

(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
2023年11月16日(16.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/218218 A1

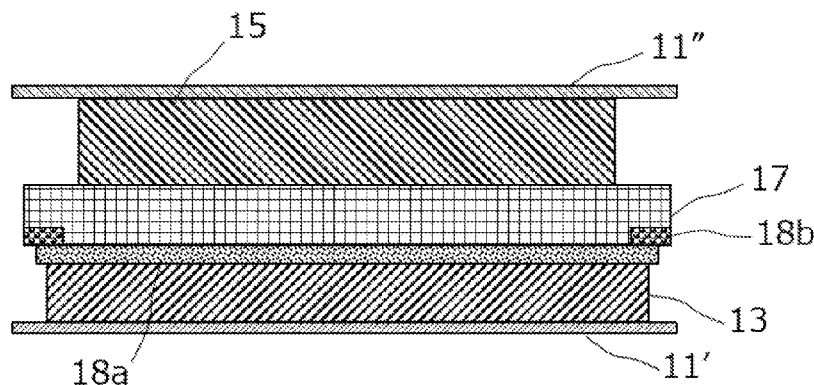
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2022/000283
- (22) 国際出願日: 2022年5月13日(13.05.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP). ルノー エス.ア.エス. (RENAULT S.A.S.) [FR/FR]; 〒92100 ブーローニュービヤンクール, アヴェニュー デュ ジェネラル ルクレール, 1 2 2 - 1 2 2 ビス Boulogne-Billancourt (FR).
- (72) 発明者: 大谷 和史 (OTANI, Kazufumi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1番1号 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 田口 海志 (TAGUCHI, Kaishi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1番1号 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: IBC一番町弁理士法人(IBC); 〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 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,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

[図3]

19



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a means making it possible to suppress a decrease in battery capacity or the occurrence of short-circuiting in a lithium deposition-based lithium secondary battery. One embodiment of the present invention pertains to a lithium secondary battery provided with a power generation element comprising: a positive electrode formed by arranging, on the surface of a positive electrode current collector, a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material allowing for intercalation/deintercalation of lithium ions; a negative electrode which has a negative electrode current collector and in which lithium metal is deposited onto the negative electrode current collector during charging; a solid electrolyte layer that is interposed between the positive electrode and the negative electrode and contains a solid electrolyte. This lithium secondary battery is characterized in that: an ion-conducting reaction-suppressing layer that has lithium ion conductivity and suppresses a reaction between the lithium metal and the solid electrolyte is provided to at least part of a region where the positive electrode active material layer faces opposite the negative electrode current collector, on a principal surface where the solid electrolyte layer faces

[続葉有]

WO 2023/218218 A1

EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, SC, 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))

opposite the negative electrode current collector; the solid electrolyte extends as far as a plane direction end on the positive electrode side of the solid electrolyte layer; an ion permeation-suppressing layer for suppressing permeation of lithium ions is provided to the negative electrode-side plane direction end of the solid electrolyte layer; and at least part of the ion permeation-suppressing layer overlaps with the ion-conducting reaction-suppressing layer in plan view.

(57) 要約: 本発明は、リチウム析出型のリチウム二次電池において、電池容量の低下や短絡の発生を抑制しうる手段を提供することを目的とする。本発明の一形態は、本発明の一形態は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含有する正極活物質層が正極集電体の表面に配置されてなる正極と、負極集電体を有し、充電時に前記負極集電体上にリチウム金属が析出する負極と、前記正極および前記負極の間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層とを有する発電要素を備えるリチウム二次電池に関する。そして、当該リチウム二次電池においては、前記固体電解質層が前記負極集電体と対向する主面の、前記正極活物質層が前記負極集電体と対向する領域の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導性を有し前記リチウム金属と前記固体電解質との反応を抑制するイオン伝導性反応抑制層が設けられており、前記固体電解質層の前記正極側においては面方向端部まで前記固体電解質が延在し、前記固体電解質層の前記負極側の面方向端部にはリチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層が設けられており、かつ、前記イオン透過抑制層の少なくとも一部が、平面視で前記イオン伝導性反応抑制層と重複している点に特徴がある。

明 細 書

発明の名称：リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明はリチウム二次電池に関する

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの非水電解質二次電池の開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有することが求められている。したがって、現実的な全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

[0004] ここで、現在一般に普及しているリチウムイオン二次電池は、電解質に可燃性の有機電解液を用いている。このような液系リチウムイオン二次電池では、液漏れ、短絡、過充電などに対する安全対策が他の電池よりも厳しく求められる。

[0005] そこで近年、電解質に酸化物系や硫化物系の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池に関する研究開発が盛んに行われている。固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料である。このため、全固体リチウム二次電池においては、従来の液系リチウムイオン二次電池のように可燃性の有機電解液に起因する各種問題が原理的に発生しない。また一般に、高電位・大容量の正極材料、大容量の負極材料を用いると電池の出力密度およびエネルギー密度の大幅な向上が図れる。

[0006] 従来、全固体リチウム二次電池の1種として、充電過程において負極集電

体上にリチウム金属を析出させる、いわゆるリチウム析出型のものが知られている。このようなリチウム析出型の全固体リチウム二次電池の充電過程においては、固体電解質層と負極集電体との間にリチウム金属が析出する。米国特許出願公開第2019/0157723号明細書には、リチウム二次電池の発電要素を構成する負極集電体と固体電解質層との間にアモルファスカーボンやケイ素、銀、スズ、アルミニウム、ビスマスなどの微粒子からなる微粒子層を配置する技術が開示されている。米国特許出願公開第2019/0157723号明細書によれば、このような構成とすることにより、充電時に上記微粒子層と負極集電体との間にリチウム金属が析出したときに当該微粒子層がリチウム金属層に対する保護層の役割を果たすとともに、リチウム金属層からのデンドライトの成長を抑制する結果、リチウム二次電池の短絡やそれに起因する容量の低下などが防止されるとされている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らの検討によれば、米国特許出願公開第2019/0157723号明細書に記載された技術を用いたとしても、依然としてデンドライトの成長による電池容量の低下や短絡の発生を防止することができない場合があることが判明した。

