

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184718 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 25/30 (2006.01) *C01F 17/00* (2020.01)
C01B 25/32 (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)
C01B 25/36 (2006.01) *C01G 25/00* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *C01G 25/02* (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01) *C01G 31/02* (2006.01)
C01B 33/20 (2006.01) *C01G 33/00* (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C01F 11/00 (2006.01)

特願 2019-045460 2019年3月13日(13.03.2019) 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: 竹内 啓子 (TAKEUCHI Keiko);
〒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). 上野
哲也 (UENO Tetsuya); 〒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). 磯道 岳歩 (ISOMICHI Gakuho);
〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011239

(22) 国際出願日: 2020年3月13日(13.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

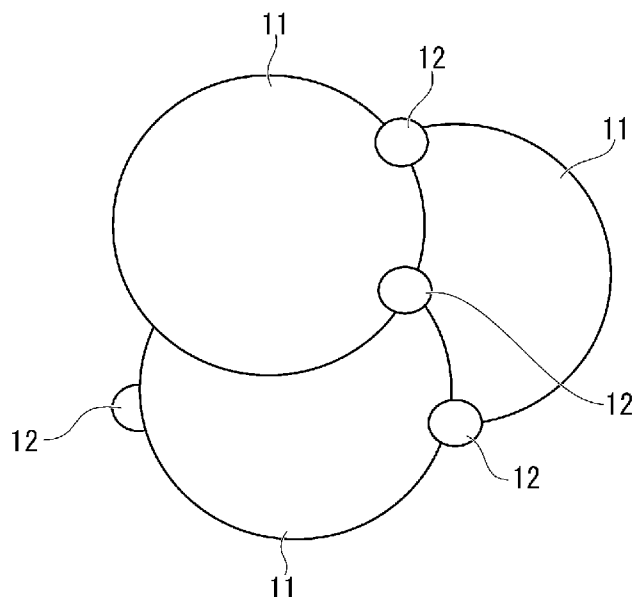
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

(54) Title: ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体二次電池

[図2]



(57) Abstract: This all-solid-state secondary battery (1) comprises a positive electrode active material layer (2b), a negative electrode active material layer (3b), and a solid electrolyte layer (4) interposed between the positive electrode active material layer (2b) and the negative electrode active material layer (3b). The solid electrolyte layer (4) has solid electrolyte particles (11) and secondary phase particles (12). The secondary phase particles (12) are configured from any of an oxide including at least one selected from Ti, Ca, Zr, Al, Li, V, Nb, La, Sr, Si, B, and P, a phosphorus oxide, a sulfide, and

(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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

glass, the secondary phase particles having a different composition from the solid electrolyte particles (11), and having a CV value of 1.0 or less when the degree of dispersion of secondary phase particles (12) having a grain size of 3 nm or greater is derived by the quadrat method.

(57) 要約: この全固体二次電池 (1) は、正極活物質層 (2 b) と、負極活物質層 (3 b) と、正極活物質層 (2 b) と負極活物質層 (3 b) との間に介在される固体電解質層 (4) とを備え、固体電解質層 (4) は、固体電解質粒子 (1 1) と、副相粒子 (1 2) とを有し、副相粒子 (1 2) は、Ti、Ca、Zr、Al、Li、V、Nb、La、Sr、Si、B、Pの中から選択される少なくとも1種以上を含む酸化物と、リン酸化物と、硫化物と、ガラスとの何れかにより構成され、且つ前記固体電解質粒子 (1 1) とは異なる組成を有し、なお且つ、粒径が3 nm以上となる副相粒子 (1 2) の分散度を区画法で求めたときのCV値が1.0以下である。

明 細 書

発明の名称：全固体二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池に関する。

本願は、2019年3月13日に、日本に出願された特願2019-045460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] リチウムイオン二次電池は、例えば、携帯電話、ノートPC、PDAなどの携帯小型機器の電源として広く使用されている。このような携帯小型機器で使用されるリチウムイオン二次電池は、小型化、薄型化、信頼性の向上が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池としては、電解質に有機電解液を用いたものと、固体電解質を用いたもの（いわゆる全固体二次電池）とが知られている。全固体二次電池には、有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比較して、電池形状の設計の自由度が高く、電池サイズの小型化や薄型化が容易であり、電解液の液漏れなどが起きず、信頼性が高いといった利点がある。

[0004] 工業的に採用し得る量産可能な製造方法として、空気中で安定な酸化物系固体電解質を用いて、各部材をシート化して積層した後に、焼成を同時に行うことによって、全固体二次電池を作製する方法がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-150817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上述した全固体二次電池では、充放電に伴う正極層及び負極層の膨張収縮挙動と、固体電解質層の膨張収縮挙動とが異なるため、特に、固体電解質層との界面付近で、固体電解質層の破壊が生じ、サイクル特性が劣

化するという問題があった（例えば、上記特許文献1を参照）。

[0007] 上記特許文献1では、焼結助剤を添加することで、固体電解質層の界面での結合強化を行っている。しかしながら、焼結助剤による界面の結合強化を行ったとしても、界面付近における固体電解質層の破壊を抑えるのに不十分であると考えられる。このため、全固体二次電池の更なるサイクル特性の改善が求められていた。

[0008] 本発明は、このような従来の事情に鑑みて提案されたものであり、サイクル特性を向上させた全固体二次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] 上記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

〔1〕 正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に介在される固体電解質層とを備え、

前記固体電解質層は、固体電解質粒子と、副相粒子とを有し、

前記副相粒子は、Ti、Ca、Zr、Al、Li、V、Nb、La、Sr、Si、B、Pの中から選択される少なくとも1種以上を含む酸化物と、リン酸化物と、硫化物と、ガラスとの何れかにより構成され、

且つ前記固体電解質粒子とは異なる組成を有し、

なお且つ、粒径が3nm以上となる前記副相粒子の分散度を区画法で求めたときのCV値が1.0以下であることを特徴とする全固体二次電池。

〔2〕 粒径が0.1μm以上となる前記副相粒子の分散度を区画法で求めたときのCV値が1.0以下であることを特徴とする前記〔1〕に記載の全固体二次電池。

〔3〕 前記副相粒子の平均粒径が0.01～5μmであることを特徴とする前記〔1〕又は〔2〕に記載の全固体二次電池。

〔4〕 粒径が0.1μm以上となる前記副相粒子を含まないことを特徴とする前記〔1〕に記載の全固体二次電池。

〔5〕 前記固体電解質粒子に対する前記副相粒子の存在割合が0.1～30体積％であることを特徴とする前記〔1〕～〔4〕の何れか一項に記載の

全固体二次電池。

〔6〕 前記副相粒子が、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化チタン粒子、酸化ニオブ粒子、リン酸カルシウム粒子、リン酸ジルコニウムカルシウム粒子、リン酸アルミニウム粒子、リン酸ジルコニウムアルミニウム粒子の中から選択される何れか１種以上であることを特徴とする前記〔１〕～〔５〕の何れか一項に記載の全固体二次電池。

発明の効果

[0010] 以上のように、本発明によれば、サイクル特性を向上させた全固体二次電池を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の構成を示す断面図である。

[図2]図１に示す全固体二次電池が備える固体電解質層の構造を示す模式図である。

[図3]図１に示す全固体二次電池が備える固体電解質層と活物質層との界面を示すSEM画像である。

[図4]SEM画像から作成された濃度ヒストグラムを示すグラフである。

[図5]SEM画像を２値化処理した画像である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。

なお、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る。したがって、図面に記載の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。また、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。

