030] 正極活物質及び負極活物質は、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物である。正極活物質及び負極活物質は、具体的には例えば、リチウムマンガ複合酸化物 $Li_2Mn_aMa_{1-a}O_3$ ($0.8 \leq a \leq 1$ 、 $Ma = Co, Ni$)、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$)、リチウムマンガンスピネル ($LiMn_2O_4$)、一般式： $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ($x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 $LiMbPO_4$ (ただし、Mbは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素)、リン酸バナジウムリチウム ($Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_2VTi(PO_4)_3$ 、 $LiVOPO_4$)、 $Li_2MnO_3-LiMcO_2$ ($Mc = Mn, Co, Ni$) で表されるLi過剰系固溶体正極、チタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$)、 $Li_sNi_tCo_uAl_vO_2$ ($0.9 < s < 1.3$ 、 $0.9 < t + u + v < 1.1$) で表される複合金属酸化物等である。

[0031] 正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを構成する活物質には明確な区別がなく、2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。

[0032] 正極活物質層1Bと負極活物質層2Bとのうち少なくとも一方は、内部に複数の空隙を有する。図2は、本実施形態にかかる全固体電池10の正極層1と固体電解質層3との界面近傍を拡大した模式図である。図2に示す正極活物質層1Bは複数の空隙Vを有する。図2では、正極活物質層1Bを例示したが、負極活物質層2Bが複数の空隙Vを有してもよく、正極活物質層1B及び負極活物質層2Bが複数の空隙Vを有してもよい。

[0033] 複数の空隙Vは、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを構成する活物質の間に形成されている。活物質は充放電時の電子の伝導を担うため、正極活物質層1B及び負極活物質層2B内に活物質を密に充填することが一般的である。複数の空隙Vは、意図的に設けられたものである。

[0034] 正極活物質層 1 B 又は負極活物質層 2 B において複数の空隙 V が占める割合（以下、複数の空隙 V の面積率と称する。）は、例えば 3 % 以上 30 % 以下である。複数の空隙 V の面積率は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）によって得られた複数の断面画像のそれぞれを二値化した際の黒色領域の面積率の平均値として求められる。以下、複数の空隙 V の面積率の具体的な求め方を正極活物質層 1 B に複数の空隙 V が存在する場合を例に示す。

[0035] まず正極活物質層 1 B の x z 断面と y z 断面をそれぞれ 5 枚ずつ撮影する。それぞれの画像において正極活物質層 1 B の面積をそれぞれ求める。実際の SEM 像において正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B との界面及び正極活物質層 1 B と固体電解質層 3 との界面は、平坦ではない。そのため正極活物質層 1 B の面積は、正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B との界面の平均高さ位置に広がる x y 平面と、正極活物質層 1 B と固体電解質層 3 との界面の平均高さ位置に広がる x y 平面と、の間に挟まれる領域の面積として換算する。

[0036] 次に、それぞれの画像における複数の空隙 V の面積を求める。複数の空隙 V の面積は、例えば、以下の手順で求められる。まず、撮影した画像のそれぞれから正極集電体層 1 A の導電性材料の部分の輝度と、複数の空隙 V の部分の輝度と、を抽出する。正極集電体層 1 A の導電性材料の部分は白色であり、それぞれの画像における輝度上限とみなす。複数の空隙 V は黒色であり、それぞれの画像における輝度下限とみなす。輝度上限と輝度下限の間がそれぞれの画像における輝度範囲となる。次に、それぞれの画像における輝度下限から輝度範囲の 5 % だけ輝度上限側の輝度を閾値として、それぞれの画像を二値化する（以下、二値化後の画像を二値化画像と称する。）。二値化画像において閾値より輝度が低い部分は黒色領域となり、閾値より輝度が高い部分は白色領域となる。二値化画像における黒色領域の面積が複数の空隙 V の面積となる。そして、それぞれの画像における複数の空隙 V の正極活物質層 1 B の面積率を求め、平均値を算出することで複数の空隙 V の面積率が求まる。なお、長径のサイズが 50 nm 以下の異方性空隙 V 1 は SEM

(倍率500倍から5000倍の範囲)で適切に確認することが難しく、面積率、後述する異方性空隙V1の複数の空隙に対する比率、及び異方性空隙V1のサイズ測定の際には除外する。

[0037] 複数の空隙Vのうち少なくとも一つは、異方性空隙V1である。異方性空隙V1は、複数の空隙Vうちの30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。異方性空隙V1は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下の空隙である。

[0038] 図2では、異方性空隙V1を模式的に楕円で図示した。しかしながら、異方性空隙V1の形状は問わない。異方性空隙V1は、例えば、不定形である。空隙が不定形の場合、二値化画像における一つの黒色領域を包含する面積が最も小さい所定の楕円を当該空隙の形状と擬制し、擬制した楕円の長軸方向の長さ L_{Le} と短軸方向の長さ S_{Le} を当該空隙の長軸方向の長さ L_{Lc} と短軸方向の長さ S_{Lc} とする。ここで、空隙の形状と擬制する楕円の決定は以下のように行う。楕円を包含する、面積が最も小さい楕円のうち、楕円の長軸方向の長さ L_{Le} を空隙Vの長さが最も長い方向の長さ L_{Lc} に重ね合わせたときに($L_{Le} = L_{Lc}$)、短軸方向の長さ S_{Le} が最も短い楕円をこの空隙の形状と擬制する。

[0039] 異方性空隙V1の長軸方向の平均長さは、例えば0.2 μ m以上100 μ m以下であり、0.2 μ mより大きく40 μ m以下であることが好ましい。異方性空隙V1の短軸方向の平均長さは、例えば0.1 μ m以上50 μ m以下であり、好ましくは0.1 μ mより大きく20 μ m以下であり、より好ましくは0.1 μ mより大きく5 μ m以下である。異方性空隙V1が複数ある場合における異方性空隙V1の長軸方向及び短軸方向の平均長さは、上述の10枚の二値化画像のそれぞれから2つずつ異方性空隙V1を抽出し、計20個の異方性空隙V1の平均値として求める。

[0040] また異方性空隙V1は、xy面内に配向していることが好ましい。「xy面内に配向する」とは、異方性空隙V1の長軸方向がz方向から45度以上

傾いていることを意味する。また異方性空隙V1の長軸方向は、x y平面が広がる面内方向と略一致することが好ましい。異方性空隙V1の長軸方向が面内方向と略一致するとは、異方性空隙V1の長軸方向のx y平面に対する傾き角が10度以下であることを意味する。

[0041] 「固体電解質層」

固体電解質層3は、それぞれの正極層1と負極層2との間に位置する。後述するように、正極層1と第2外部端子6との間及び負極層2と第1外部端子5との間において、固体電解質層3と同様の材料のサイドマージン層11、12を備えていてもよい。

[0042] 固体電解質層3は、固体電解質を含む。固体電解質は、外部から印加された電場によってイオンを移動させることができる物質（例えば、粒子）である。例えば、リチウムイオンは、外部から印加された電場によって固体電解質内を移動する。また固体電解質は、電子の移動を阻害する絶縁体である。