[0008] そこで、本発明は、リチウム析出型のリチウム二次電池において、電池容量の低下や短絡の発生を抑制しうる手段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] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、リチウム析出型の発電要素を備えたリチウム二次電池において、固体電解質層が負極集電体と対向する面の負極集電体側であって、正極活物質層が負極集電体と対向する領域にリチウムイオン伝導性を有しリチウム金属と固体電解質との反応を抑制するイオン伝導性反応抑制層を設けるとともに、当該固体電解質層の負極側の面方向端部にはリチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層を設け、正極側は面方向端部まで当該固体電解質層を設け、イオン

透過抑制層の少なくとも一部をイオン伝導性反応抑制層で覆うことで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明の一形態は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含有する正極活物質層が正極集電体の表面に配置されてなる正極と、負極集電体を有し、充電時に前記負極集電体上にリチウム金属が析出する負極と、前記正極および前記負極の間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層とを有する発電要素を備えるリチウム二次電池に関する。そして、当該リチウム二次電池においては、前記固体電解質層が前記負極集電体と対向する主面の、前記正極活物質層が前記負極集電体と対向する領域の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導性を有し前記リチウム金属と前記固体電解質との反応を抑制するイオン伝導性反応抑制層が設けられており、前記固体電解質層の前記正極側においては面方向端部まで前記固体電解質が延在し、前記固体電解質層の前記負極側の面方向端部にはリチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層が設けられており、かつ、前記イオン透過抑制層の少なくとも一部が、平面視で前記イオン伝導性反応抑制層と重複している点に特徴がある。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウム二次電池の外観を表した斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。なお、図2は、充電時における積層型二次電池の断面図を示している。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の単電池層の拡大断面図である。

[図4]図4は、本発明の他の実施形態に係る積層型二次電池の単電池層の拡大断面図である。

[図5]図5は、本発明の他の実施形態に係る積層型二次電池の単電池層の拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一形態は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含有する正極活物質層が正極集電体の表面に配置されてなる正極と、負極集電体を有し、充電時に前記負極集電体上にリチウム金属が析出する負極と、前記正極および前記負極の間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層とを有する発電要素を備え、前記固体電解質層が前記負極集電体と対向する主面の、前記正極活物質層が前記負極集電体と対向する領域の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導性を有し前記リチウム金属と前記固体電解質層との反応を抑制するイオン伝導性反応抑制層が設けられており、前記固体電解質層の前記正極側においては面方向端部まで前記固体電解質層が延在し、前記固体電解質層の前記負極側の面方向端部にはリチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層が設けられており、かつ、前記イオン透過抑制層の少なくとも一部が、平面視で前記イオン伝導性反応抑制層と重複している、リチウム二次電池である。本形態によれば、リチウム析出型のリチウム二次電池において、電池容量の低下や短絡の発生を抑制することができる。

[0013] 以下、図面を参照しながら、本形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみに制限されない。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。以下で、各部の面が「面に配置される」、または各部のサイズが「同じである（等しい）」と説明する場合、特段説明がないときには、これらは実質的に同じであればよく、製造上の誤差（たとえば、±5%程度）等が含まれる。

[0014] 図1は、本発明の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウム二次電池（以下、単に「積層型二次電池」とも称する）の外観を表した斜視図である。図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。なお、図2は、充電時における積層型二次電池の断面図を示している。

[0015] 図1に示すように、積層型二次電池10aは、扁平矩形形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための負極集電板25、正極集電板27が引き出されている。発電要素21は、積層型二次電池10aの電池外装材

(ラミネートフィルム29)によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素21は、負極集電板25および正極集電板27を外部に引き出した状態で密封されている。なお、図1に示す集電板(25、27)は、負極集電板25と正極集電板27とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、負極集電板25と正極集電板27とをそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよい。

[0016] 図2に示すように、本形態の積層型二次電池10aの発電要素21は、負極集電体11'の両面にリチウム金属を含む負極活物質層13が配置された負極と、固体電解質層17と、正極集電体11"の両面にリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質層15が配置された正極とを積層した構成を有している。具体的には、1つの負極活物質層13とこれに隣接する正極活物質層15とが、固体電解質層17を介して対向するようにして、負極、固体電解質層および正極がこの順に積層されている。これにより、隣接する負極、固体電解質層、および正極は、1つの単電池層19を構成する。したがって、図2に示す積層型二次電池10aは、単電池層19が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

[0017] 負極集電体11'および正極集電体11"には、各電極(負極および正極)と導通される負極集電板25および正極集電板27がそれぞれ取り付けられ、ラミネートフィルム29の端部に挟まれるようにしてラミネートフィルム29の外部に導出される構造を有している。負極集電板25および正極集電板27は、それぞれ必要に応じて負極端子リードおよび正極端子リード(図示せず)を介して、各電極の負極集電体11'および正極集電体11"に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0018] なお、上記の説明では、積層型(内部並列接続タイプ)の全固体リチウム二次電池を例に挙げて本発明の一形態に係るリチウム二次電池の一実施形態を説明した。しかしながら、本発明が適用可能なリチウム二次電池の種類は特に制限されず、双極型(バイポーラ型)のリチウム二次電池にも適用可能である。