[0013] (全固体二次電池)

本発明の一実施形態として、例えば図１に示す全固体二次電池１について

説明する。なお、図 1 は、全固体二次電池 1 の構成を示す断面図である。

[0014] 本実施形態の全固体二次電池 1 は、図 1 に示すように、全固体リチウムイオン二次電池に本発明を適用したものである。具体的に、この全固体二次電池 1 は、第 1 の電極層 2 と、第 2 の電極層 3 と、第 1 の電極層 2 と第 2 の電極層 3 との間に介在される固体電解質層 4 とを備えている。

[0015] 全固体二次電池 1 は、これら第 1 の電極層 2 と固体電解質層 4 と第 2 の電極層 3 とが繰り返し積層された積層体 5 を有している。また、全固体二次電池 1 は、この積層体 5 を構成する複数の第 1 の電極層 2 の各々と電氣的に接続された第 1 の接続端子 6 と、この積層体 5 を構成する複数の第 2 の電極層 3 の各々と電氣的に接続された第 2 の接続端子 7 とを備えている。

[0016] 第 1 の接続端子 6 は、積層体 5 の一方の側面に対向して、この側面から露出した各第 1 の電極層 2 の端部と接触して設けられている。第 2 の接続端子 7 は、積層体 5 の他方の側面に対向して、この側面から露出した各第 2 の電極層 3 の端部と接触して設けられている。

[0017] 第 1 の接続端子 6 及び第 2 の接続端子 7 には、導電率が高い材質のものをを用いることが好ましい。具体的には、例えば、銀 (A g) やパラジウム (P d)、金 (A u)、プラチナ (P t)、アルミニウム (A l)、銅 (C u)、ニッケル (N i)、錫 (S n)、ガリウム (G a)、インジウム (I n) 又はこれらの合金などを用いることができる。なお、第 1 の接続端子 6 及び第 2 の接続端子 7 には、互いに同じ材質のものをを用いてもよく、互いに異なる材質のものをを用いてもよい。

[0018] 全固体二次電池 1 では、第 1 の電極層 2 と第 2 電極 3 層とのうち、何れか一方（本実施形態では第 1 の電極層 2）が正極層（以下、正極層 2 とする。）として機能し、何れか他方（本実施形態では第 2 の電極層 3）が負極層（以下、負極層 3 とする。）として機能する。

[0019] これにより、本実施形態の全固体二次電池 1 では、固体電解質層 4 を挟んで交互に積層された正極層 2 と負極層 3 との間で、この固体電解質層 4 を介したリチウムイオンの授受により充放電が行われる。

[0020] 第1の電極層2と第2の電極層3とは、第1の接続端子6と第2の接続端子7とに正負の何れの極性の外部端子を接続するかによって、正極と負極との何れかとして機能する。

[0021] 正極層2は、正極集電体層2aと、正極活物質層2bとを有している。同様に、負極層3は、負極集電体層3aと、負極活物質層3bとを有している。

[0022] 正極集電体層2a及び負極集電体層3aには、導電率が高い材質のものをを用いることが好ましい。具体的には、例えば、銀(Ag)やパラジウム(Pd)、金(Au)、プラチナ(Pt)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)又はこれらの合金などを用いることができる。

[0023] その中でも、銅は、正極活物質層2b、負極活物質層3b及び固体電解質層4と反応しにくいため、正極集電体層2a及び負極集電体層3aに銅を用いた場合、全固体二次電池1の内部抵抗を低減できる。なお、正極集電体層2a及び負極集電体層3bには、互いに同じ材質のものをを用いてもよく、互いに異なる材質のものをを用いてもよい。

[0024] 正極活物質層2bは、正極集電体層2aの両面に設けられている。同様に、負極活物質層3bは、負極集電体層3aの両面に設けられている。

[0025] 正極活物質層2b及び負極活物質層3bには、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離できる活物質を適宜選択して用いることができる。具体的には、遷移金属酸化物や遷移金属複合酸化物などを用いることができる。より具体的には、例えば、リチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_a\text{Ma}_{1-a}\text{O}_3$ ($0.8 \leq a \leq 1$ 、 $\text{Ma} = \text{Co}$ 、 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： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)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 (但し、Mbは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素を表す。)、リン酸バナジウムリチウム($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 又は LiV

OPO_4)、 Li_2MnO_3 – LiMcO_2 ($\text{Mc}=\text{Mn}$ 、 Co 、 Ni) で表される Li 過剰系固溶体、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Al}_v\text{O}_2$ ($0.9 < s < 1.3$ 、 $0.9 < t+u+v < 1.1$) で表される複合金属酸化物などを用いることができる。

[0026] 正極活物質と負極活物質とは、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。

[0027] 正極集電体層 2a と負極集電体層 3a とは、それぞれ正極活物質と負極活物質とを含んでいてもよい。それぞれの集電体層 2a、3a 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ものの、例えば、正極集電体／正極活物質、又は、負極集電体／負極活物質が、それぞれ体積比率で 90／10 から 70／30 の範囲であることが好ましい。

[0028] 正極集電体層 2a と負極集電体層 3a とがそれぞれ正極活物質と負極活物質とを含むことによって、正極層 2 を構成する正極集電体層 2a と正極活物質層 2b との密着性と、負極層 3 を構成する負極集電体層 3a と負極活物質層 3b との密着性が向上する。

[0029] 正極活物質層 2b 及び負極活物質層 3b は、上述した活物質と共に、例えば、導電助剤や結着剤などを含むものであってよい。

[0030] 固体電解質層 4 は、固体電解質粒子 11 と副相粒子 12 から構成される。固体電解質粒子 11 としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を適宜選択して用いることができる。具体的には、例えば、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物や、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ などのリシコン型化合物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット型化合物、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型化合物、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ や Li_3PS_4 などのチオリシコン型化合物、 Li_2S – P_2S_5 や Li_2O – V_2O_5 – SiO_2 などのガラス化合物、 Li_3PO_4 や $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ などのリン酸化合物などを用いるこ

とができる。

[0031] 副相粒子 12 は、チタン (Ti)、カルシウム (Ca)、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、リチウム (Li)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、ランタン (La)、ストロンチウム (Sr)、シリコン (Si)、硼素 (B)、リン (P) の中から選択される少なくとも 1 種以上を含む酸化物と、リン酸化物と、硫化物と、ガラスとの何れかにより構成されているが、固体電解質粒子 11 とは異なる組成を有する。

[0032] 副相粒子 12 としては、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粒子や、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粒子、酸化チタン (TiO_2) 粒子、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粒子、リン酸カルシウム ($Ca_3(PO_4)_2$) 粒子、リン酸ジルコニウムカルシウム ($CaZr_4(PO_4)_6$) 粒子、リン酸アルミニウム ($AlPO_4$) 粒子、リン酸ジルコニウムアルミニウム ($Al_4Zr(PO_4)_5$) 粒子などを用いることが好ましい。その中でも特に、強度の高い酸化ジルコニウムを用いることが好ましい。

[0033] 固体電解質層 4 は、正極活物質層 2b 及び負極活物質層 3b に用いられる活物質に合わせて適宜選択することが好ましい。例えば、固体電解質層 4 は、活物質を構成する元素と同一の元素を含むことがより好ましい。固体電解質層 4 が活物質を構成する元素と同一の元素を含むことで、正極活物質層 2b 及び負極活物質層 3b と固体電解質層 4 との界面における接合が強固なものになる。また、正極活物質層 2b 及び負極活物質層 3b と固体電解質 4 との界面における接触面積を拡げることができる。