[0043] 固体電解質は、例えば、リチウムを含む。固体電解質は、例えば、酸化物系材料、硫化物系材料のいずれでもよい。固体電解質は、例えば、ペロブスカイト型化合物、リシコン型化合物、ガーネット型化合物、ナシコン型化合物、チオリシコン型化合物、ガラス化合物、リン酸化合物のいずれでもよい。La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃は、ペロブスカイト型化合物の一例である。Li_{1.4}Zn(GeO₄)₄は、リシコン型化合物の一例である。Li_{1.7}La₃Zr₂O₁₂はガーネット型化合物の一例である。LiZr₂(PO₄)₃、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃、Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃、Li_{1.55}Al_{0.2}Zr_{1.7}Si_{0.25}P_{0.75}O₁₂、Li_{1.4}Na_{0.1}Zr_{1.5}Al_{0.5}(PO₄)₃、Li_{1.4}Ca_{0.25}Er_{0.3}Zr_{1.7}(PO₄)_{3.2}、Li_{1.4}Ca_{0.25}Yb_{0.3}Zr_{1.7}(PO₄)_{3.2}は、ナシコン型化合物の一例である。Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄、Li₃PS₄は、チオリシコン型化合物の一例である。Li₂S-P₂S₅、Li₂O-V₂O₅-SiO₂は、ガラス化合物の一例である。Li₃PO₄、Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O₄、Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}はリン酸化合物の一例である。固体電解質は、これらの化合物を1種以上含んでもよ

い。

[0044] 固体電解質の形状は特に問わない。固体電解質の形状は、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤ状、ロッド状、不定形である。固体電解質の粒径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。粒子の粒径は、粒度分布測定により得られる測定値（D50）より求める。D50は、粒度分布測定で得られた分布曲線における積算値が50%である粒子の直径である。粒子の粒度分布は、例えば、レーザ回折・散乱法（マイクロトラック法）を用いた粒度分布測定装置により測定される。

[0045] 「サイドマージン層」

積層体4は、図1に示すように、正極層1および負極層2のそれぞれに並んでその外周に配置し、固体電解質を含むサイドマージン層11、12を備える。サイドマージン層11、12をそれぞれ、正極サイドマージン層、負極サイドマージン層ということがある。

[0046] サイドマージン層11、12が含む固体電解質は、固体電解質層3が含む固体電解質と同じであっても、異なってもよい。

[0047] サイドマージン層11、12は、固体電解質層3と正極層1との段差、ならびに固体電解質層3と負極層2との段差を解消するために設けることが好ましい。したがってサイドマージン層11、12は、固体電解質層3の主面において、正極層1ならびに負極層2以外の領域に、正極層1または負極層2と略同等の高さで（すなわち、正極層1および負極層2のそれぞれに並んで配置するように）形成される。サイドマージン層11、12の存在により、固体電解質層3と正極層1ならびに固体電解質層3と負極層2との段差が解消されるため、固体電解質3と各電極層との緻密性が高くなり、全固体電池の焼成による層間剥離（デラミネーション）や反りが生じにくくなる。

[0048] サイドマージン層11、12のうちの少なくとも一部は、内部に複数の空隙を有するものとすることができる。サイドマージン層11、12が内部に複数の空隙を有さない場合、サイドマージン層11、12は、固体電解質層

3と同じ構成とすることができる。サイドマージン層11、12のいずれも内部に複数の空隙を有することが好ましい。サイドマージン層11、12の内部に含まれる複数の空隙の構成は、正極活物質層1Bと負極活物質層2Bとの少なくとも一方に含まれる複数の空隙Vと同様のものとすることができる。

[0049] 複数の空隙のうち少なくとも一つは、異方性空隙である。異方性空隙は、サイドマージン層に含まれる複数の空隙のうちの30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。異方性空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上29以下の空隙である。

[0050] サイドマージン層11、12において複数の空隙が占める割合は、(以下、サイドマージン層における複数の空隙の面積率と称する。)は、例えば3%以上30%以下である。サイドマージン層における複数の空隙の面積率は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)によって得られた複数の断面画像のそれぞれを二値化した際の黒色領域の面積率の平均値として、正極活物質1Bおよび負極活物質2Bにおける複数の空隙の面積率と同様の方法で求められる。

[0051] (端子)

第1外部端子5及び第2外部端子6は、例えば、導電性に優れる材料が用いられる。第1外部端子5及び第2外部端子6は、例えば、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズ、ニッケルのいずれかである。第1外部端子5及び第2外部端子6は、単層でも複数層でもよい。

[0052] (保護層)

全固体電池10は、積層体4や端子を電氣的、物理的、化学的に保護する保護層を外周に有してもよい。保護層は、例えば、絶縁性、耐久性、耐湿性に優れ、環境的に安全な材料が好ましい。保護層は、例えば、ガラス、セラミックス、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂である。保護層の材料は1種類だけでも良いし、複数を併用してもよい。保護層は単層でもよいし、複数層でも

よい。保護層は、熱硬化性樹脂とセラミックスの粉末を混合させた有機無機ハイブリットが好ましい。

[0053] 次いで、本実施形態に係る全固体電池の製造方法を説明する。

全固体電池10は、同時焼成法により作製してもよいし、逐次焼成法により作製してもよい。同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成する方法である。逐次焼成法は、各層を積層するごとに焼成する方法である。同時焼成法は、逐次焼成法より作業工程が簡便である。また同時焼成法により作製された積層体4は、逐次焼成法により作製された積層体4より緻密である。以下、同時焼成法を用いる場合を例に説明する。

[0054] まず積層体4を構成する各層のペーストを作製する。正極集電体層1A、正極活物質層1B、固体電解質層3、サイドマージン層11、12、負極活物質層2B及び負極集電体層2Aとなる材料をそれぞれペースト化する。ペースト化の方法は、特に限定されない。例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストが得られる。ビヒクルは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、バインダーが含まれる。

[0055] 正極活物質層1Bと負極活物質層2Bとのうち少なくとも一方のビヒクルには、フィラーを添加する。サイドマージン層11、12の内部に空隙を含める場合、サイドマージン層11、12のビヒクルにもフィラーを添加する。フィラーは、例えば、脱バインダー、樹脂材料、炭素材料である。フィラーは、いずれも焼成時に揮発する。フィラーとして用いられる炭素材料は焼成時に揮発し、導電助剤とは区別できる。フィラーは、例えば、鱗片状黒鉛や無定形炭素、造孔材である。造孔材は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂粒子である。フィラーは、形状に異方性を有する。フィラーの長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比は、例えば、2以上29以下である。フィラーは、焼成時に揮発することで異方性空隙V1となる。添加するフィラーの大きさは、焼成により活物質が収縮し、空隙の大きさも収縮する。フィラーの大きさは、活物質の収縮率から逆算し、狙いの空隙の大きさよりも大きくする。例えば、焼成

による収縮率が0.8であった場合、直径4 μm の空隙を形成するには、 $4 \mu\text{m} \div 0.8 = 5 \mu\text{m}$ と計算でき、直径5 μm のフィラーを添加する。

[0056] 次いで、グリーンシートを作製する。グリーンシートは、ペーストをシート状に加工したものである。グリーンシートは、例えば、ペーストをPET（ポリエチレンテレフタレート）などの基材に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材から剥離して得られる。ペーストの塗布方法は、特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

[0057] 正極活物質層1B及び負極活物質層2Bのグリーンシートを作製する際に、塗布速度を制御したり、開口を有するメッシュを介して塗布することで、フィラーをxy面内方向に配向させることができる。フィラーがxy面内方向に配向すると、作製後の正極活物質層1B及び負極活物質層2Bにおいて異方性空隙V1がxy面内方向に配向する。