[0019] 図3は、本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の単電池層19の拡大断面図である。図3に示すように、本実施形態に係る積層型二次電池10aを構成する単電池層19は、正極集電体11”およびその表面に配置された正極活物質層15から構成される正極を有している。また、正極活物質層15の正極集電体11”とは反対側の面には、固体電解質を含む固体電解質層17が配置されている。また、図3に示す実施形態において、固体電解質層17が負極集電体11’と対向する主面の、正極活物質層15が負極集電体11’と対向する領域の全体を含む領域に（言い換えれば、発電要素21を平面視した際に正極活物質層15よりも一回り大きいサイズで）、カーボンブラックのナノ粒子を含むカーボンブラック層18aが設けられている。このカーボンブラック層18aを構成するカーボンブラックは、リチウムイオン伝導性を有していることから、カーボンブラック層18aはリチウムイオンを伝導することができる。このため、カーボンブラック層18aを配置したことで電池反応の進行が妨げられることはない。また、このカーボンブラック層18aは、充電時に負極集電体11’上に析出したリチウム金属（負極活物質層13）と固体電解質層17に含まれる固体電解質との反応を抑制する機能も有している。よって、当該カーボンブラック層18aは、イオン伝導性反応抑制層として機能するといえる。

[0020] また、図3に示すように、本実施形態に係る積層型二次電池10aを構成する単電池層19において、固体電解質層17の正極側（図3の上側）においては、面方向端部まで固体電解質層17が延在している。一方、固体電解質層17の負極側（図3の下側）の面方向端部には、端部の全周にわたって、樹脂シートからなる樹脂層18bが設けられている。この樹脂層18bを構成する樹脂は、リチウムイオン伝導性を有しない材料である。したがって、当該樹脂層18bは、リチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層として機能する。そして、上記樹脂層18b（イオン透過抑制層）は、全周にわたって、発電要素21（単電池層19）の平面視で（積層方向から見て）上記カーボンブラック層18a（イオン伝導性反応抑制層）と重複するよ

うに配置されている。このように樹脂層 18 b（イオン透過抑制層）の少なくとも一部がカーボンブラック層 18 a（イオン伝導性反応抑制層）と重複するように配置されていることにより、イオン伝導性反応抑制層とイオン透過抑制層との面方向に間隙が生じず、局所的なリチウム金属の析出（デンドライトの発生）を抑制することができる。また、イオン透過抑制層を端部に設けることによりイオン伝導性反応抑制層の端部におけるデンドライトの成長を抑制することができる。また、固体電解質層の負極側では面方向の端部にイオン透過抑制層を設ける一方で、正極側では面方向端部まで固体電解質層を存在させることにより、単電池層作製時のロールプレス工程において発生するイオン伝導性反応抑制層の割れに起因するデンドライトの発生を防止することができる。

[0021] なお、上述したように、図 3 に示す実施形態において、固体電解質層 17 と正極集電体 11” との間には、正極活物質層 15 が設けられている。換言すれば、固体電解質層 17 は正極活物質層 15 を間にして、正極集電体 11” に対向しているといえる。また、固体電解質層 17 と負極集電体 11’ の間には、負極活物質層 13 およびカーボンブラック層 18 a（イオン伝導性反応抑制層）が設けられている。換言すれば、固体電解質層 17 は負極活物質層 13 およびカーボンブラック層 18 a（イオン伝導性反応抑制層）を間にして、負極集電体 11’ に対向しているといえる。

[0022] 本形態に係る積層型二次電池 10 a は、図 1 に示すラミネートフィルム 29 に封止された発電要素 21 と、ラミネートフィルム 29 に封止された発電要素 21 が 2 枚の板状部材によって挟持され、さらに締結部材を用いて締結されていることが好ましい。これにより、上記板状部材および締結部材は、発電要素 21 をその積層方向に加圧（拘束）する加圧部材として機能する。板状部材としては、金属板や樹脂板などが挙げられる。また、締結部材としてはボルトおよびナットなどが挙げられる。ただし、加圧部材は発電要素 21 をその積層方向に加圧することができる部材であれば特に制限されない。加圧部材として、典型的には、板状部材のように剛性を有する材料から形成

された板と上述した締結部材との組み合わせが用いられる。また、締結部材についても、ボルトおよびナットのみならず、発電要素21をその積層方向に拘束するように板状部材の端部を固定するテンションプレートなどが用いられてもよい。なお、発電要素21に印加される荷重（発電要素の積層方向における拘束圧力）の下限は、たとえば0.1MPa以上であり、好ましくは1MPa以上であり、より好ましくは3MPa以上であり、さらに好ましくは5MPa以上である。発電要素の積層方向における拘束圧力の上限は、たとえば100MPa以下であり、好ましくは70MPa以下であり、より好ましくは40MPa以下であり、さらに好ましくは10MPa以下である。

[0023] 以下、上述した積層型二次電池10aの主な構成要素について説明する。

[0024] [集電体（正極集電体および負極集電体）]

正極集電体および負極集電体は、電池反応（充放電）の際に電子の流路として機能する導電性の部材であり、たとえば、薄板（箔）形状を有している。負極集電体は、発電要素（固体電解質層）を間にして正極集電体に対向している。正極集電体および負極集電体を構成する材料に特に制限はない。正極集電体および負極集電体の構成材料としては、たとえば、金属、または導電性を有する樹脂が採用される。

[0025] 金属としては、たとえば、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ステンレス（SUS）、チタン（Ti）および銅（Cu）などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材などが用いられてもよい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。また、導電性を有する樹脂としては、非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。