[0034] 固体電解質層 4 の厚みは、 $0.5 \sim 20.0 \mu m$ の範囲にあることが好ましい。固体電解質層 4 の厚みを $0.5 \mu m$ 以上とすることによって、正極層 2 と負極層 3 との短絡を確実に防止できる。また、固体電解質層 4 の厚みを $20.0 \mu m$ 以下とすることによって、リチウムイオンの移動距離が短くなるため、全固体リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減できる。

[0035] (全固体二次電池の製造方法)

上記全固体二次電池 1 の製造方法について説明する。

上記全固体二次電池 1 を製造する際は、先ず、上記積層体 5 を作製する。
上記積層体 5 の作製方法としては、同時焼成法又は逐次焼成法を用いることができる。

[0036] 同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成により積層体 5 を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を形成する毎に焼成を行う方法である。

[0037] 同時焼成法を用いる場合、逐次焼成法を用いる場合と比較して、少ない作業工程で積層体 5 を作製できる。したがって、本実施形態では、同時焼成法を用いて積層体 5 を作製する場合を例に挙げて説明する。

[0038] 同時焼成法を用いて積層体 5 を作製する際は、積層体 5 を構成する各材料のペーストを作成する工程と、ペーストを塗布乾燥してグリーンシートを作製する工程と、グリーンシートを積層して積層シートとし、これを同時焼成する工程とを有する。

[0039] 具体的には、先ず、積層体 5 を構成する正極集電体 2 a、正極活物質層 2 b、固体電解質層 4、負極活物質層 3 b、及び負極集電体層 3 a の各材料をペースト化する。

[0040] 各材料をペースト化する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストを得る方法が用いられる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒やバインダーが含まれる。

[0041] このような方法を用いて、正極集電体層 2 a 用のペースト、正極活物質層 2 b 用のペースト、固体電解質層 4 用のペースト、負極活物質層 3 b 用のペースト、及び負極集電体層 3 a 用のペーストを作製する。

[0042] 固体電解質 4 用のペーストにおいては、固体電解質粒子 1 1 の原料粉と副相粒子 1 2 の原料粉を、所望の割合であらかじめ混合したのち、ペースト化を行う。このとき、副相粒子 1 2 の原料粉の粒径によって、焼結後の副相粒子 1 2 の粒径を調整することが可能となる。

[0043] 固体電解質粒子 1 1 の原料粉と副相粒子 1 2 の原料粉の混合方法について

は特に限定されるものではなく、例えばジルコニアビーズを用いた湿式混合方法を用いることができる。このとき、混合時間によって、固体電解質粒子 1 1 の原料粉と副相粒子 1 2 の原料粉の分散度を調整することができる。長時間混合するほど、分散度は向上する傾向がある。

[0044] 次に、グリーンシートを作製する。グリーンシートは、それぞれの材料毎に作製されたペーストを P E T（ポリエチレンテレフタレート）フィルムなどの基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させた後、基材を剥離して得られるものである。ペーストの塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スクリーン印刷や塗布、転写、ドクターブレードなどの公知の方法を用いることができる。

[0045] 次に、それぞれの材料毎に作製されたグリーンシートを、所望の順序及び積層数で積み重ねて積層シートを作製する。グリーンシートを積層する際は、必要に応じてアライメントや切断などを行う。例えば、並列型又は直並列型の電池を作製する場合には、正極集電体層 2 a の端面と負極集電体層 3 a の端面とが一致しないようにアライメントを行い、それぞれのグリーンシートを積み重ねることが好ましい。

[0046] 積層シートは、正極ユニット及び負極ユニットを作製し、これらのユニットを積層する方法を用いて作製してもよい。

[0047] 具体的には、まず、P E Tフィルムなどの基材の上に、固体電解質層 4 用のペーストをドクターブレード法により塗布し、乾燥してシート状の固体電解質層 4 を形成する。

[0048] 固体電解質層 4 の上に、スクリーン印刷により正極活物質層 2 b 用のペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 2 b を形成する。

[0049] 正極活物質層 2 b の上に、スクリーン印刷により正極集電体層 2 a 用のペーストを印刷して乾燥し、正極集電体層 2 a を形成する。

[0050] 正極集電体層 2 a の上に、スクリーン印刷により正極活物質層 2 b 用のペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 2 b を形成する。

[0051] その後、P E Tフィルムを剥離することで、正極ユニットが得られる。正

極ユニットは、固体電解質層 4、正極活物質層 2 b、正極集電体層 2 a、及び正極活物質層 2 b が、この順で積層された積層シートである。

[0052] 同様の手順で、負極ユニットを作製する。負極ユニットは、固体電解質層 4、負極活物質層 3 b、負極集電体層 3 a、及び負極活物質層 3 b が、この順で積層された積層シートである。

[0053] 次に、正極ユニットと負極ユニットとを積層する。このとき、正極ユニットの固体電解質層 4 と、負極ユニットの負極活物質層 3 b とが向かい合うように積層する。若しくは、正極ユニットの正極活物質層 2 b と、負極ユニットの固体電解質層 4 とが向かい合うように積層する。

[0054] これにより、正極活物質層 2 b、正極集電体層 2 a、正極活物質層 2 b、固体電解質層 4、負極活物質層 3 b、負極集電体層 3 a、負極活物質層 3 b、及び固体電解質層 4 が、この順で積層される。

[0055] 正極ユニットと負極ユニットとを積層する際には、正極ユニットの正極層 2 と、負極ユニットの負極層 3 とを交互にずらしながら積層する。この積み重ねられたユニットの両面に所定厚みの固体電解質層 4 用のシートを更に積み重ね、積層シートを作製する。

[0056] 次に、作製した積層シートを一括して圧着する。圧着は、加熱しながら行うことが好ましい。圧着時の加熱温度は、例えば 40～95℃とする。

[0057] 作製した積層シートは、ダイシング装置を用いて未焼成の積層体 5 に切断することができる。この積層体 5 を脱バイ及び焼成することで、積層型の全固体二次電池 1 が製造される。脱バイ及び焼成は、例えば窒素雰囲気下で 600℃～1100℃の温度で焼成を行うことができる。脱バイ及び焼成の保持時間は、例えば 0.1～6 時間とする。

[0058] 作製された積層体 5 は、アルミナ (Al_2O_3) などの研磨材と共に、円筒型の容器に入れて、バレル研磨を行ってもよい。これにより、積層体 5 の角の面取りを行うことができる。その他の研磨方法として、積層体 5 をサンドブラストにより研磨してもよい。この研磨方法では、特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

[0059] 次に、作製された積層体 5 の互いに対向する側面に、第 1 の接続端子 6 と第 2 の接続端子 7 とを形成する。第 1 の接続端子 6 及び第 2 の接続端子 7 は、スパッタリングなどの手段を用いて形成することができる。

以上のような工程を経ることによって、上記全固体二次電池 1 を製造することが可能である。

[0060] 本実施形態の全固体二次電池 1 において、固体電解質層 4 は、図 2 に示すように、固体電解質粒子 1 1 の間に分散された副相粒子 1 2 により粒子分散強化された焼結構造を有している。なお、図 2 は、固体電解質層 4 の構造を示す模式図である。