[0058] 作製したそれぞれのグリーンシートは、所望の順序、積層数で積み重ねられる。必要に応じアライメント、切断等を行い、積層体を作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極集電体層の端面と負極集電体層の端面が一致しないように、正極集電体層及び負極集電体層をアライメントする。

[0059] 積層体は、以下に説明する正極活物質層ユニット及び負極活物質層ユニットを準備してから作製してもよい。

[0060] まずPETフィルム上に固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でシート状に形成し、乾燥させる。次いで、固体電解質層のグリーンシート上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを印刷し、乾燥させる。そして、正極層以外の固体電解質層シートの領域に、サイドマージン層用ペーストをスクリーン印刷し、乾燥することで正極層と略同等の高さのサイドマージン層を形成する。

[0061] 次いで、乾燥した正極活物質層用ペースト上に、スクリーン印刷により正極集電体層用ペーストを印刷し乾燥させる。さらに乾燥した正極集電体層用

ペースト上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを再度印刷し、乾燥させる。そして、PETフィルムを剥離することで正極ユニットを作製する。正極ユニットは、固体電解質層3の主面に正極活物質層1B／正極集電体層1A／正極活物質層1Bがこの順で積層された正極層1とサイドマージン層11と、が形成されている。

[0062] 同様の手順にて負極ユニットも作製する。負極ユニットは、固体電解質層3の主面に負極活物質層2B／負極集電体層2A／負極活物質層2Bがこの順に積層された負極層2とサイドマージン層12とが形成されている。

[0063] 次いで、正極ユニットと負極ユニットとを積層する。正極ユニットと負極ユニットとは、それぞれのユニットの固体電解質層同士が対面しないように積層する。積層された積層体は、正極活物質層1B／正極集電体層1A／正極活物質層1B／固体電解質層3／負極活物質層2B／負極集電体層2A／負極活物質層2B／固体電解質層3の順で積層されている。正極ユニットと負極ユニットとは、正極集電体層1Aが積層体の第1の端面に露出し、負極集電体層2Aが第1の端面と反対の第2の端面に露出するように、ずらして積み重ねられる。積層方向の最上層及び最下層には、例えば、所定厚みの固体電解質層用シートをさらに積み重ね、乾燥させる。

[0064] 次いで、作製した積層体を一括して圧着する。圧着は加熱しながら行う。加熱温度は、例えば、40～95℃とする。次いで、圧着した積層体を焼結する。焼結は、例えば、窒素雰囲気下で500℃以上1000℃以下の温度域で加熱する。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。焼結により積層体4が得られる。この際に、フィラーは異方性空隙V1となる。

[0065] 焼結体は、アルミナなどの研磨材とともに円筒型の容器に入れ、バレル研磨してもよい。研磨により焼結体の角が面取りされる。研磨は、サンドブラスト等で行ってもよい。

[0066] 最後に、積層体4に第1外部端子5と第2外部端子6をつける。第1外部端子5及び第2外部端子6はそれぞれ、正極集電体層1A又は負極集電体層2Aと電氣的に接触するよう形成する。例えば、積層体4の側面から露出し

た正極集電体層 1 A に第 1 外部端子 5 を接続し、積層体 4 の側面から露出した負極集電体層 2 A に第 2 外部端子 6 を接続する。第 1 外部端子 5 及び第 2 外部端子 6 は、例えば、スパッタ法、ディッピング法、スプレーコート法等で作製できる。

[0067] 本実施形態にかかる全固体電池は、正極活物質層 1 B と負極活物質層 2 B とのうち少なくとも一方が異方性空隙 V 1 を内部に有することで、クラック及び積層界面における剥離の発生を抑制できる。正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B に含まれる活物質は、充放電時に膨張収縮する。活物質の体積変化は内部応力を生み出し、クラック及び界面剥離の原因となりえるが、異方性空隙 V 1 が緩衝部として機能することでクラック及び界面剥離の発生を抑制できる。

[0068] 異方性空隙 V 1 のアスペクト比が 2 未満の場合、空隙の形状が略等方的となる。略等方的な空隙には圧力が均等に加わり、空隙が活物質の体積変化の緩衝部として十分に機能できない。これに対し、異方性空隙 V 1 は、その形状の異方性が原因となり、短軸方向につぶれやすく、活物質の体積変化を適切に緩衝できる。また異方性空隙 V 1 のアスペクト比が 2 9 より大きい場合は、空隙に隣接する活物質に歪みが集中し、空隙に隣接する活物質にクラックが生じやすくなる。

[0069] また正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B は、主に z 方向に膨張収縮する。異方性空隙 V 1 が x y 面内に配向すると、異方性空隙 V 1 の短軸方向が z 方向となる。異方性空隙 V 1 は短軸方向につぶれやすく、異方性空隙 V 1 の短軸方向が z 方向となることで、より効果的にクラック及び界面剥離を抑制できる。

[0070] また極端に大きな異方性空隙 V 1 は、クラック等の発生起因となりうる。異方性空隙 V 1 の長軸方向の長さが 0.2 μm 以上 40 μm 以下であり、異方性空隙 V 1 の短軸方向の長さが 0.1 μm 以上 5 μm 以下であることで、クラック及び界面剥離をより効果的に抑制できる。

[0071] また複数の空隙 V の面積率が 3% 以上 30% 以下であれば、全固体電池の

容量低下を抑制しつつ、クラック及び界面剥離を抑制できる。

[0072] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

[0073] (第1変形例)

図3は、第1変形例にかかる全固体電池の要部を拡大した断面図である。図3は、全固体電池の正極層1と固体電解質層3との界面近傍を拡大した図である。図3に示す全固体電池は、正極層1と固体電解質層3との間に中間層7を有する点が、図2に示す全固体電池と異なる。図3では、正極層1と固体電解質層3との間に中間層7を有する例を示したが、負極層2と固体電解質層3との間に中間層7を有してもよい。

[0074] 中間層7は、x-y面内に広がり、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bと固体電解質層3との間に位置する。中間層7は、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを構成する活物質と固体電解質層3を構成する固体電解質との間の組成を有する層である。例えば、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bがリン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4) であり、固体電解質がリン酸ジルコニウムリチウム ($\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) の場合、中間層7はバナジウムを含むリン酸ジルコニウムリチウム又はジルコニウムを含むリン酸バナジウムリチウムである。バナジウムを含むリン酸ジルコニウムリチウムは、リン酸ジルコニウムリチウムのジルコニウムの一部がバナジウムに置換されたものである。ジルコニウムを含むリン酸バナジウムリチウムは、リン酸バナジウムリチウムのバナジウムの一部がジルコニウムに置換されたものである。中間層7は、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bと固体電解質層3との間の接合強度を高める。

[0075] 中間層7は、例えば、複数の空隙V2を有してもよい。中間層7において複数の空隙V2が占める割合は0.1%以上8%以下であることが好ましい。中間層7も複数の空隙V2を有すると、活物質の膨張収縮に伴う内部応力

を緩和でき、クラック及び界面剥離の発生をより効果的に抑制できる。また中間層7における複数の空隙V2が占める割合が高すぎないことで、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bと固体電解質層3との間の接合強度を維持でき、界面剥離の発生をより効果的に抑制できる。

[0076] 中間層7は、予め構成元素を調整した層を別途作製し、固体電解質層3と正極活物質層1B又は負極活物質層2Bとの間に挿入して得られる。また焼成条件を調整して、固体電解質層3の構成元素（例えばジルコニウム）を正極活物質層1B又は負極活物質層2Bに熱拡散させてもよいし、正極活物質層1B又は負極活物質層2Bの構成元素（例えばバナジウム）を固体電解質層3に熱拡散させてもよい。