[0026] 正極集電体および負極集電体の厚みについて特に制限はないが、一例として10~100 μ mである。

[0027] 正極集電体および負極集電体は、単独の材料からなる単層構造であってもよいし、あるいは、これらの材料からなる層を適宜組み合わせた積層構造であっても構わない。軽量化の観点からは、正極集電体および負極集電体は、少なくとも導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂を含むことが好ましい。また、単電池層間のリチウムイオンの移動を遮断する観点からは、正極集電体および負極集電体の一部に金属層を設けてもよい。正極集電体および負極集電体の平面形状は、たとえば、短形等の四角形、円または楕円形等である。正極集電体および負極集電体のそれぞれの平面形状の大きさは、たとえば、ほぼ同じである。

[0028] [正極活物質層]

本形態に係るリチウム二次電池を構成する正極は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含有する正極活物質層を有する。正極活物質層15はたとえばNMC811（ニッケルコバルトマンガン酸リチウム； $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）などのNMC複合酸化物を主原料として形成されたものが好適である。また、正極活物質層15は、硫黄を含む正極活物質層を含むことも好ましい。硫黄を含む正極活物質の種類としては、特に制限されないが、硫黄単体（S）のほか、有機硫黄化合物または、無機硫黄化合物の粒子又は薄膜が挙げられ、硫黄の酸化還元反応を利用して、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にリチウムイオンを吸蔵することができる物質であればよい。

[0029] 正極活物質層15の厚み（積層方向の大きさ）は、目的とするリチウム二次電池の構成によっても異なるが、たとえば、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0030] 正極活物質は2種以上の正極活物質が併用されてもよい。正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、たとえば、 $30 \sim 99\%$ の質量の範囲内であることが好ましく、 $40 \sim 90\%$ 質量%の範囲内であることがより好ましく、 $45 \sim 80\%$ 質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0031] 本形態に係るリチウム二次電池において、正極活物質層15は、固体電解質をさらに含むことが好ましい。固体電解質としては、硫化物固体電解質、樹脂固体電解質および酸化物固体電解質が挙げられる。なお、本明細書中、固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料を指し、特に、常温（25℃）におけるリチウムイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である材料をいい、このリチウムイオン伝導度は好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。ここで、イオン伝導度の値は交流インピーダンス法により測定することができる。

[0032] 本形態に係る二次電池の他の好ましい実施形態において、固体電解質は、優れたリチウムイオン伝導性を示すとともに、充放電に伴う電極活物質の体積変化に対してより追従できるとの観点から、好ましくはS元素を含む硫化物固体電解質であり、より好ましくはLi元素、M元素およびS元素を含み、前記M元素はP、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Nb、Al、Sb、Br、ClおよびIからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する硫化物固体電解質であり、さらに好ましくはS元素、Li元素およびP元素を含む硫化物固体電解質である。

[0033] 硫化物固体電解質は、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨格を有していてもよい。 Li_3PS_4 骨格を有する硫化物固体電解質としては、たとえば、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 が挙げられる。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、たとえば、LPSと称されるLi-P-S系固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質として、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ （xは、 $0 < x < 1$ を満たす）で表されるLGPS等を用いてもよい。より詳細には、たとえば、LPS（ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ）、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.96}\text{S}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ （ここで、XはCl、BrもしくはIである）等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質を意味し、

他の記載についても同様である。中でも、硫化物固体電解質は、高イオン電導度であり、かつ低体積弾性率であるため充放電に伴う電極活物質の体積変化により追従できるとの観点から、好ましくは $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ （ここで、XはCl、BrもしくはIである）、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.96}\text{S}$ および Li_3PS_4 からなる群から選択される。

[0034] 正極活物質層における固体電解質の含有量は、特に限定されるものではないが、たとえば、1～70質量%の範囲内であることが好ましく、10～60質量%の範囲内であることがより好ましく、20～55質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0035] 正極活物質層は、正極活物質および固体電解質に加えて、導電助剤およびバインダの少なくとも1つをさらに含有していてもよい。正極活物質層の厚みは、目的とするリチウム二次電池の構成によっても異なるが、たとえば、0.1～1000 μm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは40～100 μm である。

[0036] [固体電解質層]

固体電解質層は、正極活物質層と負極集電体との間に介在する層であり、固体電解質を（通常は主成分として）含有する。

[0037] 正極活物質層とイオン伝導性反応抑制層の間に介在する固体電解質層は、固体電解質を主成分として含有している。この固体電解質としては、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質が挙げられるが、硫化物固体電解質であることが好ましい。硫化物固体電解質としては、たとえばLPS系（たとえばアルジロナイト（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ））、LGPS系（たとえば $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ）の材料が挙げられる。

[0038] 固体電解質層における固体電解質の含有量は、固体電解質層の合計質量に対して、たとえば、10～100質量%の範囲内であることが好ましく、50～100質量%の範囲内であることがより好ましく、90～100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0039] 固体電解質層の厚みは、目的とするリチウム二次電池の構成によっても異

なるが、たとえば0.1～1000 μm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～40 μm である。

[0040] [負極活物質層]

本形態に係るリチウム二次電池は、充電過程において負極集電体上にリチウム金属を析出させる、いわゆるリチウム析出型のものである。この充電過程において負極集電体上に析出するリチウム金属からなる層が、本形態に係るリチウム二次電池の負極活物質層である。したがって、充電過程の進行に伴って負極活物質層の厚みは大きくなり、放電過程の進行に伴って負極活物質層の厚みは小さくなる。完全放電時には負極活物質層は存在していなくともよいが、場合によってはある程度のリチウム金属からなる負極活物質層を完全放電時において配置しておいてもよい。また、完全充電時における負極活物質層（リチウム金属層）の厚みは特に制限されないが、通常は0.1～1000 μm である。

[0041] [イオン伝導性反応抑制層]

