

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7643414号
(P7643414)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66
		A	
請求項の数 6 (全19頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2022-129048(P2022-129048)		(73)特許権者 000003207	
(22)出願日 令和4年8月12日(2022.8.12)		トヨタ自動車株式会社	
(65)公開番号 特開2024-25535(P2024-25535A)		愛知県豊田市トヨタ町 1 番地	
(43)公開日 令和6年2月26日(2024.2.26)		(74)代理人 100099759	
審査請求日 令和5年11月9日(2023.11.9)		弁理士 青木 篤	
		(74)代理人 100123582	
		弁理士 三橋 真二	
		(74)代理人 100092624	
		弁理士 鶴田 準一	
		(74)代理人 100147555	
		弁理士 伊藤 公一	
		(74)代理人 100123593	
		弁理士 関根 宣夫	
		(74)代理人 100133835	
		弁理士 河野 努	
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二次電池であって、正極、固体電解質層、負極集電体、及び、充電によって前記固体電解質層と前記負極集電体との間に析出する負極活物質としての金属リチウム、を備え、
前記固体電解質層と前記負極集電体との間に、M g 合剤層が存在し、
前記固体電解質層が、第1固体電解質を含み、
前記M g 合剤層が、M g と第2固体電解質とを含み、
前記第2固体電解質のヤング率が、前記第1固体電解質のヤング率よりも低く、
前記第2固体電解質のヤング率が、1 G P a 以上2 0 G P a 以下である、
二次電池。

10

【請求項2】

前記第1固体電解質が、硫化物固体電解質である、
請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記第2固体電解質が、L i を含む錯体水素化物である、
請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記M g 合剤層と前記負極集電体との間に、保護層が存在し、
前記保護層が、M g を含み、且つ、電解質を含まない、
請求項1又は2に記載の二次電池。

20

【請求項 5】

前記正極が、正極活物質としてのリチウム含有酸化物を含む、
請求項 1 又は 2 に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記負極集電体が、ステンレス鋼を含む、
請求項 1 又は 2 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は二次電池を開示する。

10

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、全固体電池であって、正極、固体電解質層、負極集電体、及び、充電によって前記電解質層と前記負極集電体との間に析出する負極活物質としての金属リチウム、を備えるものが開示されている。特許文献 1 においては、前記固体電解質層と前記負極集電体との間に金属 M g 層が配置されることで、充電時に、前記金属リチウムとしての L i - M g 合金が析出し得る。また、特許文献 2 には、正極、固体電解質層、保護層、及び、負極を備え、負極が金属リチウムを含み、保護層が所定の L i 複合酸化物を含むものが開示されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2020 - 184513 号公報

【文献】特開 2020 - 184407 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

析出型の金属リチウム負極を備える二次電池は、抵抗及びサイクル特性に関して改善の余地がある。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

本願は上記課題を解決するための手段として、以下の複数の態様を開示する。

< 態様 1 >

二次電池であって、正極、固体電解質層、負極集電体、及び、充電によって前記固体電解質層と前記負極集電体との間に析出する負極活物質としての金属リチウム、を備え、
前記固体電解質層と前記負極集電体との間に、M g 合剤層が存在し、
前記固体電解質層が、第 1 固体電解質を含み、
前記 M g 合剤層が、M g と第 2 固体電解質とを含み、
前記第 2 固体電解質のヤング率が、前記第 1 固体電解質のヤング率よりも低い、
二次電池。

40

< 態様 2 >

前記第 2 固体電解質のヤング率が、1 G P a 以上 20 G P a 以下である、
態様 1 の二次電池。

< 態様 3 >

前記第 1 固体電解質が、硫化物固体電解質である、
態様 1 又は 2 の二次電池。

< 態様 4 >

前記第 2 固体電解質が、L i を含む錯体水素化物である、
態様 1 ~ 3 のいずれかの二次電池。

< 態様 5 >

50

前記Mg合剤層と前記負極集電体との間に、保護層が存在し、
前記保護層が、Mgを含み、且つ、電解質を含まない、
態様1～4のいずれかの二次電池。

<態様6>

前記正極が、正極活物質としてのリチウム含有酸化物を含む、
態様1～5のいずれかの二次電池。

<態様7>

前記負極集電体が、ステンレス鋼を含む、
態様1～6のいずれかの二次電池。

【発明の効果】

10

【0006】

本開示の二次電池は、析出型の金属リチウム負極を備えつつも、低い抵抗、及び、優れたサイクル特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】二次電池100について、充電後及び放電後の各々の構成の一例を概略的に示している。

【図2】二次電池100について、充電後及び放電後の各々の構成の一例を概略的に示している。

【図3】二次電池100の製造方法の流れの一例を概略的に示している。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

1. 二次電池

以下、図面を参照しつつ実施形態に係る二次電池について説明するが、本開示の技術は以下の実施形態に限定されるものではない。図1に一実施形態に係る二次電池100の構成を示す。図1に示されるように、二次電池100は、正極10、固体電解質層20、負極集電体31、及び、充電によって前記固体電解質層20と前記負極集電体31との間に析出する負極活物質としての金属リチウム32、を備える。前記固体電解質層20と前記負極集電体31との間には、Mg合剤層33が存在する。前記固体電解質層20は、第1固体電解質を含み、前記Mg合剤層33は、Mgと第2固体電解質とを含む。前記第2固体電解質のヤング率は、前記第1固体電解質のヤング率よりも低い。

30

【0009】

1.1 正極

正極10は少なくとも正極活物質を含む。二次電池100の充電時には、当該正極活物質から放出されたりチウムイオンが、固体電解質層20を介して固体電解質層20と負極集電体31との間に到達し、電子を受け取って金属リチウム32として析出する。また、電池の放電時には、固体電解質層20と負極集電体31との間の金属リチウム32が溶解（イオン化）して、正極10へと戻される。正極10の形態は、二次電池の正極として公知の形態のいずれであってもよい。例えば、図1に示されるように、正極10は、正極集電体11と正極活物質層12とを備えるものであってもよい。

40

【0010】

1.1.1 正極集電体

正極集電体11は、二次電池の正極集電体として機能し得るものをいずれも採用可能である。正極集電体11は、金属箔又は金属メッシュであってもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。正極集電体11は、複数枚の金属箔からなってもよい。正極集電体11を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、酸化耐性を確保する観点から、正極集電体11がAlを含むものであってもよい。正極集電体11は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、正極集電体11が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔間に何らかの層を有していてもよい。

50

い。正極集電体 11 の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 1 mm 以下又は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0011】

1.1.2 正極活物質層

正極活物質層 12 は、正極活物質を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤、バインダー等を含んでいてもよい。さらに、正極活物質層 12 は各種の添加剤を含んでいてもよい。正極活物質層 12 における正極活物質、電解質、導電助剤及びバインダー等の各々の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極活物質層 12 全体（固形分全体）を $100\text{ 質量}\%$ として、正極活物質の含有量が $40\text{ 質量}\%$ 以上、 $50\text{ 質量}\%$ 以上又は $60\text{ 質量}\%$ 以上であってもよく、 $100\text{ 質量}\%$ 以下又は $90\text{ 質量}\%$ 以下であつてもよい。正極活物質層 12 の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状であってもよい。正極活物質層 12 の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 2 mm 以下、 1 mm 以下、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