[0077] 第1変形例にかかる全固体電池は、第1実施形態にかかる全固体電池と同様の効果を奏する。また中間層7により正極活物質層1B又は負極活物質層2Bと固体電解質層3との間の接合強度を高め、界面剥離の発生をより効果的に抑制できる。

実施例

[0078] (実施例1)

実施例1の全固体電池は以下のようにして作製した。

[0079] (活物質の作製)

活物質として、以下の方法で作製したリン酸バナジウムリチウムを用いた。Li₂CO₃とV₂O₅とNH₄H₂PO₄とを出発材料とし、ボールミルで16時間湿式混合を行い、脱水乾燥した後に得られた粉体を850℃で2時間、窒素水素混合ガス中で仮焼した。仮焼品をボールミルで湿式粉碎を行った後、脱水乾燥して活物質を得た。この作製した粉体がLi₃V₂(PO₄)₃と同様の結晶構造であることを、X線回折装置を使用して確認した。

[0080] (活物質層用ペーストの作製)

活物質層用ペーストは、ともに得られた活物質の粉末95部と、フィラー（ポリエチレン）2部と、部扁平形状の炭素材料（人造黒鉛：TIMREX（登録商標）Graphite KS-6L）粉末3部に、バインダーとしてエチルセルロ

ース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、混合・分散して正極活物質層用ペーストおよび負極活物質層用ペーストを作製した。フィラーは、長軸方向の長さが $0.63\mu\text{m}$ 、短軸方向の長さが $0.13\mu\text{m}$ で、アスペクト比が5.0のものを用いた。

[0081] (固体電解質の作製)

固体電解質として、以下の方法で作製したLZP系ナシコン型化合物(例： $\text{LiZr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$)を用いた。 Li_2CO_3 と ZrO_2 と CaCO_3 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を出発材料として、ボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥し、次いで得られた粉末を 900°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼後、ボールミルで16時間湿式粉砕を行った後、脱水乾燥して固体電解質の粉末を得た。作製した粉体の結晶構造がLZP系ナシコン型化合物と同様であることは、X線回折装置(XRD)を使用して確認した。

[0082] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質層用ペーストは、固体電解質の粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部を加えてボールミルで湿式混合し、その後、ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを作製した。

[0083] (固体電解質層用シートの作製)

固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシートを成形し、厚さ $15\mu\text{m}$ の固体電解質層用シートを得た。

[0084] (集電体層用ペーストの作製)

正極集電体および負極集電体として、Cuと活物質であるリン酸バナジウムチタンリチウムとを体積比率で80/20となるように混合した後、得られた混合物100部と、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて混合・分散し、集電体層用ペーストを作製した。

[0085] (中間層用基材の作製)

中間層用基材の作製は、活物質として作製したリン酸バナジウムリチウム

の粉末と固体電解質で作製したL Z P系ナシコン型化合物粉末とをボールミルで16時間湿式混合を行い、脱水乾燥した後に得られた粉体を850℃で2時間、窒素水素混合ガス中で仮焼した。仮焼品をボールミルで湿式粉砕を行った後、脱水乾燥して中間層用基材粉末を得た。

[0086] (中間層用ペーストの作製)

中間層用ペーストは、中間層用基材粉末100部に、フィラー（ポリエチレン）0.5部と、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、混合・分散して中間層用ペーストを作製した。

[0087] (外部端子ペーストの作製)

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを混合および分散させて、熱硬化型の外部電極ペーストを作製した。

[0088] これらのペーストを用いて、以下のようにして実施例1の全固体電池を作製した。

[0089] (正極層ユニットの作製)

まず固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷を用いて厚さ0.2μmの中間層（第一正極中間層と呼ぶ）を形成し、80℃で10分間乾燥した。次に、その上にスクリーン印刷を用いて厚さ5μmの正極活物質層（第一正極活物質層と呼ぶ）を形成し、80℃で10分間乾燥した。さらにその上にスクリーン印刷を用いて厚さ5μmの正極集電体層を形成し、80℃で10分間乾燥した。さらにその上に、スクリーン印刷を用いて厚さ5μmの正極活物質層（第二正極活物質層と呼ぶ）を再度形成し、80℃で10分間乾燥した。さらにその上にスクリーン印刷を用いて厚さ0.2μmの中間層（第二正極中間層と呼ぶ）を再度形成し、80℃で10分間乾燥することで、固体電解質層用シートに正極層を作製した。次いで、正極層の一端の外周に、スクリーン印刷を用いて正極層と略同一平面の高さのマージン層を形成し、80℃で10分間乾燥した。次いで、PETフィルムを剥離することで、正極層ユニットのシートを得た。

[0090] (負極層ユニットの作製)

次いで、固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷を用いて厚さ0.2 μm の中間層(第一負極中間層と呼ぶ)を形成し、80°Cで10分間乾燥した。次に、その上に厚さ5 μm の負極活物質層(第一負極活物質層と呼ぶ)を形成し、80°Cで10分間乾燥した。さらにその上に、スクリーン印刷を用いて厚さ5 μm の負極集電体層を形成し、80°Cで10分間乾燥した。さらにその上に、スクリーン印刷を用いて厚さ5 μm の負極活物質層(第二負極活物質層と呼ぶ)を再度形成し、80°Cで10分間乾燥した。さらにその上にスクリーン印刷を用いて厚さ0.2 μm の中間層(第二負極中間層と呼ぶ)を再度形成し、80°Cで10分間乾燥することで、固体電解質層用シートに負極層を作製した。次いで、負極層の一端の外周に、スクリーン印刷を用いて負極層と略同一平面の高さのマージン層を形成し、80°Cで10分間乾燥した。次いで、PETフィルムを剥離することで、負極層ユニットのシートを得た。

[0091] (積層体の作製)

正極層ユニットと負極層ユニットを交互にそれぞれの一端が一致しないようにオフセットしながら複数積層し、積層基板を作製した。さら積層基板の両主面に、外層として固体電解質シートを複数積層し、200 μm の外層を設けた。これを金型プレスにより熱圧着した後、切断して未焼成の全固体電池の積層体を作製した。次いで、積層体を脱バイ・焼成することで、全固体電池の積層体を得た。積層体の焼成は、窒素中で昇温速度200°C/時間で焼成温度1000°Cまで昇温して、その温度に2時間保持し、自然冷却後に取り出した。フィラーは空隙になり、空隙の長軸長さは0.5 μm 、短軸長さは0.1 μm 、アスペクト比は5.0であった。

[0092] (外部電極形成工程)

全固体電池の積層体の端面に外部端子ペーストを塗布し、150°C、30分の熱硬化を行い、一对の外部電極を形成した。

[0093] 作製した全固体電池の寸法は、おおよそ4.5 mm×3.2 mm×1.1

mmであった。

[0094] 作製した全固体電池の初期容量及びサイクル特性を求めた。初期容量及びサイクル特性は、二次電池充放電試験装置を用いて行った。電圧範囲は、0.2Vから2.6Vまでとした。まずプレ処理として初回の充電のみを0.2C定電流充電にて行った。その後、サイクル特性を求めるための充放電を行った。充電は定電流定電圧で行った。充電は、0.2Cの電流値で充電し、2.6Vに到達後、0.2C電流値の5%の電流値になったときに終了した。放電は、0.1Cでの電流値で放電する条件で行った。なお、サイクル特性は容量維持率(%)として評価した。容量維持率(%)は、1サイクル目の放電容量を初期放電容量とし、初期放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合である。容量維持率(%)は、以下の数式で表される。

$$\text{容量維持率 (\%)} = \left(\frac{\text{「100サイクル後における放電容量」}}{\text{「1サイクル目の放電容量」}} \right) \times 100$$