本形態に係るリチウム二次電池においては、図3に示すように、固体電解質層17が負極集電体11'と対向する主面の、正極活物質層15が負極集電体11'と対向する領域の少なくとも一部（好ましくは前記領域の全体を含む領域）に、イオン伝導性反応抑制層（カーボンブラック層18a）が設けられている。このイオン伝導性反応抑制層は、リチウムイオン伝導性を有しリチウム金属（負極活物質層）と固体電解質との反応を抑制する層である。このため、イオン伝導性反応抑制層を設けることによって、電池反応の進行を妨げることなく、リチウム金属（負極活物質層）と固体電解質とが反応することに起因する固体電解質の劣化や電池容量の低下を防止することができる。

[0042] ここで、ある材料が「リチウムイオン伝導性を有する」とは、当該材料の25 $^{\circ}\text{C}$ におけるリチウムイオン伝導度が $1 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上であることをいう。一方、ある材料が「リチウムイオン伝導性を有しない」とは、当該材料の25 $^{\circ}\text{C}$ におけるリチウムイオン伝導度が $1 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$

未満であることをいう。本形態に係るリチウム二次電池において、イオン伝導性反応抑制層の構成材料の25℃におけるリチウムイオン伝導度は 1×10^{-4} [S/cm]以上であるが、好ましくは 1.5×10^{-4} [S/cm]以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-4} [S/cm]以上であり、さらに好ましくは 2.5×10^{-4} [S/cm]以上であり、特に好ましくは 3.0×10^{-4} [S/cm]以上である。

[0043] イオン伝導性反応抑制層の構成材料について特に制限はなく、上述した機能を発現しうる種々の材料が採用可能である。イオン伝導性反応抑制層の構成材料の一例として、リチウムイオン伝導性を有するナノ粒子（本明細書中、イオン伝導性反応抑制層の構成材料としてのナノ粒子を、単に「第1のナノ粒子」とも称する）が挙げられる。イオン伝導性反応抑制層が第1のナノ粒子を含むことで、イオン伝導性反応抑制層の機能に特に優れたリチウム二次電池が提供されうる。ここで、「ナノ粒子」とは、平均粒子径がナノメートル（nm）のスケールを有する粒子を意味する。また、ナノ粒子の「平均粒子径」は、ナノ粒子を含む層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより測定される粒子径（観察される粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離）についての50%累積径（D50）をいう。第1のナノ粒子の平均粒子径は、好ましくは500nm以下であり、より好ましくは300nm以下であり、さらに好ましくは150nm以下であり、特に好ましくは100nm以下であり、最も好ましくは60nm以下である。特に、第1のナノ粒子の平均粒子径が60nm以下であると、デンドライトの成長抑制効果に特に優れるリチウム二次電池が提供されうる。なお、第1のナノ粒子の平均粒子径の下限値について特に制限はないが、通常は10nm以上であり、好ましくは20nm以上である。

[0044] このような第1のナノ粒子は、イオン伝導性反応抑制層としての機能に特に優れるという観点から、たとえば、炭素、金、白金、パラジウム、ケイ素、銀、アルミニウム、ビスマス、スズおよび亜鉛からなる群から選択される1種または2種以上の元素を含むものであることが好ましく、これらの元素

の単体または合金の1種または2種以上からなるものであることがより好ましい。また、第1のナノ粒子は、炭素を含むものであることが好ましく、炭素の単体からなるものであることがより好ましい。このような炭素の単体からなる材料としては、たとえば、アセチレンブラック、バルカン（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンなどが挙げられる。なお、イオン伝導性反応抑制層がこのようなナノ粒子を含む場合には、当該層はバインダをさらに含んでもよい。

[0045] 上述したような第1のナノ粒子を含むイオン伝導性反応抑制層を固体電解質層の負極集電体側の表面に形成する手法について特に制限はないが、たとえば、適当な溶媒に上記ナノ粒子および必要に応じてバインダを分散させたスラリーを固体電解質層の負極集電体側の表面に塗工し、溶媒を乾燥するという手法が採用されうる。また、上記スラリーをステンレス箔等の支持体の表面に塗工し溶媒を乾燥して得られた塗膜を、静水圧プレス等の手法を用いて固体電解質層の負極集電体側の表面と貼り合わせた後に、上記支持体を剥離することによってイオン伝導性反応抑制層を形成してもよい。なお、場合によっては、ナノ粒子の形態ではなく、上述した材料のいずれかを含む連続層をスパッタリング等の手法によって形成してイオン伝導性反応抑制層としてもよい。

[0046] 以上、イオン伝導性反応抑制層の構成材料についての第1のナノ粒子について説明したが、上述した第1のナノ粒子を含むイオン伝導性反応抑制層は、通常、電子伝導性を有する。このようにイオン伝導性反応抑制層が電子伝導性を有すると、急速充電に対する耐性をよりいっそう向上させることができるため、好ましい。

[0047] ただし、イオン伝導性反応抑制層が電子絶縁性であることもまた、好ましい実施形態の1つである。イオン伝導性反応抑制層の電子絶縁性の構成材料としては、たとえば、ハロゲン化リチウム（フッ化リチウム（LiF）、塩

化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI)、Li-M-O (Mは、Mg、Au、Al、SnおよびZnからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素である) で表される複合金属酸化物、ならびにLi-Ba-TiO₃複合酸化物からなる群から選択される1種または2種以上のリチウム含有化合物が挙げられる。これらの材料はいずれも、リチウム金属と接触することによる還元分解について、固体電解質よりも安定である。すなわち、固体電解質層を構成する固体電解質がリチウム金属と接触することによって還元分解を受ける傾向と、イオン伝導性反応抑制層の構成材料としての上記リチウム含有化合物がリチウム金属と接触することによって還元分解を受ける傾向とを比較したときに、後者の傾向の方が小さい。このため、上記リチウム含有化合物もまた、イオン伝導性反応抑制層として機能しうるのである。このようなりチウム含有化合物を含むイオン伝導性反応抑制層を形成する手法についても特に制限はないが、たとえば、上述したリチウム含有化合物を含む連続層をスパッタリング等の手法によって形成してイオン伝導性反応抑制層とすることができる。