[0061] 固体電解質層 4 では、固体電解質粒子 1 1 中に、副相粒子 1 2 を少量含有することで、破壊靱性が向上する。これは、副相粒子 1 2 の存在がクラックの進展をピン止めするため、より大きなクラックへの伝播が抑制されるためである。また、固体電解質層 4 と正極活物質層 2 b 及び負極活物質層 3 b との界面付近での固体電解質層 4 の破壊が抑制される。さらに、固体電解質層 4 と正極活物質層 2 b 及び負極活物質層 3 b との界面剥離が抑制される。その結果、全固体二次電池 1 のサイクル特性を向上させることが可能である。

[0062] 副相粒子 1 2 は、その材質によって破壊靱性向上効果が異なる。副相粒子 1 2 は、それ自体の強度が高い方が、クラックの進展をピン止めする効果が高いため、破壊靱性が向上し、サイクル特性が向上する。

[0063] 副相粒子 1 2 の平均粒径は、0.01～5 μm であることが好ましい。副相粒子 1 2 の平均粒径をこの範囲とすることで、クラックの進展をピン止める効果が高いため、破壊靱性が向上し、サイクル特性が向上する。

[0064] 固体電解質粒子 1 1 に対する副相粒子 1 2 の存在割合は、0.1～30 体積％であることが好ましい。固体電解質粒子 1 1 に対する副相粒子 1 2 の存在割合をこの範囲とすることで、クラックの進展をピン止める効果が高いため、破壊靱性が向上し、サイクル特性が向上する。

[0065] 本実施形態の全固体二次電池 1 は、粒径が 3 nm 以上となる副相粒子 1 2 の分散度を区画法で求めたときの CV 値が 1.0 以下であることを特徴とす

る。

- [0066] 本実施形態では、副相粒子 1 2 が偏りなく存在することの指標として、C V 値を用いている。分散度が高い方が C V 値は低くなる。すなわち、C V 値が低い方が、副相粒子 1 2 が偏りなく存在するため、クラックの進展をピン止めする効果が高まり、破壊靱性が向上し、サイクル特性が向上する。
- [0067] 全固体二次電池 1 が備える固体電解質層 4 と活物質層 2 a, 3 b との界面を示す S E M 画像を図 3 に示す。
- [0068] 本実施形態では、固体電解質層 4 と活物質層 2 a, 3 b との界面を含む断面を切り出した後に研磨し、その研磨面について走査型電子顕微鏡 (S E M) により図 3 に示すような S E M 画像を得る。また、S E M 画像に限らず、透過型電子顕微鏡 (T E M) により T E M 画像を得てもよい。
- [0069] 図 3 に示す S E M 画像においては、固体電解質粒子 1 1 を含む相 (主相) は「灰色」、副相粒子 1 2 を含む相 (副相) は「明色」、空隙 K は「暗色」として識別される。空隙 K は必ずしも存在していなくてもよい。また、図 3 では、固体電解質層 4 と活物質層 2 a, 3 b との界面付近を線 X として示している。なお、相の組成によっては、主相が「明色」、副相が「灰色」として識別される場合もある。
- [0070] 本実施形態では、画像解析ソフトを用いて、粒径が 3 n m 以上となる副相粒子 1 2 の分散度を区画法により求める。
- [0071] 具体的には、先ず、上述した S E M 画像を画像処理により 2 値化する。S E M 画像の 2 値化処理については、S E M 画像から、図 4 に示すようなモード法により濃度ヒストグラムを作成する。図 4 に示す濃度ヒストグラムのうち、主相と副相との境界に当たる谷の濃度値を閾値として、S E M 画像の 2 値化を行う。すなわち、S E M 画像のうち、閾値を挟んで主相及び空隙となる領域を「暗部」とし、閾値を挟んで副相となる領域を「明部」として 2 値化する。
- [0072] なお、濃度ヒストグラムでは、多くの場合、1 つの谷を挟んで 2 つの山が生じる双峰性のヒストグラムが得られるが、2 つ以上の谷が生じる場合もあ

る。この場合、主相と副相との境界に当たる谷を選んで、その谷の濃度値を閾値とすればよい。

[0073] 次に、SEM画像を2値化処理した画像を図5に示す。図5に示す画像を均等に複数の領域に区画した後、各領域に存在する粒径が3 nm以上となる副相粒子12の個数をカウントする。

[0074] 本例では、図5に示す画像を9つの正方領域に区画し、図5中に示す各領域1～9に存在する粒径が3 nm以上となる副相粒子12の個数をカウントした。その結果を下記表1に示す。

[0075] [表1]

領域	個数
1	7
2	8
3	6
4	9
5	8
6	10
7	15
8	9
9	11
合計	83
平均値	9.2
標準偏差値	2.6
CV値	0.3

[0076] 次に、各領域1～9においてカウントされた副相粒子12の個数の平均値及び標準偏差値を求め、CV値（＝標準偏差値÷平均値）を算出する。その結果、表1に示すように、平均値が9.2、標準偏差値が2.6、CV値（＝標準偏差値÷平均値）が0.3となった。

[0077] 本実施形態の全固体二次電池1では、上述したCV値が1.0以下となることで、固体電解質粒子11の間に分散された副相粒子12による粒子分散強化によって固体電解質層4の強度が向上する。これにより、充放電における固体電解質層4と活物質層2a、3bとの界面付近での破壊を防ぎ、全固体二次電池1のサイクル特性を向上させることが可能である。

- [0078] 一方、上述したC V値が1.0を超えると、固体電解質粒子11の間に分散された副相粒子12が偏析することによって、固体電解質層4の強度が不十分となる。この場合、充放電における固体電解質層4と活物質層2a, 3bとの界面付近での破壊を防ぐことは困難である。
- [0079] 本実施形態の全固体二次電池1では、粒径が0.1 μm 以上となる副相粒子12の分散度を区画法で求めたときのC V値が1.0以下であることが好ましい。この場合も、固体電解質粒子11の間に分散された副相粒子12による粒子分散強化によって固体電解質層4の強度が向上する。
- [0080] 一方、本実施形態の全固体二次電池1では、粒径が0.1 μm 以上となる副相粒子12を含まない構成であってもよい。
- [0081] 固体電解質層4において、大きな副相粒子12が偏って存在する場合、上述した破壊靱性が向上し、サイクル特性が向上する効果が低下することになる。したがって、粒径0.1 μm 以上の副相粒子が偏りなく存在する状態、すなわち、C V値が低い方が望ましい。具体的には、C V値1.0以下であること、若しくは、粒径0.1 μm 以上の副相粒子12が存在しないことが好ましい。
- [0082] なお、本発明は、上記実施形態のものに必ずしも限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。すなわち、上記実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等はほんの一例であって、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、及びその他の変更を加えることが可能である。

実施例

- [0083] 以下、実施例により本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の実施例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できる。
- [0084] (実施例1～111及び比較例1～6)

実施例1～111及び比較例1～6の固体電解質を実際に作製し、それぞれの固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池についてその容量保

持率 [%] (サイクル特性) を求めた。

その結果をまとめたものを下記表 2 ～ 6 に示す。

[0085] 全固体リチウムイオン二次電池は、固体電解質、正極活物質、正極集電体、正極活物質、固体電解質、負極活物質、負極集電体、負極活物質及び固体電解質の各シートを、この順で積層し、同時焼成法により焼成して積層体を作製した。その後、積層体に第 1 の接続端子及び第 2 の接続端子を取り付けて、全固体リチウムイオン二次電池を作製した。