[0095] また初期容量等を測定後の全固体電池を切断し、正極活物質層及び負極活物質層における空隙の面積率、空隙中における異方性空隙の割合、異方性空隙の形状、異方性空隙の配向方向、中間層における空隙の面積率を求めた。

[0096] (実施例2～6)

アスペクト比を一定にした条件で、空隙の長軸長さ、短軸長さを変更した点が実施例1と異なる。アスペクト比は、実施例1と同じ5.0とした。空隙の長軸長さ、短軸長さ及びアスペクト比は、正極活物質層及び負極活物質層のペーストに添加するフィラーの形状で調整した。実施例2～6においても実施例1と同様の測定を行った。

[0097] (実施例7～12)

空隙の長軸長さ、短軸長さを変更した点が実施例1と異なる。空隙の長軸長さ、短軸長さ及びアスペクト比は、正極活物質層及び負極活物質層のペーストに添加するフィラーの形状で調整した。実施例7～12においても実施例1と同様の測定を行った。

[0098] (実施例13～18)

空隙の短軸長さを一定として、空隙の長軸長さ及びアスペクト比を変更した点が実施例 1 と異なる。空隙の長軸長さ及びアスペクト比は、正極活物質層及び負極活物質層のペーストに添加するフィラーの形状で調整した。実施例 1 3～1 8 においても実施例 1 と同様の測定を行った。

[0099] (実施例 1 9)

長軸長さ 1 2. 5 μm 、短軸長さ 1. 1 μm のフィラーを用い、正極活物質層及び負極活物質層のペーストを作製する際に、メッシュを用いなかった。その他の条件は、実施例 1 と同様にした。実施例 1 9 の異方性空隙は、特に所定の方向に配向することなく、各異方性空隙における長軸の方向がランダムであった。実施例 1 9 においても実施例 1 と同様の測定を行った。

[0100] (実施例 2 0～2 4)

長軸長さ 1 2. 5 μm 、短軸長さ 1. 1 μm のフィラーを用い、正極活物質層及び負極活物質層のペーストにおける活物質粒子とフィラーとの構成比率を変更した。その他の条件は、実施例 1 と同様にした。実施例 2 0～2 4 においても実施例 1 と同様の測定を行った。

[0101] (実施例 2 5～2 8)

形状異方性を有するフィラーと形状異方性を有さないフィラーの 2 種類を用い、これらの混合比を変更した。形状異方性を有するフィラーの長軸長さは 1 2. 5 μm 、短軸長さは 1. 1 μm とした。その他の条件は、実施例 1 と同様にした。実施例 2 5～2 8 においても実施例 1 と同様の測定を行った。

[0102] (実施例 2 9)

中間層に添加するフィラーの量を変化させ、中間層の空隙率を変更した点が、実施例 2 1 と異なる。その他の条件は、実施例 2 1 と同様とした。

[0103] (比較例 1)

長軸長さ 0. 3 μm 、短軸長さ 0. 3 μm 、アスペクト比 1. 0 のフィラーを用いた点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0104] (比較例 2)

長軸長さ1.3 μm 、短軸長さ1.3 μm 、アスペクト比1.0のフィラーを用いた点が実施例1と異なる。その他の条件は、実施例1と同じとした。

[0105] (比較例3)

長軸長さ1.8 μm 、短軸長さ1.1 μm 、アスペクト比1.6のフィラーを用いた点が実施例1と異なる。その他の条件は、実施例1と同じとした。

[0106] (比較例4)

長軸長さ35.9 μm 、短軸長さ1.1 μm 、アスペクト比31.9のフィラーを用いた点が実施例1と異なる。その他の条件は、実施例1と同じとした。

[0107] (実施例1-2~22-2)

実施例1-2、実施例19-2、実施例20-2、実施例20-3、実施例20-4および実施例22-2としてサイドマージン層のすべての内部に複数の空隙を有する全固体電池を作製した。その他の条件については、実施例1-2は実施例1と同じで、実施例19-2は実施例19と同じで、実施例20-2~20-4は実施例20と同じで、実施例22-4は実施例22と同じとした。また、実施例1-2、実施例19-2、実施例20-2、実施例20-3、実施例20-4および実施例22-2の全固体電池のサイドマージン層は、空隙率を除き、正極活物質層および負極活物質層と同じ構成の空隙を、それぞれ実施例1、実施例19、実施例20、実施例22と同じ割合で有する。なお、実施例1-2、実施例19-2、実施例20-2、実施例20-3、実施例20-4および実施例22-2では、サイドマージン層の空隙率がそれぞれ実施例1、実施例19、実施例20、実施例22と異なるように調整した。実施例1、実施例19、実施例20および実施例22では、サイドマージン層の空隙率は2%未満であった。表2では、表1の実施例1、実施例19、実施例20および実施例22においてサイドマージン層の空隙率を追加して、実施例1-1、実施例19-1、実施例20-1お

よび実施例 22-1 と表記した。実施例 1-2、実施例 19-2、実施例 20-2、実施例 20-3、実施例 20-4 および実施例 22-2 においても実施例 1 と同様の測定を行い、さらにサイドマージン層の空隙率を測定した。

[0108] (実施例 101~128)

実施例 101~128 として、中間層を形成する工程を除き、全固体電池を作製した。すなわち実施例 101~128 の全固体電池は、中間層を有さない。その他の条件については、実施例 101~128 は、それぞれ実施例 1~28 と同じとした。

[0109] (比較例 11~14)

比較例 11~14 として、中間層を形成する工程を除き、全固体電池を作製した。すなわち比較例 11~14 の全固体電池は、中間層を有さない。その他の条件については、比較例 11~14 は、それぞれ比較例 1~4 と同じとした。

[0110] 初期容量、サイクル特性、空隙の面積率、空隙中における異方性空隙の割合、異方性空隙の形状、異方性空隙の配向方向の結果を以下の表 1~表 3 に示す。なお、表 1~表 3 において初期容量は、実施例 1 の初期容量を 100% とした際の比率を示す。表 3 には、実施例 101~128 及び比較例 11~14 の結果が示されている。実施例 101~128 及び比較例 11~14 の全固体電池は、中間層を有さない。そのため、実施例 101~128 及び比較例 11~14 の全固体電池において中間層における空隙の面積率は測定されなかった。

[0111]

[表1]