10

【0012】

正極活物質は、二次電池の正極活物質として公知のものであつて、充電時に負極側にリチウムを供給可能なものが採用されればよい。例えば、正極活物質として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、マンガン酸リチウム、スピネル系リチウム化合物等の各種のリチウム含有酸化物を用いることができる。或いは、正極活物質として、硫黄にリチウムを吸蔵させたものを用いることもできる。特に正極 10 が、正極活物質としてのリチウム含有酸化物を含む場合に、充電時に正極活物質から負極側に適切にリチウムイオンを供給でき、且つ、充放電時の正極活物質の膨張・収縮が少なく、高い性能が得られ易い。正極活物質は 1 種のみが単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わせられて用いられてもよい。正極活物質は、例えば、粒子状であってもよく、その大きさは特に限定されるものではない。正極活物質の粒子は、中実の粒子であってもよく、中空の粒子であってもよく、空隙を有する粒子であってもよい。正極活物質の粒子は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。正極活物質の粒子の平均粒子径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上、 5 nm 以上、又は 10 nm 以上であってもよく、また $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。尚、本願にいう平均粒子径 D_{50} とは、レーザー回折・散乱法によって求めた体積基準の粒度分布における積算値 50% での粒子径（メジアン径）である。

20

30

【0013】

正極活物質の表面は、イオン伝導性酸化物を含有する保護層によって被覆されていてもよい。すなわち、正極活物質層 12 には、上記の正極活物質と、その表面に設けられた保護層と、を備える複合体が含まれていてもよい。これにより、正極物活物質と硫化物（例えば、後述の硫化物固体電解質等）との反応等が抑制され易くなる。正極活物質の表面を被覆・保護するイオン伝導性酸化物としては、例えば、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 が挙げられる。正極活物質の表面に対する保護層の被覆率（面積率）は、例えば、 70% 以上であってもよく、 80% 以上であってもよく、 90% 以上であってもよい。保護層の厚さは、例えば、 0.1 nm 以上又は 1 nm 以上であってもよく、 100 nm 以下又は 20 nm 以下であってもよい。

40

【0014】

正極活物質層 12 に含まれ得る電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。特に、正極活物質層 12 が、固体電解質（特に、硫化物固体電解質）を含む場合に、本開示の技術による一層高い効果が期待できる。

【0015】

50

固体電解質は、二次電池の固体電解質として公知のものを用いればよい。固体電解質は無機固体電解質であっても、有機ポリマー電解質であってもよい。特に、無機固体電解質は、イオン伝導性及び耐熱性に優れる。無機固体電解質としては、例えば、酸化物固体電解質や硫化物固体電解質が挙げられる。酸化物固体電解質は、ランタンジルコン酸リチウム、 LiPON 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 Li-SiO 系ガラス、 Li-Al-S-O 系ガラス等から選ばれる１種以上であってもよい。硫化物固体電解質は、後述の第１固体電解質として例示されたもののうちの１種以上であってもよい。無機固体電解質の中でも、特に、硫化物固体電解質、さらにその中でも構成元素として少なくとも Li 、 S 及び P を含む硫化物固体電解質の性能が高い。固体電解質は、非晶質であってもよいし、結晶であってもよい。固体電解質は例えば粒子状であってもよい。固体電解質は１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

10

【００１６】

電解液は、例えば、キャリアイオンとしてのリチウムイオンを含み得る。電解液は、例えば、非水系電解液であってもよい。例えば、電解液として、カーボネート系溶媒にリチウム塩を所定濃度で溶解させたものを用いることができる。カーボネート系溶媒としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（ FEC ）、エチレンカーボネート（ EC ）、ジメチルカーボネート（ DMC ）等が挙げられる。リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸塩等が挙げられる。

【００１７】

正極活物質層１２に含まれ得る導電助剤としては、例えば、気相法炭素繊維（ VGCF ）やアセチレンブラック（ AB ）やケッチェンブラック（ KB ）やカーボンナノチューブ（ CNT ）やカーボンナノファイバー（ CNF ）等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料が挙げられる。導電助剤は、例えば、粒子状又は繊維状であってもよく、その大きさは特に限定されるものではない。導電助剤は１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

20

【００１８】

正極活物質層１２に含まれ得るバインダーとしては、例えば、ブタジエンゴム（ BR ）系バインダー、ブチレンゴム（ IIR ）系バインダー、アクリレートブタジエンゴム（ ABR ）系バインダー、スチレンブタジエンゴム（ SBR ）系バインダー、ポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）系バインダー、ポリテトラフルオロエチレン（ PTFE ）系バインダー、ポリイミド（ PI ）系バインダー、ポリアクリル酸系バインダー等が挙げられる。バインダーは１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

30

【００１９】

１．２ 固体電解質層

固体電解質層２０は少なくとも第１固体電解質を含む。固体電解質層２０に含まれる第１固体電解質は、上述の正極活物質層１２に含まれ得る固体電解質と同じ種類であっても異なる種類であってもよい。固体電解質層２０は、さらに任意にバインダーや各種添加剤等を含んでもよい。固体電解質層２０に含まれるバインダーは、上述の正極活物質層１２に含まれ得るバインダーと同じ種類であっても異なる種類であってもよい。固体電解質層２０において、第１固体電解質やバインダーは、各々、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせられて用いられてもよい。固体電解質層２０は、その全体が固体によって形成されている必要はなく、二次電池として適切に機能し得る限りにおいて、各種の液体が含まれていてもよい。固体電解質層２０における第１固体電解質とバインダー等との含有量は特に限定されない。例えば、固体電解質層２０全体（固形分全体）を１００質量％として、第１固体電解質の含有量が５０質量％以上、６０質量％以上又は７０質量％以上であってもよく、１００質量％以下又は９０質量％以下であってもよい。固体電解質層２０の厚みは特に限定されるものではなく、例えば、０．１ μm 以上又は１ μm 以上であってもよく、２ mm 以下又は１ mm 以下であってもよい。

40

【００２０】

50

二次電池 100 においては、固体電解質層 20 に含まれる第 1 固体電解質のヤング率が、後述の Mg 合剤層 33 に含まれる第 2 固体電解質のヤング率よりも高い。すなわち、第 1 固体電解質は、後述の第 2 固体電解質よりも硬質である。第 1 固体電解質のヤング率は、例えば、20 GPa 超であってもよい。尚、本願において「ヤング率」とは、25 におけるヤング率をいう。このような硬質な第 1 固体電解質としては、様々なものが挙げられる。例えば、第 1 固体電解質が、無機固体電解質、中でも、硫化物固体電解質である場合に、より高い性能が発揮され易い。

【0021】

硫化物固体電解質は、ガラス系硫化物固体電解質（硫化物ガラス）であってもよく、ガラスセラミックス系硫化物固体電解質であってもよく、結晶系硫化物固体電解質であってもよい。硫化物ガラスは、非晶質である。硫化物ガラスは、ガラス転移温度（T_g）を有することが好ましい。また、硫化物固体電解質が結晶相を有する場合、結晶相としては、例えば、Thio-LISICON 型結晶相、LGPS 型結晶相、アルジロナイト型結晶相が挙げられる。

【0022】

硫化物固体電解質は、例えば、Li 元素、X 元素（X は、P、As、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In の少なくとも一種である）、及び、S 元素を含有することが好ましい。また、硫化物固体電解質は、O 元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。また、硫化物固体電解質は、S 元素をアニオン元素の主成分として含有することが好ましい。