[0048] イオン伝導性反応抑制層の平均厚みについて特に制限はなく、上述した機能を発現可能な厚みで配置されていればよい。一例として、イオン伝導性反応抑制層の平均厚みは、当該層が第1のナノ粒子を含む層である場合には、好ましくは300nm~20 μ mであり、より好ましくは500nm~15 μ mであり、さらに好ましくは1~10 μ mである。また、当該層がスパッタリング等の手法により形成されたリチウム含有化合物などからなる連続層である場合には、好ましくは0.5~20nmである。なお、イオン伝導性反応抑制層の「平均厚み」とは、リチウム二次電池を構成するイオン伝導性反応抑制層について異なる数~十数か所についてそれぞれ厚みを測定し、それらの算術平均値として算出される値を意味するものとする。

[0049] イオン伝導性反応抑制層のヤング率は、2GPa以上であることが好ましく、5GPa以上であることがより好ましく、8GPa以上であることが特に好ましく、10GPa以上であることが特に好ましい。イオン伝導性反応

抑制層がこのように高いヤング率を示すことで、急速充電の際に析出したリチウム金属からデンドライトが万が一発生したとしても、当該デンドライトが固体電解質層を貫通して正極活物質層へ到達することによる内部短絡の発生を効果的に防止することができる。なお、本明細書において、ヤング率の値については、JIS K 7161-1:2014に準拠して測定した値を採用するものとする。

[0050] [イオン透過抑制層]

本形態に係るリチウム二次電池においては、図3に示すように、固体電解質層17の負極側の面方向端部の少なくとも一部（好ましくは全周）に、イオン透過抑制層（樹脂層18b）が設けられている点にも特徴がある。このイオン透過抑制層は、リチウムイオンの透過を抑制する層である。このため、イオン透過抑制層を設けることによって、負極活物質層13のリチウム金属からデンドライトが発生した場合であっても、当該デンドライトが固体電解質層17の外周を迂回して成長することによる短絡の発生を効果的に防止することができる。

[0051] イオン透過抑制層の構成材料について特に制限はなく、上述した機能を発現しうる種々の材料が採用可能である。イオン透過抑制層の構成材料は、好ましくはリチウムイオン伝導性を有しない材料である。本形態に係るリチウム二次電池において、イオン透過抑制層の構成材料の25℃におけるリチウムイオン伝導度は 1×10^{-4} [S/cm]未満であるが、好ましくは 1×10^{-5} [S/cm]以下であり、より好ましくは 1×10^{-6} [S/cm]以下であり、さらに好ましくは 1×10^{-7} [S/cm]以下であり、特に好ましくは 1×10^{-8} [S/cm]以下である。イオン透過抑制層の構成材料のリチウムイオン伝導度がこれらの範囲内の値であると、特にリチウムイオンの透過を抑制する効果が高い。また、イオン伝導性反応抑制層の構成材料およびイオン透過抑制層の構成材料のそれぞれのリチウムイオン伝導度の相対的な関係として、イオン伝導性反応抑制層の構成材料のリチウムイオン伝導度（25℃）は、イオン透過抑制層の構成材料のリチウムイオン伝導度（25

℃)の10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましく、300倍以上であることがさらに好ましく、500倍以上であることが特に好ましい。各材料のリチウムイオン伝導度がこの程度異なると、各層の構成材料として好ましいリチウムイオン伝導度を示すといえる。

[0052] イオン透過抑制層の構成材料としては、たとえば、樹脂材料またはゴム材料や、S-B-Na系のガラスフリット等の無機粉末が挙げられる。なかでも、樹脂材料やゴム材料（特に樹脂材料）は弾性を有することから、たとえばイオン透過抑制層が形成されている領域において内部応力が発生したとしても、イオン透過抑制層が破断することなく伸びることによって短絡の発生を効果的に防止することが可能となる。このような樹脂材料またはゴム材料としては、たとえば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)（水素原子が他のハロゲン元素にて置換された化合物を含む）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリエーテルニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム

(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0053] また、リチウムイオン伝導性を有しないナノ粒子(本明細書中、イオン透過抑制層の構成材料としてのナノ粒子を、単に「第2のナノ粒子」とも称する)がイオン透過抑制層の構成材料として用いられてもよい。第2のナノ粒子の平均粒子径は、好ましくは500nm以下であり、より好ましくは300nm以下であり、さらに好ましくは150nm以下であり、いっそう好ましくは100nm以下であり、特に好ましくは70nm以下であり、最も好ましくは40nm以下である。特に、第2のナノ粒子の平均粒子径が40nm以下であると、 dendroライトの成長抑制効果に特に優れるリチウム二次電池が提供されうる。なお、第2のナノ粒子の平均粒子径の下限値について特に制限はないが、通常は10nm以上であり、好ましくは20nm以上である。

[0054] リチウムイオン伝導性が小さく dendroライトの成長を効果的に抑制しうるという観点から、第2のナノ粒子は、金属の酸化物または窒化物を含むものであることが好ましい。このような金属の酸化物または窒化物としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウム等の金属の酸化物または窒化物が挙げられる。なかでも、第2のナノ粒子はこれらの金属の酸化物を含むものであることが好ましく、アルミニウムの酸化物(酸化アルミニウム; アルミナ)またはケイ素の酸化物(酸化ケイ素; シリカ)を含むものであることがより好ましく、アルミナを含むものであることがさらに好ましい。なお、イオン透過抑制層がこのようなナノ粒子を含む場合には、当該