	異方性空隙の 長軸長さ (μm)	異方性空隙の 短軸長さ (μm)	アスペクト比	配向方向	空隙率	空隙全体に対する 異方性空隙の割合	中間層の 空隙率	初期容量	サイクル 特性
実施例1	0.5	0.1	5.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	58%
実施例2	1.0	0.2	5.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	67%
実施例3	2.0	0.4	5.0	xy面内	9%	80%	4%	99%	75%
実施例4	4.5	0.9	5.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	86%
実施例5	11.0	2.2	5.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	87%
実施例6	25.0	5.0	5.0	xy面内	9%	80%	4%	99%	76%
実施例7	8.1	1.0	8.1	xy面内	9%	80%	4%	100%	91%
実施例8	15.5	1.9	8.3	xy面内	9%	80%	4%	100%	82%
実施例9	24.0	3.2	7.5	xy面内	9%	80%	4%	100%	74%
実施例10	38.9	4.7	8.3	xy面内	9%	80%	4%	101%	63%
実施例11	45.0	5.5	8.2	xy面内	9%	80%	4%	100%	58%
実施例12	0.2	0.1	2.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	60%
実施例13	1.8	0.9	2.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	68%
実施例14	4.8	0.9	5.3	xy面内	9%	80%	4%	101%	80%
実施例15	8.1	0.9	9.0	xy面内	9%	80%	4%	100%	86%
実施例16	14.0	0.9	15.6	xy面内	9%	80%	4%	100%	80%
実施例17	22.1	0.9	24.6	xy面内	9%	80%	4%	99%	72%
実施例18	26.0	0.9	28.9	xy面内	9%	80%	4%	100%	60%
実施例19	10.0	0.9	11.1	ランダム	9%	80%	4%	99%	66%
実施例20	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	4%	110%	60%
実施例21	10.0	0.9	11.1	xy面内	3%	80%	4%	109%	76%
実施例22	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	80%	4%	100%	88%
実施例23	10.0	0.9	11.1	xy面内	30%	80%	4%	80%	87%
実施例24	10.0	0.9	11.1	xy面内	35%	80%	4%	72%	85%
実施例25	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	5%	4%	98%	58%
実施例26	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	10%	4%	99%	61%
実施例27	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	30%	4%	99%	71%
実施例28	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	50%	4%	100%	80%
実施例29	10.0	0.9	11.1	xy面内	3%	80%	10%	109%	67%
比較例1	0.2	0.2	1.0	-	3%	0%	4%	113%	41%
比較例2	1.0	1.0	1.0	-	9%	0%	4%	100%	49%
比較例3	1.4	0.9	1.6	xy面内	9%	80%	4%	100%	55%
比較例4	28.7	0.9	31.9	xy面内	9%	80%	4%	100%	47%

[表2]

	異方性空隙の長軸長さ (μm)	異方性空隙の短軸長さ (μm)	アスペクト比	配向方向	空隙率	空隙全体に対する異方性空隙の割合	中間層の空隙率	サイドマージンの空隙率	初期容量	サイクル特性
実施例1-1	0.5	0.1	5.0	xy面内	9%	80%	4%	2%未満	100%	58%
実施例1-2	0.5	0.1	5.0	xy面内	9%	80%	4%	5%	100%	60%
実施例19-1	10.0	0.9	11.1	ランダム	9%	80%	4%	2%未満	99%	66%
実施例19-2	10.0	0.9	11.1	ランダム	9%	80%	4%	5%	99%	69%
実施例20-1	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	4%	2%未満	110%	60%
実施例20-2	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	4%	3%	110%	62%
実施例20-3	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	4%	6%	110%	64%
実施例20-4	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	4%	8%	110%	65%
実施例22-1	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	80%	4%	2%未満	100%	88%
実施例22-2	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	80%	4%	5%	100%	91%

[0113]

[表3]

	異方性空隙の長軸長さ (μm)	異方性空隙の短軸長さ (μm)	アスペクト比	配向方向	空隙率	空隙全体に対する異方性空隙の割合	中間層の空隙率	初期容量	サイクル特性
実施例101	0.5	0.1	5.0	xy面内	9%	80%	-	102%	51%
実施例102	1.0	0.2	5.0	xy面内	9%	80%	-	99%	64%
実施例103	2.0	0.4	5.0	xy面内	9%	80%	-	100%	71%
実施例104	4.5	0.9	5.0	xy面内	9%	80%	-	99%	75%
実施例105	11.0	2.2	5.0	xy面内	9%	80%	-	99%	77%
実施例106	25.0	5.0	5.0	xy面内	9%	80%	-	100%	70%
実施例107	8.1	1.0	8.1	xy面内	9%	80%	-	101%	81%
実施例108	15.5	1.9	8.3	xy面内	9%	80%	-	98%	72%
実施例109	24.0	3.2	7.5	xy面内	9%	80%	-	101%	67%
実施例110	38.9	4.7	8.3	xy面内	9%	80%	-	100%	57%
実施例111	45.0	5.5	8.2	xy面内	9%	80%	-	102%	49%
実施例112	0.2	0.1	2.0	xy面内	9%	80%	-	101%	50%
実施例113	1.8	0.9	2.0	xy面内	9%	80%	-	102%	60%
実施例114	4.8	0.9	5.3	xy面内	9%	80%	-	99%	73%
実施例115	8.1	0.9	9.0	xy面内	9%	80%	-	100%	77%
実施例116	14.0	0.9	15.6	xy面内	9%	80%	-	102%	71%
実施例117	22.1	0.9	24.6	xy面内	9%	80%	-	101%	62%
実施例118	26.0	0.9	28.9	xy面内	9%	80%	-	101%	55%
実施例119	10.0	0.9	11.1	ランダム	9%	80%	-	99%	62%
実施例120	10.0	0.9	11.1	xy面内	2%	80%	-	111%	56%
実施例121	10.0	0.9	11.1	xy面内	3%	80%	-	109%	65%
実施例122	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	80%	-	99%	79%
実施例123	10.0	0.9	11.1	xy面内	30%	80%	-	78%	76%
実施例124	10.0	0.9	11.1	xy面内	35%	80%	-	72%	74%
実施例125	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	5%	-	98%	50%
実施例126	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	10%	-	99%	53%
実施例127	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	30%	-	98%	65%
実施例128	10.0	0.9	11.1	xy面内	9%	50%	-	99%	72%
比較例11	0.2	0.2	1.0	-	3%	0%	-	108%	38%
比較例12	1.0	1.0	1.0	-	9%	0%	-	113%	45%
比較例13	1.4	0.9	1.6	xy面内	9%	80%	-	101%	48%
比較例14	28.7	0.9	31.9	xy面内	9%	80%	-	100%	44%

符号の説明

[0114] 1 …正極層、1 A …正極集電体層、1 B …正極活物質層、2 …負極層、2 A …負極集電体層、2 B …負極活物質層、3 …固体電解質層、4 …積層体、5 …第1外部端子、6 …第2外部端子、V, V 2 …複数の空隙、V 1 …異方性空隙

請求の範囲

- [請求項1] 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間にある固体電解質層とを備え、
- 前記正極層は、正極集電体と、前記正極集電体に接する正極活物質層と、を有し、
- 前記負極層は、負極集電体と、前記負極集電体に接する負極活物質層と、を有し、
- 前記正極活物質層と前記負極活物質層とのうち少なくとも一方は、内部に複数の空隙を有し、
- 前記複数の空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下である異方性空隙を有する、全固体電池。
- [請求項2] 前記正極層及び前記負極層のそれぞれに並んでその外周に配置するサイドマージン層のうち少なくとも一部は、内部に複数の空隙を有し、
- 前記複数の空隙は、長軸方向の長さを短軸方向の長さで割ったアスペクト比が2以上2.9以下である異方性空隙を有する、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記複数の空隙のうち30%以上が前記異方性空隙である、請求項1又は2に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記異方性空隙の長軸方向は、前記正極活物質層又は前記負極活物質層が広がる面内方向と略一致する、請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記異方性空隙の長軸方向の平均長さは、0.2 μm 以上40 μm 以下であり、
- 前記異方性空隙の短軸方向の平均長さは、0.1 μm 以上5 μm 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の全固体電池。
- [請求項6] 前記正極活物質層又は前記負極活物質層において前記複数の空隙が占める割合は、3%以上30%以下である、請求項1～5のいずれか