【0023】

硫化物固体電解質は、例えば、Li₂S - P₂S₅、Li₂S - P₂S₅ - LiI、Li₂S - P₂S₅ - GeS₂、Li₂S - P₂S₅ - Li₂O、Li₂S - P₂S₅ - Li₂O - LiI、Li₂S - P₂S₅ - LiI - LiBr、Li₂S - SiS₂、Li₂S - SiS₂ - LiI、Li₂S - SiS₂ - LiBr、Li₂S - SiS₂ - LiCl、Li₂S - SiS₂ - B₂S₃ - LiI、Li₂S - SiS₂ - P₂S₅ - LiI、Li₂S - B₂S₃、Li₂S - P₂S₅ - ZmSn（ただし、m、n は正の数。Z は、Ge、Zn、Ga のいずれか。）、Li₂S - GeS₂、Li₂S - SiS₂ - Li₃PO₄、Li₂S - SiS₂ - Li_xMO_y（ただし、x、y は正の数。M は、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In のいずれか。）から選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。

【0024】

硫化物固体電解質の組成は、特に限定されないが、例えば、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$ （ $70 \leq x \leq 80$ ）、 $y\text{LiI} \cdot z\text{LiBr} \cdot (100 - y - z)(x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1 - x)\text{P}_2\text{S}_5)$ （ $0.7 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 30$ 、 $0 \leq z \leq 30$ ）等が挙げられる。或いは、硫化物固体電解質は、一般式： $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ （ $0 < x < 1$ ）で表される組成を有していてもよい。上記一般式において、Ge の少なくとも一部は、Sb、Si、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V 及び Nb の少なくとも一つで置換されていてもよい。上記一般式において、P の少なくとも一部は、Sb、Si、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V 及び Nb の少なくとも一つで置換されていてもよい。上記一般式において、Li の一部は、Na、K、Mg、Ca 及び Zn の少なくとも一つで置換されていてもよい。上記一般式において、S の一部は、ハロゲン（F、Cl、Br 及び I の少なくとも一つ）で置換されていてもよい。或いは、硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_6 - a\text{X}_a$ （X は、Cl、Br 及び I の少なくとも一種であり、a は、0 以上、2 以下の数である）で表される組成を有していてもよい。a は、0 であってもよく、0 より大きくてもよい。後者の場合、a は、0.1 以上であってもよく、0.5 以上であってもよく、1 以上であってもよい。また、a は、1.8 以下であってもよく、1.5 以下であってもよい。

【0025】

硫化物固体電解質の形状は、例えば、粒子状であってもよい。硫化物固体電解質の平均粒子径（D₅₀）は、例えば 10 nm 以上 10 μm 以下であってもよい。硫化物固体電解

質の25におけるイオン伝導度は、例えば $1 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ 以上、又は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ 以上であってもよい。

【0026】

1.3 負極集電体

負極集電体31は、二次電池の負極集電体として機能し得るものをいずれも採用可能である。負極集電体31は、金属箔又は金属メッシュであってもよく、或いは、カーボンシートであってもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。負極集電体31は、複数枚の金属箔やシートからなってもよい。負極集電体31を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、還元耐性を確保する観点及びリチウムと合金化し難い観点から、負極集電体31は、Cu、Ni及びステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種の金属、中でもステンレス鋼を含むものであってもよい。負極集電体31は、その表面に、何らかのコート層を有していてもよい。例えば、後述する保護層34によって負極集電体31の表面が被覆されていてもよい。或いは、負極集電体31は、その表面に、保護層34以外のコート層を有するものであってもよい。また、負極集電体31が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔の間に何らかの層を有していてもよい。負極集電体31の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上又は $1 \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 1 mm 以下又は $100 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

10

【0027】

1.4 負極活物質としての金属リチウム

二次電池100は、リチウム析出型の負極を備える。具体的には、図1に示されるように、充電によって、固体電解質層20と負極集電体31との間に負極活物質としての金属リチウム32が析出する。二次電池100においては、図1に示されるように、金属リチウム32が、少なくとも、Mg合剤層33と負極集電体31との間に析出するものと考えられる。ただし、金属リチウム32は、図1に示されるように、Mg合剤層33と負極集電体31との間に析出してもよいし、Mg合剤層33の内部に析出してもよいし、固体電解質層20とMg合剤層33との間に析出してもよい。電解質層20と負極集電体31との間に析出した金属リチウム32は、放電時に溶解（イオン化）し、正極10へと戻される。

20

【0028】

尚、本願において、「金属リチウム」とは、リチウム単体のほかりチウム合金も含む概念である。すなわち、二次電池100において、金属リチウム32は、リチウム単体として析出してもよいし、他の金属とともに合金として析出してもよい。リチウム合金としては、例えば、Li-Au、Li-Mg、Li-Sn、Li-Al、Li-B、Li-C、Li-Ca、Li-Ga、Li-Ge、Li-As、Li-Se、Li-Ru、Li-Rh、Li-Pd、Li-Ag、Li-Cd、Li-In、Li-Sb、Li-Ir、Li-Pt、Li-Hg、Li-Pb、Li-Bi、Li-Zn、Li-Tl、Li-Te及びLi-Atが挙げられる。リチウム合金は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。後述するように、二次電池100においては、固体電解質層20と負極集電体31との間にMg合剤層33が配置されている。そのため、二次電池100の充電時、金属リチウム32が、Mg合剤層33に含まれるMgと合金化してLi-Mg合金として析出し得る。

30

【0029】

固体電解質層20と負極集電体31との間における金属リチウム32の析出量は特に限定されるものではない。目的とする電池性能に応じて適宜調整されればよい。ただし、析出する金属リチウム32の量が多過ぎると、圧力の集中等が懸念される。この点、金属リチウム32の析出量の目安として、二次電池100の充電容量が、例えば、 1 mAh / cm^2 以上 5 mAh / cm^2 以下となるような量であってもよい。

40

【0030】

本発明者の知見によると、リチウム析出型の負極を備える従来の二次電池は、電解質層

50

と負極集電体との間において金属リチウムの析出及び溶解を繰り返した際に、金属リチウムが不均一に析出及び溶解し易い。この問題は、特に電流負荷が高い場合に生じ易い。場合によっては、金属リチウムが局所的に過剰に成長してしまう。また、金属リチウムが不均一に析出及び溶解すると、二次電池の抵抗が増加するほか、サイクル特性も低下し易い。すなわち、リチウム析出型の負極を備える二次電池は、抵抗及びサイクル特性に関して改善の余地がある。本開示の二次電池 100 においては、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間に Mg 合剤層 33 が配置されることにより、金属リチウム 32 の析出及び溶解が均一に生じ易くなり、抵抗及びサイクル特性が改善され得る。

【0031】

1.5 Mg 合剤層

Mg 合剤層 33 は Mg と第 2 固体電解質とを含む。本発明者の新たな知見によると、このような Mg 合剤層 33 が、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間に配置されることで、二次電池 100 の充電時、正極 10 から固体電解質層 20 を介して負極集電体 31 側にリチウムイオンが伝導されるとともに、Mg 合剤層 33 中の Mg とリチウムとが合金化反応を起こす。ここで、Mg 合剤層 33 により、三次元的に界面が形成されるものと考えられ、界面反応の頻度因子が向上するものと考えられる。また、金属リチウム 32 が、Mg 合剤層 33 中の Mg と合金化しつつ析出することで、金属リチウム 32 と Mg 合剤層 33 とがアンカー効果によって密着し、金属リチウム 32 と Mg 合剤層 33 との界面が良好に保たれるものと考えられる。金属リチウム 32 と Mg 合剤層 33 との界面が良好に保たれることで、金属リチウム 32 の剥がれ等による導電パスの遮断や電力の集中が抑制され