[0086] 実施例 1 ～ 1 1 1 の固体電解質層の作製は、以下のように行った。副相粒子は、所望の平均粒径を有するものを選択した。固体電解質粒子と副相粒子との混合粉 1 0 0 部に対して、溶媒としてエタノール 1 0 0 部、トルエン 2 0 0 部を加えてボールミルで湿式混合した。混合時間は、1 0 分～2 4 時間とした。

その後、バインダー 1 6 部と、可塑剤として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ペーストとして調製した。この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法で P E T フィルムを基材としてシート成形した。

[0087] 正極集電体層として銅、正極活物質層として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、負極集電体層として銅、負極活物質層として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、を選択し、上述した製造方法にて、5 . 0 mm × 3 . 0 mm × 1 . 0 mm の大きさの全固体電池素体 (積層体) を作製した。

[0088] 比較例 1 ～ 6 の固体電解質は、固体電解質粒子と副相粒子との混合粉と、溶媒との混合時間を 1 ～ 9 分として作製した。固体電解質層の作製を以上のようにして行った以外は、実施例 1 ～ 1 1 1 と同様にして全固体リチウムイオン二次電池を作製した。

[0089] サイクル特性は、充放電を 1 0 0 回繰り返すサイクル試験における容量保持率 [%] によって示された。測定条件は、充電及び放電時の電流をいずれも 0 . 2 C とし、充電時及び放電時の終止電圧をそれぞれ 1 . 6 V、0 V とした。容量保持率 [%] は、 $\{ (100 \text{ 回目の放電容量}) \div (1 \text{ 回目の放電容量}) \}$

量) } × 100により算出した。

[0090] [表2]

	固体電解質粒子	副相粒子	固体電解質粒子に 対する副相粒子の 体積割合 (%)	副相粒子の平均 粒径(nm)	粒径3nm以上の 副相粒子の分散 度(CV値)	粒径0.1μm以上の 副相粒子の分 散度(CV値)	容量保持 率(%)
実施例1	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.01	5	0.23	存在せず	88.8
実施例2	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	5	0.31	存在せず	91.8
実施例3	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	5	0.28	存在せず	92.1
実施例4	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	5	0.26	存在せず	94.1
実施例5	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	5	0.31	存在せず	94.8
実施例6	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	5	0.28	存在せず	93.9
実施例7	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	5	0.34	存在せず	91.5
実施例8	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	35	5	0.35	存在せず	88.7
実施例9	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	50	0.31	0.34	95.3
実施例10	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	50	0.25	0.32	96.9
実施例11	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	50	0.29	0.31	98.7
実施例12	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	50	0.32	0.35	99.3
実施例13	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	50	0.31	0.33	96.9
実施例14	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	50	0.36	0.40	95.1
実施例15	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	100	0.28	0.35	97.5
実施例16	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	100	0.31	0.34	98.9
実施例17	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	100	0.34	0.38	99.8
実施例18	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	100	0.32	0.33	99.5
実施例19	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	100	0.29	0.35	98.1
実施例20	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	100	0.37	0.39	97.1
実施例21	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	5000	0.35	0.38	96.0
実施例22	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	5000	0.32	0.35	96.3
実施例23	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	5000	0.35	0.37	97.3
実施例24	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	5000	0.38	0.40	97.1

[0091]

[表3]

	固体電解質粒子	副相粒子	固体電解質粒子に 対する副相粒子の 体積割合 (%)	副相粒子の平均 粒径 (nm)	粒径3nm以上の 副相粒子の分散 度 (CV値)	粒径0.1μm以上の 副相粒子の分散 度 (CV値)	容量保持 率 (%)
実施例25	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	5000	0.39	0.43	95.3
実施例26	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	6000	0.31	0.31	91.8
実施例27	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	6000	0.33	0.36	92.2
実施例28	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	6000	0.35	0.41	92.8
実施例29	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	6000	0.33	0.39	91.7
実施例30	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	6000	0.38	0.42	90.7
実施例31	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	35	6000	0.39	0.45	88.9
実施例32	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.01	5	0.85	0.87	88.2
実施例33	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	5	0.88	0.90	91.3
実施例34	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	5	0.90	0.91	92.0
実施例35	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	5	0.91	0.93	93.9
実施例36	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	5	0.82	0.86	94.4
実施例37	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	5	0.87	0.88	93.7
実施例38	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	5	0.88	0.90	91.1
実施例39	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	35	5	0.91	0.95	88.2
実施例40	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	50	0.93	0.94	95.1
実施例41	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	50	0.87	0.89	96.2
実施例42	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	50	0.86	0.87	98.1
実施例43	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	50	0.90	0.93	98.7
実施例44	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	50	0.91	0.94	96.2
実施例45	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	50	0.94	0.96	95.0
実施例46	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	100	0.82	0.86	97.3
実施例47	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	100	0.86	0.90	98.1

[表4]

	固体電解質粒子	副相粒子	固体電解質粒子に 対する副相粒子の 体積割合 (%)	副相粒子の平均 粒径 (nm)	粒径3nm以上の 副相粒子の分散 度 (CV値)	粒径0.1μm以上の 副相粒子の分散 度 (CV値)	容量保持 率 (%)
実施例48	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	100	0.89	0.91	99.3
実施例49	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	100	0.91	0.91	99.1
実施例50	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	100	0.93	0.95	97.8
実施例51	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	100	0.90	0.91	96.9
実施例52	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	5000	0.82	0.83	95.8
実施例53	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	5000	0.85	0.87	96.2
実施例54	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	5000	0.89	0.93	97.1
実施例55	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	5000	0.91	0.94	96.9
実施例56	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	5000	0.94	0.95	95.0
実施例57	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	6000	0.83	0.88	92.3
実施例58	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	5	6000	0.85	0.86	93.3
実施例59	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	6000	0.86	0.86	93.8
実施例60	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	20	6000	0.88	0.89	92.2
実施例61	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	6000	0.90	0.91	91.0
比較例1	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	0.1	50	1.13	1.23	78.8
比較例2	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	50	1.15	1.15	79.3
比較例3	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	50	1.10	1.24	75.9
比較例4	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	1	5000	1.06	1.10	76.3
比較例5	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	10	5000	1.10	1.14	78.9
比較例6	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ジルコニウム	30	5000	1.15	1.23	75.1
実施例62	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化アルミニウム	5	100	0.23	0.35	96.7
実施例63	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化チタン	5	100	0.25	0.32	96.9
実施例64	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	酸化ニオブ	5	100	0.28	0.33	96.3
実施例65	LiZr ₂ (PO ₄) ₃ 菱面体	リン酸カルシウム	5	100	0.30	0.35	96.2

[0093]

[表5]