一項に記載の全固体電池。

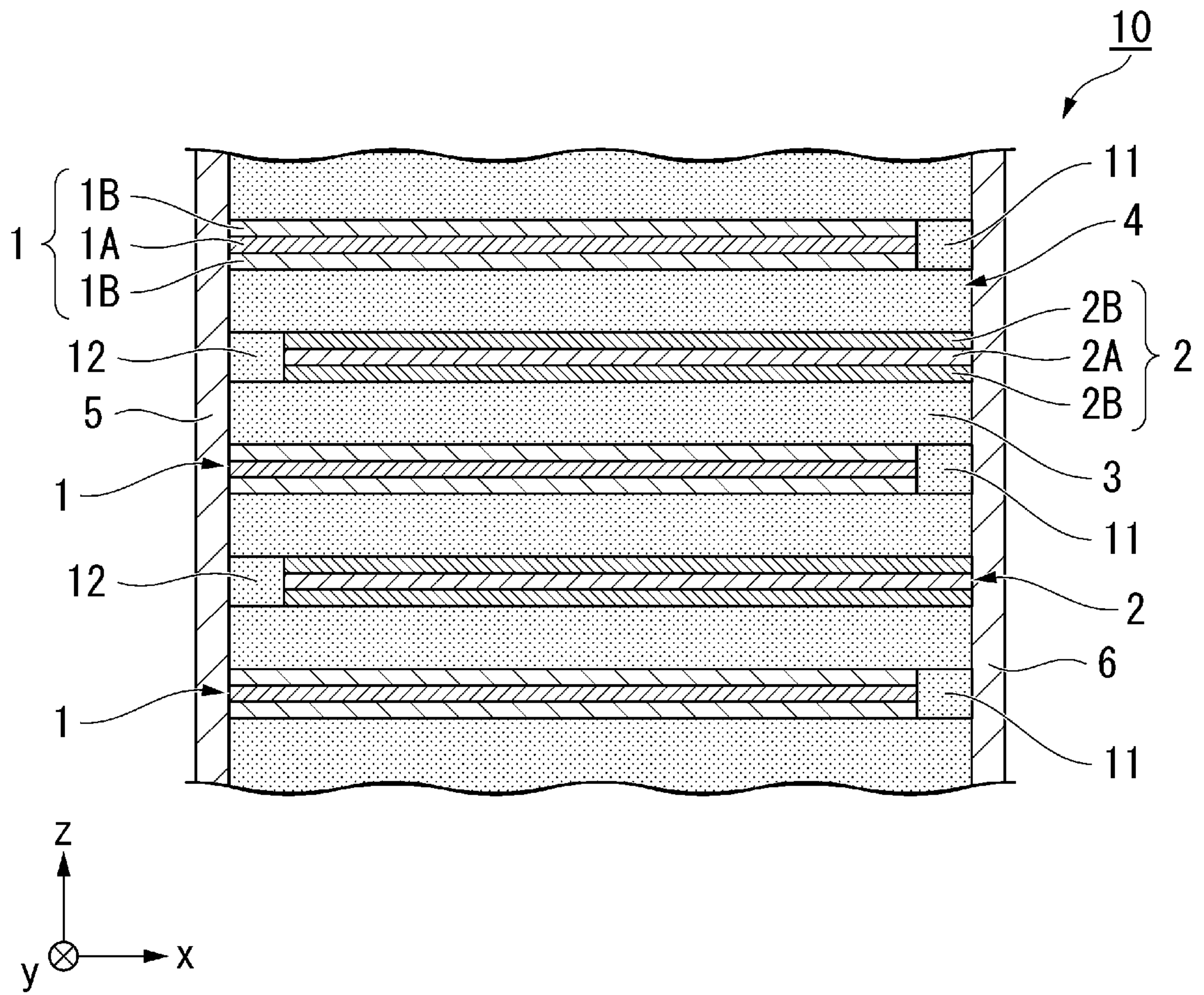
[請求項7]

前記正極層と前記負極層とのうち少なくとも一方と前記固体電解質層との間に、イオン伝導性を有する中間層を有し、

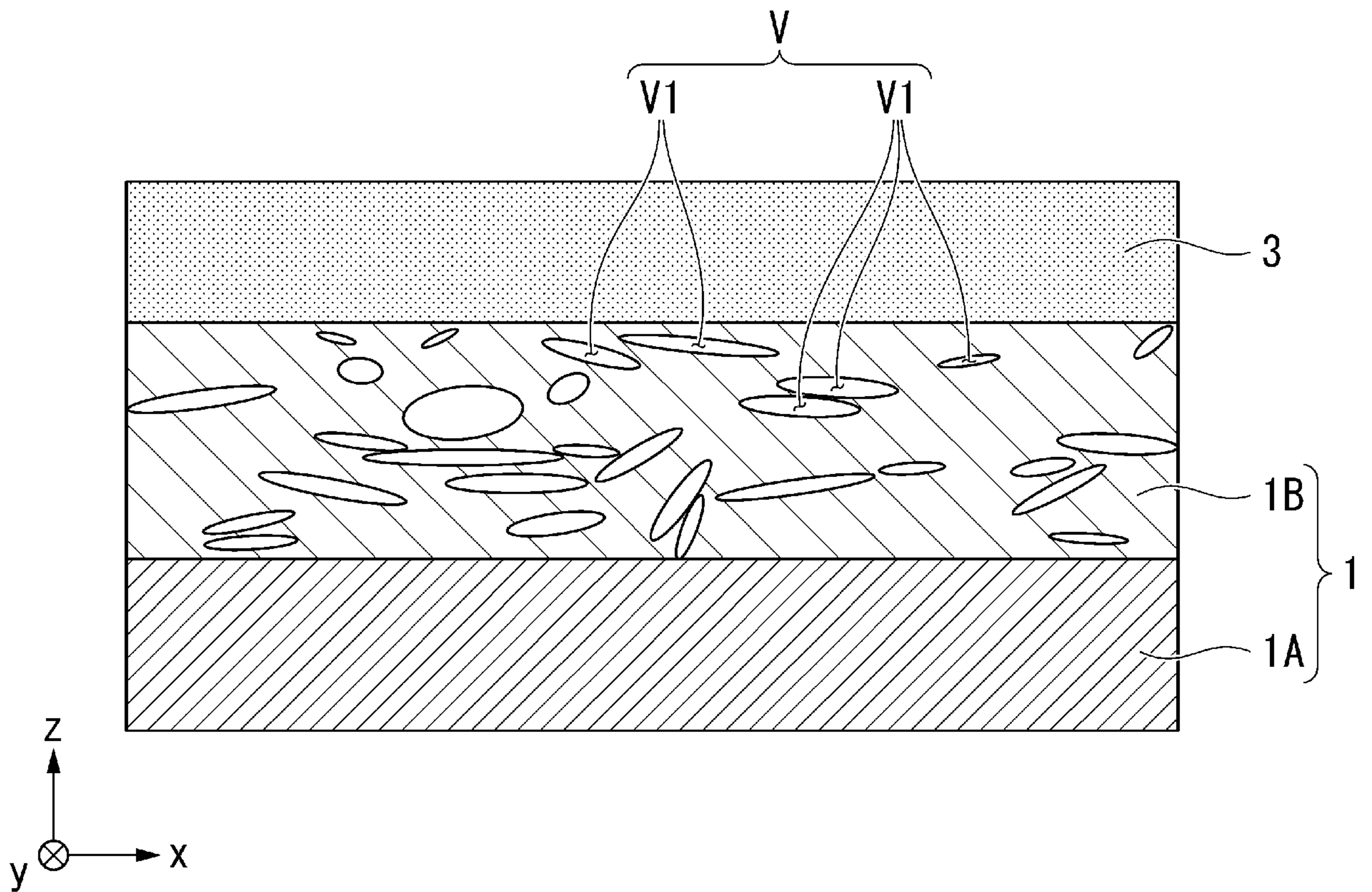
前記中間層は、複数の空隙を有し、

前記中間層において複数の空隙が占める割合が0.1%以上8%以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の全固体電池。