このように、二次電池 100 において、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間に Mg 合剤層 33 が配置されることで、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間におけるリチウムの入出力特性が向上するとともに、金属リチウム 32 が析出する際の局所的な成長を抑えることができ、二次電池 100 のサイクル特性が向上するとともに、二次電池 100 の抵抗が低下するものと考えられる。

【0032】

また、本発明者の新たな知見によると、Mg 合剤層 33 に含まれる第 2 固体電解質が、固体電解質層 20 に含まれる第 1 固体電解質よりも軟質であることで、二次電池 100 の抵抗が一層低下し易く、サイクル特性が一層向上し易い。具体的には、Mg 合剤層 33 に含まれる第 2 固体電解質が、固体電解質層 20 に含まれる第 1 固体電解質よりも軟質であることで、第 2 固体電解質が容易に変形し、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間の空隙が第 2 固体電解質によって解消され易い。また、第 2 固体電解質の変形によって Mg 合剤層 33 そのものの充填率も高め易い。さらに、軟質な第 2 固体電解質の存在により界面剥離が抑制され易い。これにより、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間において、導電パスやイオン伝導パスがより良好に維持され、二次電池 100 の抵抗が一層低下し、サイクル特性が一層向上するものと考えられる。

【0033】

図 1 に示されるように、Mg 合剤層 33 は、固体電解質層 20 と接触していてもよいし、接触していなくてもよい。Mg 合剤層 33 と固体電解質層 20 との間に何らかの中間層が存在していたとしても、Mg 合剤層 33 による効果が発揮され得る。ただし、Mg 合剤層 33 が固体電解質層 20 と接触している場合に、より高い効果が確保され易い。

【0034】

1.5.1 Mg

Mg 合剤層 33 において、Mg は、Mg 粒子として存在していてもよい。Mg 粒子上では金属リチウム 32 の核が安定して形成され易い。そのため、Mg 合剤層 33 に Mg 粒子を含ませることで、金属リチウム 32 がより安定して析出し易くなる。また、Mg は、Li と単一相を形成できる組成域が広いため、より効率的なリチウムの溶解・析出が可能となる。

【0035】

Mg 粒子は、Mg 単体の粒子であってもよく、Mg と Mg 以外の元素とを含有する粒子であってもよい。Mg 以外の元素としては、例えば、各種の金属元素や半金属元素や非金属元素が挙げられる。例えば、Mg 粒子は、Mg と、Mg 以外の金属と、を含有する合金粒子 (Mg 合金粒子) であってもよい。Mg 合金粒子は、Mg を主成分として含有する合金 (全構成元素の 50 モル%以上が Mg である合金) であることが好ましい。Mg 合金粒子は、Mg 以外の金属 M として、例えば、Li、Au、Al 及び Ni のうちの少なくとも 1 種を含んでいてもよい。Mg 合金粒子は、Li を含有していてもよく、含有していなくてもよい。Mg 合金粒子は、Li 及び Mg の β 単相の合金を含んでいてもよい。或いは、Mg 粒子は、Mg 及び O を含有する酸化物粒子 (Mg 酸化物粒子) であってもよい。Mg 酸化物粒子は、例えば、Mg 及び O のみからなる酸化物の粒子であってもよいし、Mg - M' - O (M' は、Li、Au、Al 及び Ni のうち少なくとも 1 種) で表される複合酸化物の粒子であってもよい。Mg 酸化物粒子が M' を含む場合、M' として少なくとも Li を含有することが好ましい。M' は Li 以外の金属を含有していてもよく、含有していなくてもよい。前者の場合、M' は Li 以外の金属の 1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

10

【0036】

Mg 粒子は、一次粒子であってもよく、一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。Mg 粒子の平均粒子径 (D50) は小さいことが好ましい。Mg 粒子の平均粒子径が小さいと、Mg 合剤層 33 において Mg 粒子の分散性が向上し、Li の析出起点が増え、金属リチウム 32 をより均一に析出させることができるものと考えられる。Mg 粒子の平均粒子径 (D50) は、例えば、100 nm 以上 100 μ m 以下であってもよく、200 nm 以上、300 nm 以上、400 nm 以上、500 nm 以上、600 nm 以上、700 nm 以上又は 800 nm 以上であってもよく、50 μ m 以下、40 μ m 以下、30 μ m 以下、20 μ m 以下、10 μ m 以下、5 μ m 以下又は 3 μ m 以下であってもよい。Mg 粒子の平均粒子径 (D50) は、後述する第 2 固体電解質の平均粒子径 (D50) と同じであってもよく、それよりも大きくてもよく、それよりも小さくてもよい。

20

【0037】

Mg 合剤層 33 に含まれる Mg の量は、特に限定されるものではない。上述した Li の析出起点を増やす観点からは、Mg の量が多くてもよく、また、Mg 合剤層 33 におけるイオン伝導性を高める観点からは、Mg の量が少なくてもよい。例えば、Mg 合剤層 33 は、Mg を 10 質量%以上 90 質量%以下含んでいてもよい。Mg 合剤層 33 における Mg の含有量は、20 質量%以上、30 質量%以上又は 40 質量%以上であってもよく、80 質量%以下、70 質量%以下又は 60 質量%以下であってもよい。

30

【0038】

1.5.2 第 2 固体電解質

Mg 合剤層 33 に含まれる第 2 固体電解質のヤング率は、上述の固体電解質層 20 に含まれる第 1 固体電解質のヤング率よりも低い。すなわち、第 2 固体電解質は、上述の第 1 固体電解質よりも軟質である。第 2 固体電解質のヤング率は、例えば、1 GPa 以上 20 GPa 以下であってもよい。第 2 固体電解質のヤング率が低いほど、第 2 固体電解質の変形性能が向上し、上述の隙間を解消する効果等が発揮され易いものと考えられる。この点、第 2 固体電解質のヤング率は、18 GPa 以下、16 GPa 以下、14 GPa 以下、12 GPa 以下、10 GPa 以下、8 GPa 以下、6 GPa 以下、4 GPa 以下、又は、2 GPa 以下であってもよい。Mg 合剤層 33 においては、このような軟質な第 2 固体電解質として、様々なものが採用され得る。

40

【0039】

例えば、第 2 固体電解質は Li を含む錯体水素化物であってもよい。当該錯体水素化物は、上記のヤング率を満たすとともに、硫化物固体電解質との反応性が低い。すなわち、第 1 固体電解質として硫化物固体電解質が採用された場合に、第 1 固体電解質と第 2 固体電解質との反応を抑制することができ、電池の耐久性が高まり易い。当該錯体水素化物は、Li イオンと H を含む錯イオンとから構成され得る。H を含む錯イオンは、例えば、非

50

金属元素、半金属元素及び金属元素のうちの少なくとも1つを含む元素Mと、当該元素Mに結合したHと、を有するものであってもよい。また、Hを含む錯イオンは、中心元素としての元素Mと、当該元素Mを取り巻くHとが共有結合を介して互いに結合していてもよい。また、Hを含む錯イオンは、 $(M_m H_n)^{\alpha-}$ で表されるものであってもよい。この場合のmは任意の正の数字であり、nや α はmや元素Mの価数等に応じて任意の正の数字を採り得る。元素Mは錯イオンを形成し得る非金属元素や金属元素であればよい。例えば、元素Mは、非金属元素としてB、C及びNのうちの少なくとも1つを含んでいてもよく、Bを含んでいてもよい。また、例えば、元素Mは、金属元素として、Al、Ni及びFeのうちの少なくとも1つを含んでいてもよい。特に錯イオンがBを含む場合や、C及びBを含む場合に、軟質且つより高いイオン伝導性が確保され易い。Hを含む錯イオンの具体例としては、 $(CB_9H_{10})^-$ 、 $(CB_{11}H_{12})^-$ 、 $(B_{10}H_{10})^{2-}$ 、 $(B_{12}H_{12})^{2-}$ 、 $(BH_4)^-$ 、 $(NH_2)^-$ 、 $(AlH_4)^-$ 、及び、これらの組み合わせが挙げられる。特に、 $(CB_9H_{10})^-$ 、 $(CB_{11}H_{12})^-$ 、又は、これらの組み合わせを用いた場合に、より高いイオン伝導性が確保され易い。すなわち、Liを含む錯体水素化合物は、Li、C、B及びHを含むものであってもよい。