層はバインダをさらに含んでもよい。

- [0055] また、イオン透過抑制層のヤング率は固体電解質層のヤング率と略同一（±10%以内）であることが好ましい。このような構成とすることにより、セル製造時のロールプレス等の工程におけるイオン伝導性反応抑制層の割れを抑制することができる。
- [0056] 上述したようなイオン透過抑制層を固体電解質層の負極側の面方向端部に形成する手法について特に制限はないが、たとえば、適当な溶媒に上記ナノ粒子および必要に応じてバインダを分散させたスラリーを固体電解質層の端部の表面に塗工し、溶媒を乾燥した後にロールプレス機を用いた圧延処理を施して固体電解質層の端部の表面にイオン透過抑制層を埋め込むという手法が挙げられる。また、上記スラリーをステンレス箔等の支持体の表面に塗工し溶媒を乾燥して得られた塗膜を、静水圧プレス等の手法を用いて固体電解質層の端部の表面と貼り合わせた後に、上記支持体を剥離した／しない状態で圧延処理を施してイオン透過抑制層を形成してもよい。さらには、スラリーの塗工や転写に代えて各種樹脂フィルム等の絶縁フィルムを配置した後に同様にして圧延処理を施すことでイオン透過抑制層を形成してもよい。また、固体電解質層の端部の表面に予め座繰りを入れておき、その上にイオン透過抑制層を配置もしくは塗工してもよい。
- [0057] なお、本発明の好ましい実施形態において、固体電解質層は、イオン透過抑制層と一体化したシートから構成される。この際、固体電解質層が繊維状の支持体を含むことで、イオン透過抑制層と一体化した自立可能なシートとして固体電解質層を構成することがより好ましい。このような構成とすることで、イオン透過抑制層と一体化した固体電解質層をロール工程に適用して他の層との積層体の製造に供することができることから、製造工程の簡略化と生産性の向上を図ることが可能となる。
- [0058] 図3に示す実施形態では、イオン伝導性反応抑制層の外周端が平面視でイオン透過抑制層の外周端よりも内側に位置している。このような構成とすることで、イオン透過抑制層の外周端におけるLiの析出が抑制でき、Liが

析出すること（デンドライト）に起因する容量劣化を抑制することができる。ただし、場合によっては、イオン伝導性反応抑制層の外周端が平面視でイオン透過抑制層の外周端と一致していてもよい。

[0059] 図3に示す実施形態では、固体電解質層の外周端が平面視でイオン透過抑制層の外周端と一致している。このような構成とすることにより、イオン透過抑制層の外周端側からの Li の析出を抑制することができ、固体電解質層端部の Li デンドライトに起因する容量劣化を抑制することができる。ただし、場合によっては、固体電解質層の外周端が平面視でイオン透過抑制層の外周端よりも内側（または外側）に位置していてもよい。

[0060] 図3に示す実施形態では、イオン透過抑制層の内周端が平面視で正極活物質層の外周端よりも外側に位置している。このような構成とすることにより、正極活物質層端部の内部抵抗の増加を抑制することができる。すなわち、イオン透過抑制層の内周端が正極活物質層の外周端よりも外側に位置していることにより、正極活物質層をより有効的に活用することができる。ただし、場合によっては、イオン透過抑制層の内周端が平面視で正極活物質層の外周端と一致していてもよいし、これよりも内側に位置していてもよい。

[0061] 図3に示す実施形態では、固体電解質層の負極集電体と対向する主面とイオン透過抑制層の負極側の面とが面一で配置されている。このような構成とすることにより、セル作製時のロールプレス等の工程の際に、イオン透過抑制層と固体電解質層との界面にせん断応力が発生することによるクラックの発生を抑制することができる。その結果、クラックの発生に起因する Li デンドライトの成長を抑制することができる。ただし、場合によっては、固体電解質層の負極集電体と対向する主面とイオン透過抑制層の負極側の面とが面一で配置されていなくともよい。たとえば、イオン透過抑制層の負極側の面が固体電解質層の主面よりも負極側に突出していてもよい。

[0062] イオン透過抑制層の厚みは、固体電解質層の半分以下の厚みであることが好ましい。ここで、セル製造工程においては、イオン透過抑制層が厚ければ厚いほどロールプレス等の工程の際に固体電解質層との弾性率の差異によっ

てクラックが生じやすくなる。このため、イオン透過抑制層の厚みは、固体電解質層の厚みの25%以下であることがより好ましく、20%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

[0063] 図4および図5は、本発明の他の実施形態に係る積層型二次電池の単電池層の拡大断面図である。図4および図5に示す実施形態では、イオン透過抑制層（樹脂層18b）の厚みが、前記負極側の面方向端部における内周端よりも前記負極側の面方向端部における外周端の方が厚くなっている。このような構成とすることで、より端部におけるLi dendライトが抑制でき、サイクル特性のさらなる向上を見込むことができる。

[0064] 本形態に係るリチウム二次電池は、全固体リチウム二次電池であることが好ましい。全固体リチウム二次電池は、たとえば、発電要素の積層方向に所定の拘束圧が付与された状態で動作する。全固体電池を充電すると、負極集電体とイオン伝導性反応抑制層との間にリチウム金属からなる負極活物質層が形成される。この負極活物質層は、正極活物質層内のリチウム(Li)イオンが固体電解質層を通過し、負極集電体の表面にリチウム金属として析出したものである。一方、全固体リチウム二次電池が放電すると、負極活物質層からリチウムイオンが固体電解質層を通過して正極活物質内に吸蔵される。よって、通常はSOC0%(SOC100%が満充電状態)で負極活物質層が消失する。