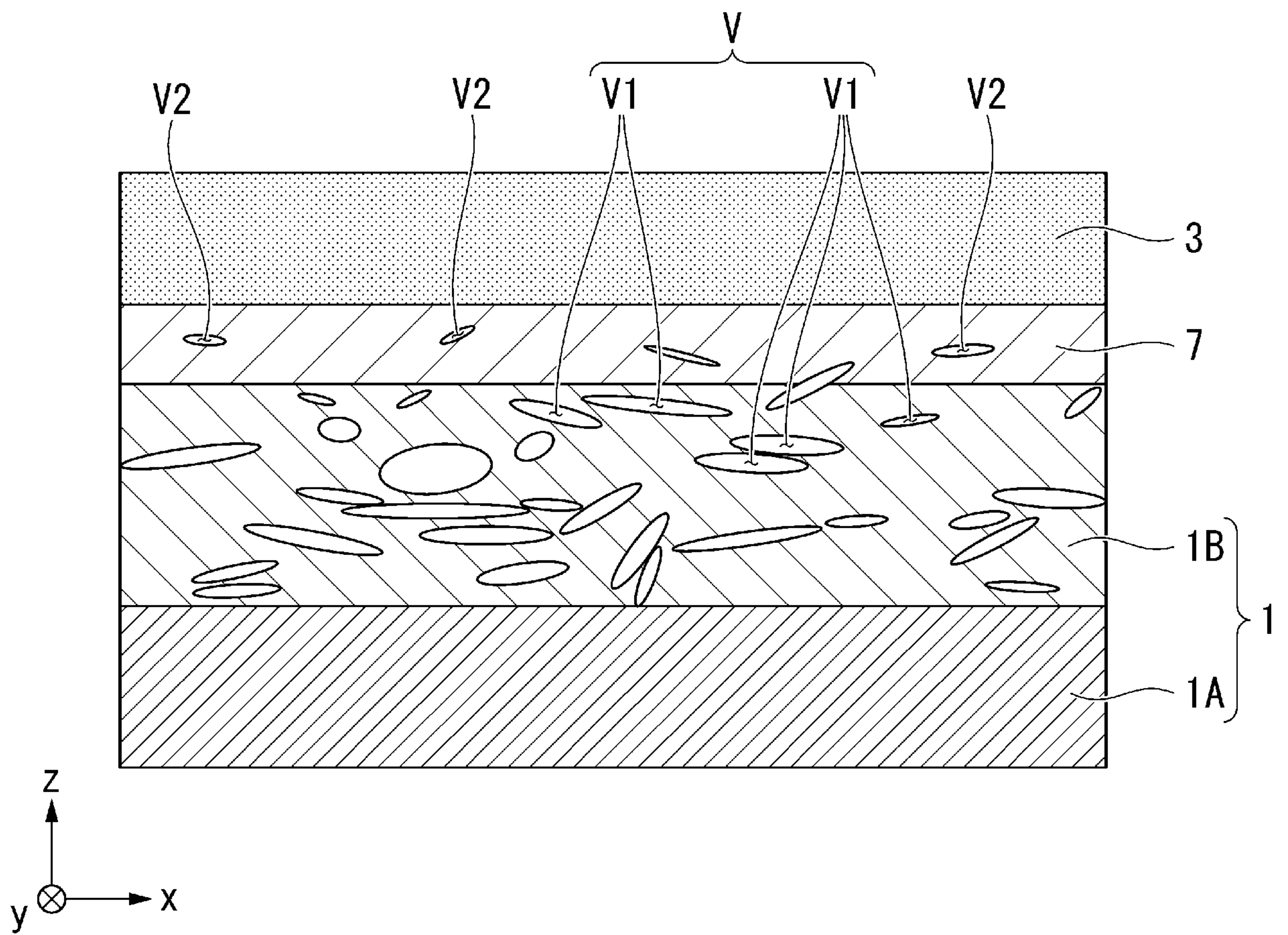
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/036864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i
 FI: H01M10/0585, H01M10/0562, H01M4/13, H01M10/052
 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. H01M4/13, H01M10/052, 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 2012-104270 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 31 May 2012 (2012-05-31), claims, paragraphs [0032], [0033], [0039], [0040], [0051], [0052]	1, 3, 5-6 7 2, 4
X Y A	JP 2017-54720 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 16 March 2017 (2017-03-16), claims, paragraphs [0026]-[0028], [0043], [0058]-[0062]	1, 3, 5-6 7 2, 4
Y A	WO 2013/175993 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 28 November 2013 (2013-11-28), claims, paragraphs [0024]-[0029], [0061]	7 2, 4
A	JP 2018-206727 A (SOKEN INC.; TOYOTA MOTOR CORPORATION) 27 December 2018 (2018-12-27), claims, paragraphs [0034]-[0038], [0093], [0098]-[0100]	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” 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
 24 November 2020

Date of mailing of the international search report
 08 December 2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/036864

JP 2012-104270 A	31 May 2012	US 2012/0115028 A1 claims, paragraphs [0041], [0042] [0061] CN 102468476 A
JP 2017-54720 A	16 March 2017	(Family: none)
WO 2013/175993 A1	28 November 2013	(Family: none)
JP 2018-206727 A	27 December 2018	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/0585; H01M10/0562; H01M4/13; H01M10/052		
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）） H01M4/13; H01M10/052; 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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 A	JP 2012-104270 A（トヨタ自動車株式会社）31.05.2012（2012 - 05 - 31） 請求の範囲, [0032]-[0033], [0039]-[0040], [0051]-[0052]	1, 3, 5-6 7 2, 4
X Y A	JP 2017-54720 A（トヨタ自動車株式会社）16.03.2017（2017 - 03 - 16） 請求の範囲, [0026]-[0028], [0043], [0058]-[0062]	1, 3, 5-6 7 2, 4
Y A	WO 2013/175993 A1（株式会社 村田製作所）28.11.2013（2013 - 11 - 28） 請求の範囲, [0024]-[0029], [0061]	7 2, 4
A	JP 2018-206727 A（株式会社SOKEN トヨタ自動車株式会社）27.12.2018 （2018 - 12 - 27） 請求の範囲, [0034]-[0038], [0093], [0098]-[0100]	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 11. 2020	国際調査報告の発送日 08. 12. 2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 阿川 寛樹 4X 1966 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/036864

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-104270	A	31.05.2012	US 2012/0115028 A1 Claims, [0041]-[0042], [0061] CN 102468476 A	
JP	2017-54720	A	16.03.2017	(ファミリーなし)	
WO	2013/175993	A1	28.11.2013	(ファミリーなし)	
JP	2018-206727	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	