【0040】

第2固体電解質は、複数種類のカチオン及び/又は複数種類のアニオンを有する塩であってもよく、或いは、複数種類の塩を溶融させた溶融塩であってもよい。この場合、第2固体電解質は、有機カチオン又は有機アニオンを含んでいてもよい。これら塩にも、上記のヤング率を満たすものがある。

【0041】

第2固体電解質が塩である場合、第2固体電解質は、例えば、第1カチオン及び第2カチオンを有していてもよく、前記第1カチオンは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、ピリジニウムイオン、及び、ピロリジニウムイオンから選ばれる少なくとも1種であってもよく、前記第2カチオンは、リチウムイオンであってもよい。また、前記第1カチオンは、テトラアルキルアンモニウムイオンであってもよく、前記第2カチオンは、リチウムイオンであってもよい。第2固体電解質が第1カチオンとして有機系のカチオンを有する場合、当該第1カチオンを有しない場合と比較して、ヤング率が低くなり易い。第2固体電解質を構成する第1カチオンと第2カチオンとのモル比は特に限定されるものではない。イオン伝導性を一層高める観点などから、第1カチオンに対する第2カチオンのモル比(第2カチオン/第1カチオン)は、0.05以上19.0以下であってもよい。当該モル比は、0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、0.9以上、又は、1.0以上であってもよく、10.0以下、9.5以下、9.0以下、8.5以下、8.0以下、7.5以下、7.0以下、6.5以下、6.0以下、5.5以下、又は、5.0以下であってもよい。第2固体電解質を構成するカチオンは、上記の第1カチオン及び第2カチオンのみからなるものであってもよいし、第1カチオンとは異なるその他のカチオンを含むものであってもよい。その他のカチオンとしては、例えば、貧金属元素を含むイオンが挙げられる。貧金属としては、例えば、AlやGaなどが挙げられる。第2固体電解質を構成するカチオン全体に占める上記の第1カチオン及び第2カチオンの合計の割合は、50モル%以上100モル%以下であってよく、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、99モル%以上又は100モル%であってもよい。

【0042】

第2固体電解質が塩である場合、第2固体電解質は、例えば、各種のアニオンを有し得る。例えば、第2固体電解質は、ハロゲンイオン、ハライドイオン、硫酸水素イオン、スルホニルアミドイオン、及び、Hを含む錯イオンから選ばれる少なくとも1種のアニオンを有するものであってもよい。或いは、第2固体電解質は、第1アニオン及び第2アニオンのうちの一方又は両方を有するものであってもよく、前記第1アニオンは、ハロゲンイオン及び硫酸水素イオンのうちの一方又は両方であってもよく、前記第2アニオンは、スルホニルアミドアニオンであってもよい。或いは、第2固体電解質は、スルホニルアミド

イオンを有するものであってもよい。ハロゲンイオンは、例えば、臭素イオン及び塩素イオンのうちの一方又は両方であってもよい。スルホニルアミドアニオンとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホニルアミドアニオン（ TFSA アニオン、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ）、フルオロスルホニルアミドアニオン（ FSA アニオン、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ）、フルオロスルホニル（トリフルオロメタンスルホニル）アミドアニオン（ FTA アニオン、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ ）等が挙げられる。スルホニルアミドアニオンは、１種のみであってもよいし、２種以上が組み合わされてもよい。尚、上記のスルホニルアミドアニオンのうち、 TFSA アニオンは、極性が低く、他の材料との反応性が特に低い。この点、第２固体電解質が TFSA アニオンを有する場合、例えば、硫化物固体電解質との反応が抑制され易い。Hを含む錯イオンについては上述の通りである。

10

【００４３】

Mg合剤層３３に含まれる第２固体電解質の量は、特に限定されるものではない。固体電解質層２０と負極集電体３１との間に生じる隙間をより容易に解消できる観点及びイオン伝導性を高める観点等からは、第２固体電解質の量が多くてもよく、また、Mgを増加させてLiの析出起点を増加させる観点等からは、第２固体電解質が少なくてもよい。例えば、Mg合剤層３３は、第２固体電解質を１０質量％以上９０質量％以下含んでいてもよい。Mg合剤層３３における第２固体電解質の含有量は、２０質量％以上、３０質量％以上又は４０質量％以上であってもよく、８０質量％以下、７０質量％以下又は６０質量％以下であってもよい。

【００４４】

20

１．５．３ その他の成分

Mg合剤層３３は、必要に応じてバインダーを含んでいてもよい。これにより、Mg合剤層３３における割れ等が抑制され得る。バインダーとしては、例えば、上述の正極活物質層に含まれ得るバインダーとして例示したものの中から適宜選択されればよい。Mg合剤層３３に含まれ得るバインダーは、上述の正極活物質層に含まれ得るバインダーと同じ種類であっても異なる種類であってもよい。バインダーは、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【００４５】

１．５．４ 充填率

Mg合剤層３３の充填率は特に限定されない。Mg合剤層３３の充填率が高い場合、二次電池のサイクル特性がより良好なものとなり易い。Mg合剤層３３の充填率は、例えば７０％以上１００％以下であってもよい。当該充填率は、８０％以上、９０％以上、９５％以上又は９８％以上であってもよい。なお、Mg合剤層３３の充填率は、以下の方法で算出することができる。すなわち、Mg合剤層３３に含まれる各材料（Mg粒子、第２固体電解質等）の重量を、各材料の真密度で割って得られた体積の合計を「真密度から算出されたMg合剤層の体積」とし、実際のMg合剤層の寸法から算出された体積を、「実際のMg合剤層の体積」とし、次の式から充填率（％）を求めることができる。

30

充填率（％）＝（真密度から算出されたMg合剤層の体積）／（実際のMg合剤層の体積）×１００

【００４６】

40

１．５．５ 厚み等

二次電池１００は、Mg合剤層３３を１層のみ備えていてもよく、２層以上備えていてもよい。Mg合剤層３３の合計の厚みは、例えば、０．１μm以上、１０００μm以下であってもよい。Mg合剤層３３の形成方法としては、例えば、Mg粒子及び第２固体電解質を少なくとも含有するスラリーを、基板上に塗工する方法が挙げられる。或いは、Mg粒子を含む粒子層を形成し、その後、当該粒子層に、第２固体電解質が溶解した電解質溶液を含浸させ、その後、乾燥する方法が挙げられる。