	固体電解質粒子	副相粒子	固体電解質粒子 に対する副相粒子 の体積割合 (%)	副相粒子の 平均粒径 (nm)	粒径3nm以上 の副相粒子の 分散度(CV値)	粒径0.1μm以上 の副相粒子の 分散度(CV値)	容量 保持率 (%)
実施例66	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	リン酸ジルコニウムカルシウム	5	100	0.33	0.40	96.1
実施例67	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	リン酸アルミニウム	5	100	0.23	0.32	96.3
実施例68	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	リン酸ジルコニウムアルミニウム	5	100	0.28	0.30	96.0
実施例69	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム (50%) + 酸化アルミニウム (50%)	5	100	0.22	0.28	97.4
実施例70	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ジルコニウム (50%) + リン酸カルシウム (50%)	5	100	0.29	0.45	96.8
実施例71	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化バナジウム	5	100	0.33	0.55	95.9
実施例72	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ランタン	5	100	0.35	0.52	95.1
実施例73	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	酸化ストロンチウム	5	100	0.39	0.65	95.8
実施例74	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	二酸化ケイ素	5	100	0.32	0.43	95.7
実施例75	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	リン酸リチウム	5	100	0.34	0.54	95.7
実施例76	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	ホウケイ酸ガラス	5	100	0.33	0.66	96.2
実施例77	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱面体	硫化ジルコニウム	5	100	0.33	0.41	95.0
実施例78	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ジルコニウム	5	100	0.38	0.41	96.8
実施例79	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化アルミニウム	5	100	0.25	0.31	96.6
実施例80	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化チタン	5	100	0.37	0.37	96.3
実施例81	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ニオブ	5	100	0.30	0.36	95.9
実施例82	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	リン酸カルシウム	5	100	0.28	0.32	95.8
実施例83	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	リン酸ジルコニウムカルシウム	5	100	0.33	0.31	95.5
実施例84	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	リン酸アルミニウム	5	100	0.25	0.28	95.9
実施例85	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	リン酸ジルコニウムアルミニウム	5	100	0.23	0.31	95.3
実施例86	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ジルコニウム (50%) + 酸化アルミニウム (50%)	5	100	0.26	0.37	96.8
実施例87	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ジルコニウム (50%) + リン酸カルシウム (50%)	5	100	0.34	0.38	96.2
実施例88	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化バナジウム	5	100	0.31	0.45	96.6
実施例89	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ランタン	5	100	0.32	0.44	96.5
実施例90	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	酸化ストロンチウム	5	100	0.34	0.51	95.4

[表6]

	固体電解質粒子	副相粒子	固体電解質粒子 に対する副相粒子 の体積割合 (%)	副相粒子の 平均粒径 (nm)	粒径3nm以上 の副相粒子の 分散度(CV値)	粒径0.1μm以上 の副相粒子の 分散度(CV値)	容量 保持率 (%)
実施例91	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	二酸化ケイ素	5	100	0.18	0.57	95.1
実施例92	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	リン酸リチウム	5	100	0.44	0.68	95.7
実施例93	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	ホウケイ酸ガラス	5	100	0.25	0.66	96.0
実施例94	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 単斜晶	硫化ジルコニウム	5	100	0.30	0.43	95.5
実施例95	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ジルコニウム	5	100	0.34	0.40	96.9
実施例96	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化アルミニウム	5	100	0.23	0.33	96.7
実施例97	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化チタン	5	100	0.35	0.39	96.6
実施例98	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ニオブ	5	100	0.32	0.37	96.0
実施例99	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	リン酸カルシウム	5	100	0.30	0.33	95.9
実施例100	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	リン酸ジルコニウムカルシウム	5	100	0.31	0.37	95.7
実施例101	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	リン酸アルミニウム	5	100	0.28	0.32	96.0
実施例102	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	リン酸ジルコニウムアルミニウム	5	100	0.25	0.33	95.5
実施例103	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ジルコニウム(50%) + 酸化アルミニウム(50%)	5	100	0.29	0.38	96.9
実施例104	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ジルコニウム(50%) + リン酸カルシウム(50%)	5	100	0.33	0.41	96.5
実施例105	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化バナジウム	5	100	0.32	0.49	96.9
実施例106	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ランタン	5	100	0.35	0.42	96.8
実施例107	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	酸化ストロンチウム	5	100	0.38	0.55	96.1
実施例108	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	二酸化ケイ素	5	100	0.21	0.61	95.3
実施例109	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	リン酸リチウム	5	100	0.48	0.72	95.8
実施例110	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	ホウケイ酸ガラス	5	100	0.29	0.65	96.6
実施例111	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	硫化ジルコニウム	5	100	0.35	0.44	96.0

[0095] 表2～6に示すように、実施例1～111の全固体リチウムイオン二次電池は、比較例1～6の全固体リチウムイオン二次電池に比べて、容量保持率

が高く、サイクル特性に優れていることがわかった。

産業上の利用可能性

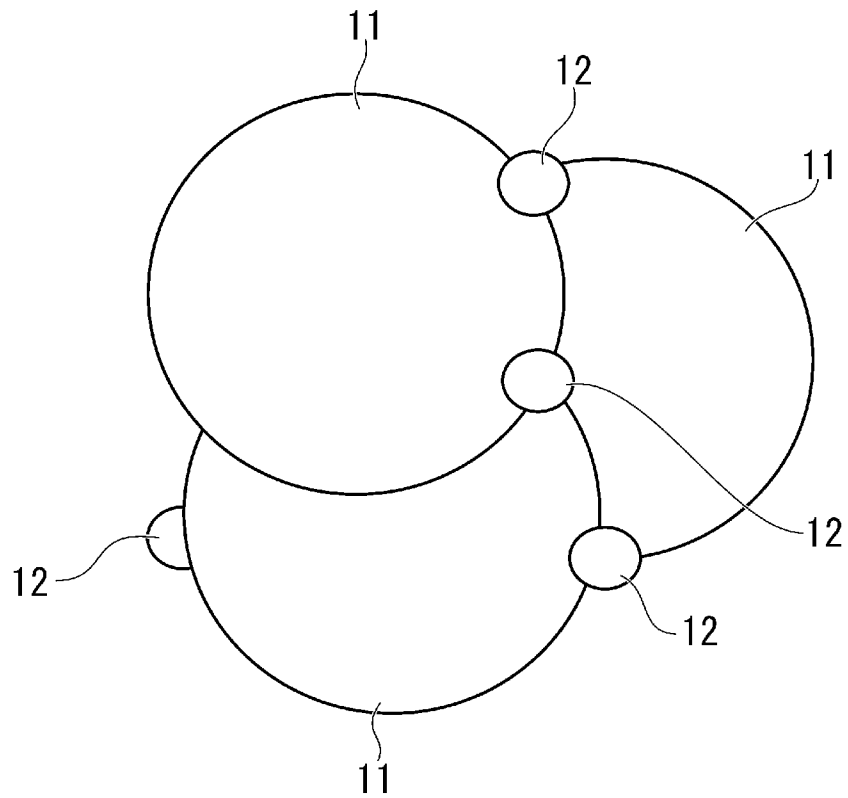
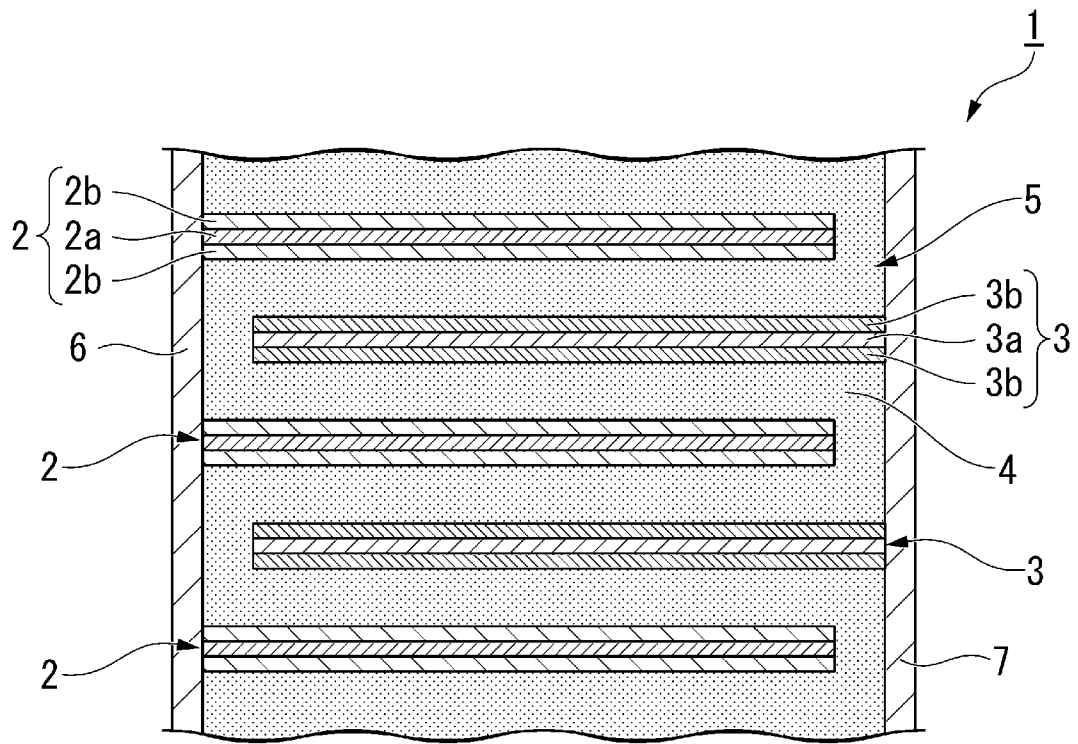
[0096] 本発明によれば、サイクル特性を向上させた全固体二次電池を提供することが可能である。