【００４７】

１．６ 保護層

図２に示されるように、二次電池１００においては、上記のMg合剤層３３と上記の負

50

極集電体 3 1 との間に、保護層 3 4 が存在していてもよい。保護層 3 4 は、Mg を含み、且つ、電解質を含まないものであってもよい。Mg 合剤層 3 3 と負極集電体 3 1 との間に保護層 3 4 が配置されることにより、Li の拡散をより促進できる。また、保護層 3 4 が存在する場合、Mg 合剤層 3 3 に含まれる第 2 固体電解質が負極集電体 3 1 と直接接触しないため、金属リチウム 3 2 の析出起点を、実質的に、Mg 合剤層 3 3 や保護層 3 4 の Mg 上のみとすることができる。これにより、金属リチウム 3 2 をより均一に析出させることができる。尚、図 2 においては、二次電池 1 0 0 の充電後に金属リチウム 3 2 と保護層 3 4 との界面が存在する形態を示したが、保護層 3 4 は、その全体が金属リチウム 3 2 と合金化してもよい。

【 0 0 4 8 】

10

保護層 3 4 は、その全ての構成元素において、Mg のモル比が最も多い層であるとよい。保護層 3 4 全体に占める Mg のモル比は、例えば、5 0 m o l % 以上 1 0 0 m o l % 以下であってもよく、7 0 m o l % 以上、8 0 m o l % 以上又は 9 0 m o l % 以上であってもよい。保護層 3 4 としては、例えば、Mg を含有する金属薄膜（例えば蒸着膜）、又は、Mg 粒子を含む層のうち的一方であってもよい。Mg を含有する金属薄膜は、Mg 又は Mg 合金から構成され得る。また、Mg 粒子については、上述した通りである。保護層 3 4 は、Mg 粒子のみを含有する層であってもよい。

【 0 0 4 9 】

保護層 3 4 の厚みは、例えば、1 0 n m 以上 1 0 μ m 以下であってもよい。保護層 3 4 の厚みは、5 0 n m 以上又は 1 0 0 n m 以上であってもよく、5 μ m 以下、3 μ m 以下、1 μ m 以下又は 7 0 0 n m 以下であってもよい。二次電池 1 0 0 は、保護層 3 4 を 1 層のみ備えていてもよく、2 層以上備えていてもよい。保護層 3 4 の形成方法としては、負極集電体上に成膜する方法や、Mg 粒子をプレスする方法が挙げられる。負極集電体上に成膜する方法としては、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の P V D 法、又は、電解めっき法、無電解めっき法等のめっき法等が採用され得る。

20

【 0 0 5 0 】

尚、図 2 に示されるように、Mg 合剤層 3 3 と保護層 3 4 とが、互いに接触してもよい。また、Mg 合剤層 3 3 と固体電解質層 2 0 とが、互いに接触してもよい。また、保護層 3 4 と負極集電体 3 1 とが、互いに接触してもよい。或いは、図 1 に示されるように、Mg 合剤層 3 3 と負極集電体 3 1 とが、互いに接触してもよい。

30

【 0 0 5 1 】

1 . 7 その他の部材

二次電池 1 0 0 は、少なくとも上記の各構成を有するものであればよく、これ以外にその他の部材を有していてもよい。以下に説明される部材は、二次電池 1 0 0 が有し得るその他の部材の一例である。

【 0 0 5 2 】

1 . 7 . 1 外装体

二次電池 1 0 0 は、上記の各構成が外装体の内部に収容されたものであってもよい。より具体的には、二次電池 1 0 0 から外部へと電力を取り出すためのタブ又は端子等を除いた部分が、外装体の内部に収容されていてもよい。外装体は、電池の外装体として公知のものをいずれも採用可能である。例えば、外装体としてラミネートフィルムを用いてもよい。また、複数の二次電池 1 0 0 が、電氣的に接続され、また、任意に重ね合わされて、組電池とされていてもよい。この場合、公知の電池ケースの内部に当該組電池が収容されてもよい。

40

【 0 0 5 3 】

1 . 7 . 2 封止樹脂

二次電池 1 0 0 においては、上記の各構成が樹脂によって封止されていてもよい。例えば、図 1 に示される各層の少なくとも側面（積層方向に沿った面）が樹脂によって封止されてもよい。これにより、各層の内部への水分の混入等が抑制され易くなる。封止樹脂としては、公知の硬化性樹脂や熱可塑性樹脂が採用され得る。

50

【 0 0 5 4 】

1 . 7 . 3 拘束部材

二次電池 1 0 0 は、上記の各構成を厚み方向に拘束するための拘束部材を有していてもよいし、有していなくてもよい。拘束部材によって拘束圧が付与されることで、電池の内部抵抗が低減され易い。拘束部材による拘束圧に特に制限はない。二次電池 1 0 0 は、拘束部材による拘束圧が小さくても、低い抵抗を有し、サイクル特性に優れる。この点、拘束部材による拘束圧は、5 M P a 以下、3 M P a 以下又は 1 M P a 以下であってもよい。

【 0 0 5 5 】

2 . 二次電池の製造方法

上記の二次電池 1 0 0 は、例えば、以下のようにして製造することができる。すなわち、図 3 に示されるように、一実施形態に係る二次電池 1 0 0 の製造方法は、

10

第 1 固体電解質を含む固体電解質層 2 0 の表面を、M g 及び第 2 固体電解質を含む M g 合剤層 3 3 によって被覆すること（図 3（A））、

前記 M g 合剤層 3 3 によって被覆された前記固体電解質層 2 0 を用いて、正極 1 0、前記固体電解質層 2 0、前記 M g 合剤層 3 3 及び前記負極集電体 3 1 をこの順に有する積層体 5 0 を得ること（図 3（B））、並びに、

前記積層体 5 0 に対して充電を行い、前記固体電解質層 2 0 と前記負極集電体 3 1 との間に金属リチウム 3 2 を析出させること（図 3（C））を含む。

【 0 0 5 6 】

2 . 1 被覆

20

図 3（A）に示されるように、本実施形態に係る製造方法においては、第 1 固体電解質を含む固体電解質層 2 0 の表面が、M g 及び第 2 固体電解質を含む M g 合剤層 3 3 によって被覆される。固体電解質層 2 0 は、例えば、第 1 固体電解質を含む電解質合剤を成形することにより得られる。固体電解質層 2 0 の表面を M g 合剤層 3 3 で被覆する方法については、特に限定されない。例えば、溶液やスラリーを用いた塗工法によって、固体電解質層 2 0 の表面に M g 合剤層 3 3 が形成され得る。或いは、M g 合剤層 3 3 が基材上に形成された転写材を得たうえで、当該転写材から固体電解質層 2 0 の表面へと M g 合剤層 3 3 を転写してもよい。尚、固体電解質層 2 0 は、正極活物質層 1 2 などと事前に一体化されたものであってもよい。

【 0 0 5 7 】

30

2 . 2 積層体の作製

図 3（B）に示されるように、本実施形態に係る製造方法においては、上記の通りに M g 合剤層 3 3 で被覆された固体電解質層 2 0 を用いて、正極 1 0、電解質層 2 0、M g 合剤層 3 3 及び負極集電体 3 1 をこの順に有する積層体 5 0 を得る。積層体 5 0 は、例えば、上述した正極集電体 1 1 と正極活物質層 1 2 と固体電解質層 2 0 と M g 合剤層 3 3 と負極集電体 3 1 とがこの順に積層されるように、上述した各材料を塗工したり、転写したり、接着又は圧着したりすること等によって、当該各材料を成形及び積層することで、容易に得られる。負極集電体 3 1 の表面には、上述の保護層 3 4 が事前に設けられていてもよい。積層体 5 0 は、正極集電体 1 1 と正極活物質層 1 2 と固体電解質層 2 0 と M g 合剤層 3 3 と負極集電体 3 1 とを、各々、少なくとも 1 つずつ含めばよい。すなわち、積層体 5 0 は、上述した正極集電体 1 1 と正極活物質層 1 2 と固体電解質層 2 0 と M g 合剤層 3 3 と負極集電体 3 1 との積層単位を少なくとも 1 つ有するものであればよく、当該積層単位を複数備えていてもよい。この場合、複数の積層単位が互いに電氣的に直列に接続されていてもよいし、並列に接続されていてもよいし、電氣的に接続されていなくてもよい。

40

【 0 0 5 8 】

上記の積層体 5 0 を得る前、又は、得た後において、上記の各層又は積層体 5 0 に対して、厚み方向（積層方向）に圧力を加えてもよい。例えば、積層体 5 0 を構成する各層をプレスして一体化してもよいし、積層体 5 0 を構成する各層の隙間を解消して界面抵抗を低下させてもよい。各層又は積層体 5 0 は公知の手段にて加圧され得る。例えば、C I P、H I P、ロールプレス、一軸プレス、金型プレス等の種々の加圧方法によって各層又は

50

積層体 50 を積層方向に加圧することができる。各層又は積層体 50 に印加される積層方向への圧力の大きさは、目的とする電池の性能に応じて適宜決定され得る。例えば、各層又は積層体 50 に硫化物固体電解質が含まれる場合、当該硫化物固体電解質を塑性変形させて上述の一体化や隙間の解消を容易に行い得る観点から、当該圧力は 100 MPa 以上、150 MPa 以上、200 MPa 以上、250 MPa 以上、300 MPa 以上又は 350 MPa 以上であってもよい。各層又は積層体 50 の加圧時間や加圧温度は特に限定されるものではない。

【0059】

2.3 充電

図 3 (C) に示されるように、本実施形態に係る製造方法においては、上記の通りに得られた積層体 50 に対して充電を行い、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間に金属リチウム 32 を析出させる。具体的には、積層体 50 を充電することで、正極活物質層 12 に含まれる正極活物質から固体電解質層 20 を介して負極集電体 31 側へとリチウムイオンが伝導し、固体電解質層 20 と負極集電体 31 との間において、当該リチウムイオンが電子を受け取り、金属リチウム 32 となって析出する。充電は、積層体 50 を準備した後の 1 回目の充電であってもよいし、2 回目以降の充電であってもよい。積層体 50 は一般的な電池の充電方法と同様の方法によって充電されればよい。すなわち、積層体 50 の正極集電体 11 及び負極集電体 31 に外部電源を接続して充電を行えばよい。

【0060】

2.4 その他の工程

本実施形態に係る製造方法は、上述した各工程に加えて、二次電池を製造するための一般的な工程を含んでいてもよい。例えば、積層体 50 をラミネートフィルム等の外装体の内部に収容する工程や、積層体 50 に集電タブを接続する工程等である。具体的には、例えば、積層体 50 の集電体 11、31 に集電タブを接続（集電体 11、31 の一部を突出させて、これをタブとしても用いてもよい）したうえで、当該積層体 50 を外装体としてのラミネートフィルム内に収容する一方で、ラミネートフィルムの外部にタブを引き出した状態で、ラミネートフィルムを封止し、その後、ラミネートフィルム外のタブを介して積層体 50 の充電を行ってもよい。

【0061】

3. 二次電池を有する車両

上述の通り、本開示の二次電池は、固体電解質層と負極集電体との間に金属リチウムを均一に析出させることができ、抵抗が低く、サイクル特性に優れる。このような二次電池は、例えば、ハイブリッド車 (HEV)、プラグインハイブリッド車 (PHEV) 及び電気自動車 (BEV) から選ばれる少なくとも 1 種の車両において好適に使用され得る。すなわち、本開示の技術は、二次電池を有する車両であって、前記二次電池が、正極、電解質層、負極集電体、及び、充電によって前記電解質層と前記負極集電体との間に析出する負極活物質としての金属リチウム、を備え、前記固体電解質層と前記負極集電体との間に、Mg 合剤層が存在し、前記固体電解質層が、第 1 固体電解質を含み、前記 Mg 合剤層が、Mg と第 2 固体電解質とを含み、前記第 2 固体電解質のヤング率が、前記第 1 固体電解質のヤング率よりも低いもの、としての側面も有する。二次電池の構成の詳細については、上述した通りである。

【実施例】

【0062】

以上の通り、本開示の技術の一実施形態について説明したが、本開示の技術は、その要旨を逸脱しない範囲で上記の実施形態以外に種々変更が可能である。以下、実施例を示しつつ、本開示の技術についてさらに詳細に説明するが、本開示の技術は以下の実施例に限定されるものではない。

【0063】

1. 正極合剤の作製

三元系正極活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 800 mg と、硫化物固

10

20

30

40

50

体電解質 ($\text{LiBr} - \text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$) 127mg と、導電助剤としての VGCf 12mg とを、脱水ヘプタン中で超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。その後、100 で1時間乾燥することで、正極合剤を得た。

【0064】

2. MgコートSUS集電箔 (Mg - SUS箔) の作製

SUS箔の表面にMgを蒸着し、SUS箔の表面に保護層としてのMg層を形成することで、MgコートSUS集電箔 (Mg - SUS箔) を得た。Mg層の厚みは700nmであった。

【0065】

3. Mg合剤層の作製

10

3.1 比較例1

バインダーとしてのSBRを含む溶液と、溶媒 (メシチレン、ジブチルエーテル) とをPP容器に投入し、振とう機で3分間混合させた。その後、硫化物固体電解質粒子 (平均粒子径D50: 800nm、ヤング率: 23.2GPa) と、Mg粒子 (平均粒子径D50: 800nm) とを、質量比で50: 50となるようにそれぞれ秤量し、PP容器に投入した。振とう機で3分間混合した後、超音波分散装置で30秒間混合し、これを2回繰り返して、Mg合剤スラリーを得た。続けて、塗工ギャップが25μmのアプリータを用いて、Mg合剤スラリーをAl箔上に塗工した。塗工後の表面が乾燥したことを目視で確認後、100 のホットプレート上で30分間乾燥させることで、比較例1に係るMg合剤層をAl箔上に形成した。

20

【0066】

3.2 実施例1

硫化物固体電解質粒子に替えて、錯体水素化物粒子 ($[\text{LiCB}_9\text{H}_{10}]_{0.7}[\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}]_{0.3}$ 、平均粒子径D50: 2μm、ヤング率: 1.5GPa) を用いたこと以外は、比較例と同様にして、Al箔上にMg合剤層を形成した。

【0067】

4. 評価セルの作製

4.1 比較例1、実施例1

圧粉方式プレスセル (φ11.28mm) において、硫化物固体電解質粒子 (ヤング率: 23.2GPa) を101.7mg投入し、1tonのプレス圧を印加しつつ1分間静置することで、固体電解質からなる第1ペレットを得た。その後、第1ペレットの一方側に上記の正極合剤を31.3mg投入し、6tonのプレス圧で1分間静置し、固体電解質層 - 正極合剤層からなる第2ペレットを得た。続いて、第2ペレットの他方側に、Mg合剤層を形成したAl箔を入れて、1tonでプレスすることで、Mg合剤層を固体電解質層の表面に転写し、Al箔を剥がして、Mg合剤層 - 固体電解質層 - 正極合剤層からなる第3ペレットを得た。最後に、第3ペレットのMg合剤層側にMg - SUS箔 (φ11.28mm) を設置して、1tonのプレス圧で1分間静置することで、SUS箔 (負極集電体) - Mg層 (保護層) - Mg合剤層 - 固体電解質層 - 正極合剤層からなる第4ペレットを得た。当該第4ペレットを1MPaのトルクで拘束することで、評価セルを得た。