符号の説明

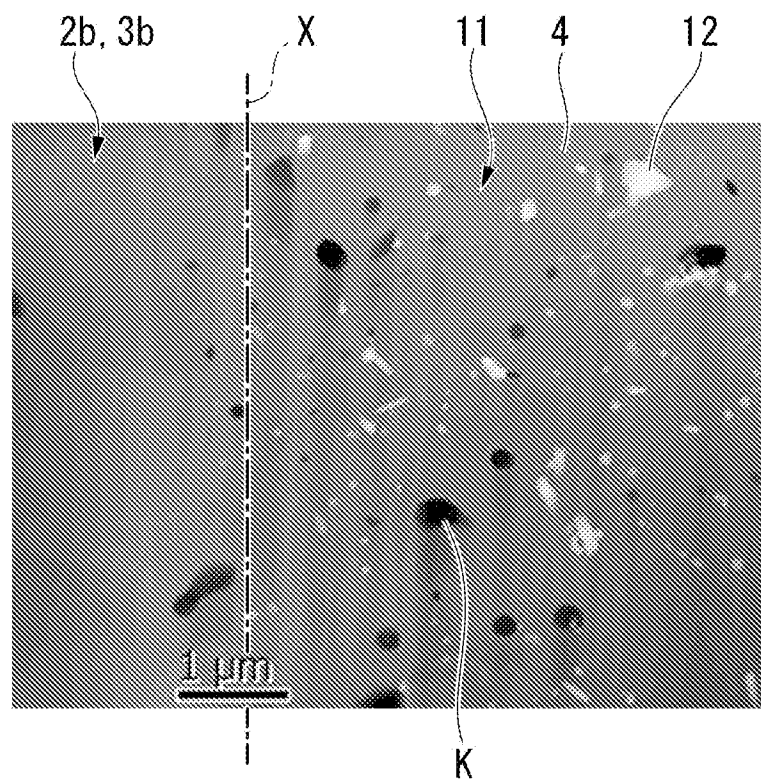
- [0097]
- 1 全固体二次電池
 - 2 第1の電極層（正極層）
 - 2 a 正極集電体層
 - 2 b 正極活物質層
 - 3 第2の電極層（負極層）
 - 3 a 負極集電体層
 - 3 b 負極活物質層
 - 4 固体電解質層
 - 5 積層体
 - 6 第1の接続端子
 - 7 第2の接続端子
 - 1 1 固体電解質粒子
 - 1 2 副相粒子

請求の範囲

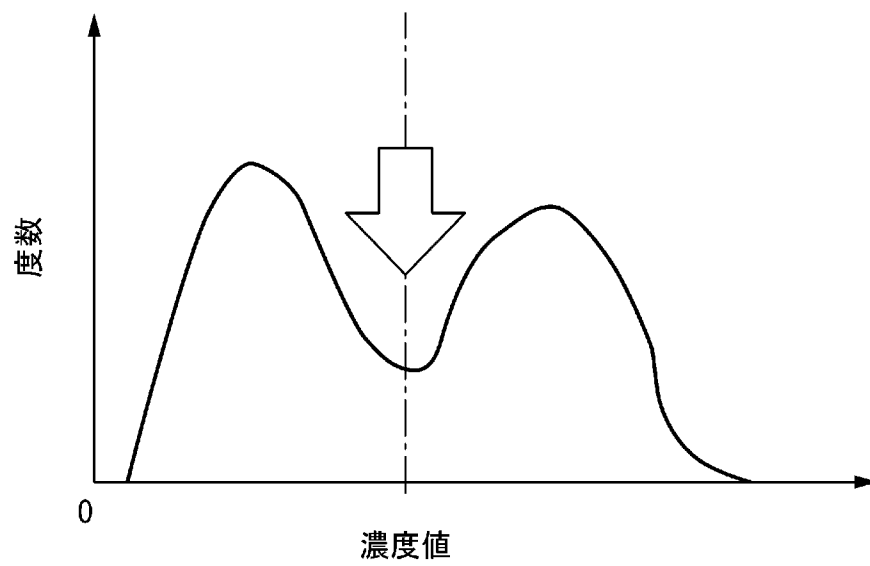
- [請求項1] 正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に介在される固体電解質層とを備え、
前記固体電解質層は、固体電解質粒子と、副相粒子とを有し、
前記副相粒子は、Ti、Ca、Zr、Al、Li、V、Nb、La、Sr、Si、B、Pの中から選択される少なくとも1種以上を含む酸化物と、リン酸化物と、硫化物と、ガラスとの何れかにより構成され、
且つ前記固体電解質粒子とは異なる組成を有し、
なお且つ、粒径が3 nm以上となる前記副相粒子の分散度を区画法で求めたときのCV値が1.0以下であることを特徴とする全固体二次電池。
- [請求項2] 粒径が0.1 μm 以上となる前記副相粒子の分散度を区画法で求めたときのCV値が1.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記副相粒子の平均粒径が0.01～5 μm であることを特徴とする請求項1又は2に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 粒径が0.1 μm 以上となる前記副相粒子を含まないことを特徴とする請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記固体電解質粒子に対する前記副相粒子の存在割合が0.1～30体積％であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の全固体二次電池。
- [請求項6] 前記副相粒子が、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化チタン粒子、酸化ニオブ粒子、リン酸カルシウム粒子、リン酸ジルコニウムカルシウム粒子、リン酸アルミニウム粒子、リン酸ジルコニウムアルミニウム粒子の中から選択される何れか1種以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の全固体二次電池。