30

【0068】

4.2 比較例2

第2ペレットに対してMg合剤層を転写しなかったこと以外は、上記と同様にして評価セルを得た。すなわち、第2ペレットの他方側に、Mg - SUS箔 (φ11.28mm) を設置して、1tonのプレス圧で1分間静置することで、SUS箔 - Mg層 - 固体電解質層 - 正極合剤層からなるペレットを得たうえで、これを1MPaのトルクで拘束することで、評価セルを得た。

40

【0069】

5. 充放電評価

各々の評価セルを、25 又は60 の恒温槽で3時間均熱化したうえで、0.2Cで3サイクル充放電した後、0.5Cでサイクル試験を行った。下記表1に各々の評価セル

50

の抵抗及び容量維持率を示す。表 1 に示される抵抗は、3 サイクル目において SOC 60 % に放電したときの抵抗であり、容量維持率は 1 サイクル目の容量に対する 10 サイクル目の容量の比率である。

【0070】

【表 1】

(表1)

	Mg合剤層	均熱温度(°C)	電池抵抗(Ω)	容量維持率(%)
比較例1	Mg+硫化物	25	137	49
		60	66	42
実施例1	Mg+錯体水素化物	25	98	57
		60	44	56
比較例2	なし	25	111	31
		60	61	28

10

【0071】

表 1 に示される結果から、以下のことが分かる。

(1) 比較例 2 のように、固体電解質層と SUS 箔との間に Mg 合剤層を配置しない場合、電池抵抗及びサイクル特性ともに十分なものとならない。

(2) 比較例 1 のように、固体電解質層と SUS 箔との間に Mg 合剤層を配置し、且つ、Mg 合剤層において硬質な硫化物固体電解質を採用した場合、比較例 2 よりもサイクル特性が改善されるものの、その改善効果は十分とはいえない。また、比較例 1 は、比較例 2 よりも電池抵抗が若干高くなった。Mg 合剤層の直流抵抗に起因するものと考えられる。比較例 1 においては、固体電解質層に含まれる固体電解質と、Mg 合剤層に含まれる固体電解質とが同種であり、且つ、ともに硬質であったことから、Mg 合剤層に隙間が生じ、当該隙間を固体電解質によって解消することができず、結果として、抵抗やサイクル特性の改善効果が小さくなったものと考えられる。

20

(3) 実施例 1 のように、固体電解質層と SUS 箔との間に Mg 合剤層を配置し、且つ、Mg 合剤層において軟質な錯体水素化物固体電解質を採用した場合、比較例 1、2 よりも抵抗及びサイクル特性が顕著に改善される。実施例 1 においては、固体電解質層に含まれる固体電解質と、Mg 合剤層に含まれる固体電解質とが異種であり、且つ、Mg 合剤層に含まれる固体電解質が軟質であったことから、当該軟質な固体電解質が変形するなどして、Mg 合剤層等の隙間が解消され、結果として、抵抗やサイクル特性の改善効果が大きくなったものと考えられる。

30

【0072】

尚、上記実施例では、SUS 箔（負極集電体）の表面を Mg 層（保護層）によって保護する形態を例示したが、本開示の技術はこれに限定されるものではない。保護層を省略した場合でも、比較例 1、2 よりも実施例 1 のほうが、抵抗やサイクル特性の改善効果が大きくなる。ただし、保護層を有する場合のほうが、抵抗やサイクル特性がより改善され易いものと考えられる。

40

【0073】

また、上記実施例では、固体電解質として、硫化物固体電解質と錯体水素化物固体電解質との組み合わせを例示したが、本開示の技術はこれに限定されるものではない。Mg 合剤層に含まれる固体電解質（第 2 固体電解質）が、固体電解質層に含まれる固体電解質（第 1 固体電解質）よりも軟質である場合、すなわち、低いヤング率を有する場合に、所望の効果が発揮されるものと考えられる。ただし、(1) 硫化物固体電解質によって、優れたイオン伝導性が確保され易いこと、(2) 錯体水素化物固体電解質の柔軟性によって、抵抗やサイクル特性の改善効果が得られ易いこと、(3) 硫化物固体電解質に対する錯体水素化物の反応性が小さく、電解質の劣化を抑制可能であること等の観点から、二次電池において硫化物固体電解質と錯体水素化物固体電解質とが組み合わせられた場合に、一層

50

高い効果が得られ易いものと考えられる。

【 0 0 7 4 】

以上の通り、以下の構成を備える二次電池は、析出型の金属リチウム負極を備えつつも、低い抵抗、及び、優れたサイクル特性を有するといえる。すなわち、本開示の二次電池は、(I) 正極、固体電解質層、負極集電体、及び、充電によって前記固体電解質層と前記負極集電体との間に析出する負極活物質としての金属リチウム、を備え、(II) 前記固体電解質層と前記負極集電体との間に、M g 合剤層が存在し、(III) 前記固体電解質層が、第 1 固体電解質を含み、(IV) 前記 M g 合剤層が、M g と第 2 固体電解質とを含み、(V) 前記第 2 固体電解質のヤング率が、前記第 1 固体電解質のヤング率よりも低いものである。

10

【 符号の説明 】

【 0 0 7 5 】

1 0 正極

1 1 正極集電体

1 2 正極活物質層

2 0 電解質層

3 1 負極集電体

3 2 金属リチウム

3 3 M g 合剤層

3 4 保護層

5 0 積層体

1 0 0 二次電池

20

30

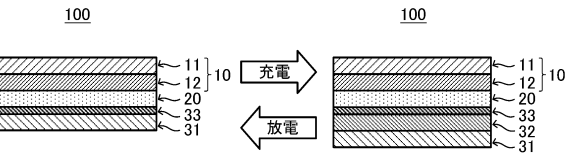
40

50

【図面】

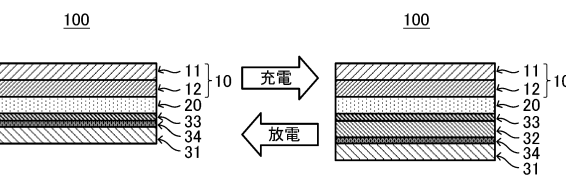
【図 1】

図1



【図 2】

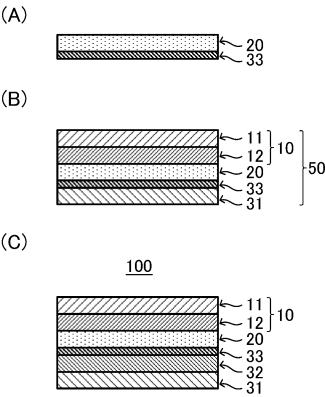
図2



10

【図 3】

図3



20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類

F I

H 0 1 M

4/38 (2006.01)

H 0 1 M

4/38

Z

H 0 1 M

4/525(2010.01)

H 0 1 M

4/525

H 0 1 M

4/505(2010.01)

H 0 1 M

4/505
- (74)代理人 100202441
弁理士 岩田 純
- (72)発明者 李 西濤
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- 審査官 片山 真紀
- (56)参考文献

特開 2 0 2 2 - 1 0 8 2 0 2 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 1 5 3 5 8 2 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 1 8 4 5 1 3 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 2 2 / 0 1 6 6 0 0 3 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 1 4 4 5 7 5 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 2 0 / 1 0 0 4 6 5 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 8 4 , 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9