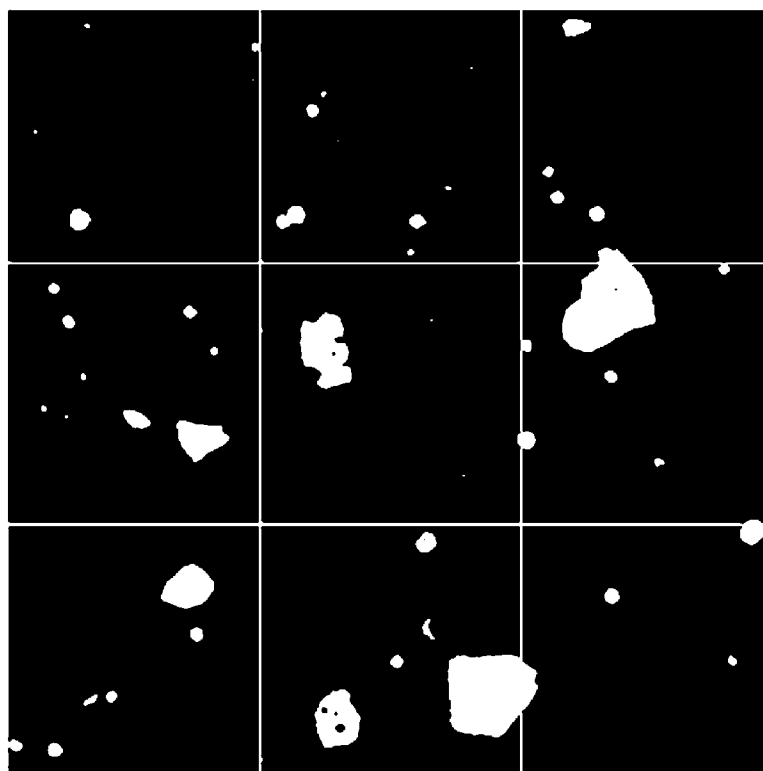
[図3]



[図4]



[図5]



1	2	3
4	5	6
7	8	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/30(2006.01)i; C01B 25/32(2006.01)i; C01B 25/36(2006.01)i; C01B 25/45(2006.01)i; C01B 33/18(2006.01)i; C01B 33/20(2006.01)i; C01F 7/02(2006.01)i; C01F 11/00(2006.01)i; C01F 17/00(2020.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 25/02(2006.01)i; C01G 31/02(2006.01)i; C01G 33/00(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i

FI: H01M10/0562; C01B25/45 Z; C01B25/45 T; C01B25/32 B; C01B25/36; C01B25/30; C01G25/00; C01G25/02; C01G31/02; C01G33/00 A; C01G23/047; C01F7/02 Z; C01F11/00; C01F17/00 A; C01B33/20; C01B33/18 Z

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)

C01B25/30; C01B25/32; C01B25/36; C01B25/45; C01B33/18; C01B33/20; C01F7/02; C01F11/00; C01F17/00; C01G23/047; C01G25/00; C01G25/02; C01G31/02; C01G33/00; H01M10/0562

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 A	JP 2016-81905 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16.05.2016 (2016-05-16) paragraphs [0028]-[0029], [0067]-[0072], example 2	1, 3-6 2
X A	JP 2018-152325 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 27.09.2018 (2018-09-27) paragraphs [0060], [0091]-[0093], [0098]-[0099], fig. 4	1, 3-6 2
X A	JP 2009-64645 A (SEIKO EPSON CORP.) 26.03.2009 (2009-03-26) paragraphs [0016]-[0017], [0023], [0025]-[0026], [0028]-[0032], fig. 1, example 1	1-3, 5-6 4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May 2020 (29.05.2020)Date of mailing of the international search report
09 June 2020 (09.06.2020)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

International application No.

PCT/JP2020/011239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-157195 A (TDK CORPORATION) 15.08.2013 (2013-08-15) paragraphs [0032], [0042]-[0054], example 2	1-3, 5 4, 6
A	JP 2017-73201 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 13.04.2017 (2017-04-13) paragraphs [0018], [0022]-[0033], fig. 1	1-6
A	JP 2016-56054 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 21.04.2016 (2016-04-21) paragraphs [0018]-[0019], [0024], [0060]-[0061], fig. 1, 3	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011239

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-81905 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2018-152325 A	27 Sep. 2018	US 2018/0261876 A1 paragraphs [0068], [0099]-[0101], [0105]-[0107], fig. 4 EP 3376581 A1 CN 108574113 A	
JP 2009-64645 A	26 Mar. 2009	US 2009/0087751 A1 paragraphs [0030]- [0032], [0044], [0066]-[0069], [0071]-[0082], fig. 1, example 1 CN 101425604 A	
JP 2013-157195 A	15 Aug. 2013	(Family: none)	
JP 2017-73201 A	13 Apr. 2017	US 2017/0098864 A1 paragraphs [0027], [0031]-[0042], fig. 1 CN 106560948 A	
JP 2016-56054 A	21 Apr. 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））		
C01B 25/30(2006.01)i; C01B 25/32(2006.01)i; C01B 25/36(2006.01)i; C01B 25/45(2006.01)i; C01B 33/18(2006.01)i; C01B 33/20(2006.01)i; C01F 7/02(2006.01)i; C01F 11/00(2006.01)i; C01F 17/00(2020.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 25/02(2006.01)i; C01G 31/02(2006.01)i; C01G 33/00(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M10/0562; C01B25/45 Z; C01B25/45 T; C01B25/32 B; C01B25/36; C01B25/30; C01G25/00; C01G25/02; C01G31/02; C01G33/00 A; C01G23/047; C01F7/02 Z; C01F11/00; C01F17/00 A; C01B33/20; C01B33/18 Z		
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））		
C01B25/30; C01B25/32; C01B25/36; C01B25/45; C01B33/18; C01B33/20; C01F7/02; C01F11/00; C01F17/00; C01G23/047; C01G25/00; C01G25/02; C01G31/02; C01G33/00; H01M10/0562		
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	
国際調査でを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	JP 2016-81905 A（トヨタ自動車株式会社）16.05.2016（2016 - 05 - 16） 段落0028-0029, 0067-0072, 実施例2	1, 3-6
A		2
X	JP 2018-152325 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27） 段落0060, 0091-0093, 0098-0099, 図4	1, 3-6
A		2
X	JP 2009-64645 A（セイコーエプソン株式会社）26.03.2009（2009 - 03 - 26） 段落0016-0017, 0023, 0025-0026, 0028-0032, 図1, 実施例1	1-3, 5-6
A		4
☒ 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	“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	
“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	“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	
“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	“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	
“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）	“G” 同一パテントファミリー文献	
“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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
29.05.2020	09.06.2020	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）	
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	森 透 4X 8394	
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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	JP 2013-157195 A (T D K株式会社) 15.08.2013 (2013 - 08 - 15) 段落0032, 0042-0054, 実施例2	1-3, 5
A		4, 6
A	JP 2017-73201 A (トヨタ自動車株式会社) 13.04.2017 (2017 - 04 - 13) 段落0018, 0022-0033, 図1	1-6
A	JP 2016-56054 A (日本特殊陶業株式会社) 21.04.2016 (2016 - 04 - 21) 段落0018-0019, 0024, 0060-0061, 図1, 図3	1-6

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/JP2020/011239

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-81905	A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-152325	A	27.09.2018	US 2018/0261876 A1	
				段落 0068, 0099-0101, 0105-0107, 図4	
				EP 3376581 A1	
				CN 108574113 A	
JP	2009-64645	A	26.03.2009	US 2009/0087751 A1	
				段落 0030-0032, 0044, 0066-0069, 0071-0082, 図1, 実施例1	
				CN 101425604 A	
JP	2013-157195	A	15.08.2013	(ファミリーなし)	
JP	2017-73201	A	13.04.2017	US 2017/0098864 A1	
				段落0027, 0031-0042, 図1	
				CN 106560948 A	
JP	2016-56054	A	21.04.2016	(ファミリーなし)	