[0065] なお、本形態に係るリチウム二次電池は、全固体型でなくてもよい。すなわち、固体電解質層は、従来公知の液体電解質(電解液)をさらに含有していてもよい。固体電解質層に含まれる液体電解質(電解液)の量について特に制限はないが、固体電解質により形成された固体電解質層の形状が保持され、液体電解質(電解液)の液漏れが生じない程度の量であることが好ましい。なお、液体電解質(電解液)としては、従来公知の有機溶媒に従来公知のリチウム塩が溶解した形態を有する溶液が用いられる。液体電解質(電解液)は、有機溶媒およびリチウム塩以外の添加剤をさらに含有してもよい。

。これらの添加剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、添加剤を電解液に使用する場合の使用量は、適宜調整することができる。

実施例

[0066] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、以下において、操作はグローブボックス内で行った。また、グローブボックス内で用いた器具および装置等は、事前に十分に乾燥処理を行った。

[0067] [全固体リチウム二次電池の作製例]

まず、正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、導電助剤としてのアセチレンブラック、および硫化物固体電解質（ $\text{LPS}(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5)$ ）を、70:5:25の質量比となるように秤量し、グローブボックス内でメノウ乳鉢により混合した後、遊星ボールミルでさらに混合攪拌した。得られた混合粉体100質量部に対してスチレンーブタジエンゴム（ SBR ）を2質量部加え、メシチレンを溶媒として加えて正極活物質スラリーを調製した。次いで、上記で調製した正極活物質スラリーを正極集電体としてのステンレス（ SUS ）箔の表面に塗工し、乾燥することにより正極活物質層を形成して、正極を作製した。

[0068] 硫化物固体電解質（ $\text{LPS}(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5)$ ）100質量部に対して上記と同様のスチレンーブタジエンゴム（ SBR ）を2質量部加え、メシチレンを溶媒として加え固体電解質スラリーを調製した。次いで、上記で調製した固体電解質スラリーを支持体としてのステンレス箔の表面に塗工し、乾燥して、ステンレス箔の表面に固体電解質層を作製した。次いで作製した固体電解質層にイオン透過抑制層としての絶縁フィルム（ PET フィルム）を配置し、ロールプレスにより厚みを揃え、固体電解質層の負極側端部の全周に PET フィルムからなるイオン透過抑制層が配置された固体電解質層を作製した。

[0069] 次いで、上記で作製した正極と固体電解質層のイオン透過抑制層を配置し

ていない側の面とが向き合うように重ね合わせた後、静水圧プレス（700 MPa、25℃、1分間）により貼り合わせ、固体電解質層側のステンレス箔を剥離して、正極集電体／正極活物質層／固体電解質層（イオン透過抑制層を含む）の積層体を得た。

[0070] 一方、イオン伝導性反応抑制層の構成材料として、カーボンブラックのナノ粒子を準備した。このカーボンブラックナノ粒子100質量部に対して上記と同様のスチレンーブタジエンゴム（SBR）を10質量部加え、メシチレンを溶媒として加えてカーボンブラックナノ粒子スラリーを調製した。次いで、上記で調製したカーボンブラックナノ粒子スラリーを支持体としてのステンレス箔の表面に塗工し、乾燥して、ステンレス箔の表面にイオン伝導性反応抑制層としてのカーボンブラック層を作製した。なお、カーボンブラック層（イオン伝導性反応抑制層）の外周サイズについては、図3に示すように正極活物質層が負極集電体と対向する領域よりも一回り大きく、固体電解質層の外周サイズよりも一回り小さいものとした。

[0071] その後、上記で作製した正極集電体／正極活物質層／固体電解質層（イオン透過抑制層を含む）の積層体の固体電解質層と上記で作製したカーボンブラック層（イオン伝導性反応抑制層）とが向き合うように重ね合わせた後、静水圧プレス（700 MPa、25℃、1分間）により貼り合わせ、カーボンブラック層側のステンレス箔を剥離して、固体電解質層の中央部にカーボンブラック層を形成した。最後に、上記で形成したカーボンブラック層を覆うように、負極集電体としてのステンレス箔を配置して、負極活物質層が存在しないこと以外は図3に示すリチウム析出型の全固体リチウム二次電池を作製した。

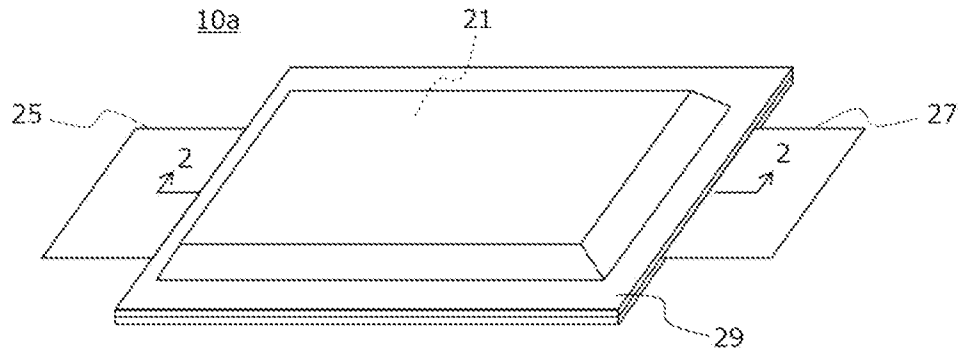
請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含有する正極活物質層が正極集電体の表面に配置されてなる正極と、
- 負極集電体を有し、充電時に前記負極集電体上にリチウム金属が析出する負極と、
- 前記正極および前記負極の間に介在し、固体電解質を含有する固体電解質層と、
- を有する発電要素を備え、
- 前記固体電解質層が前記負極集電体と対向する主面の、前記正極活物質層が前記負極集電体と対向する領域の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導性を有し前記リチウム金属と前記固体電解質との反応を抑制するイオン伝導性反応抑制層が設けられており、
- 前記固体電解質層の前記正極側においては面方向端部まで前記固体電解質層が延在し、前記固体電解質層の前記負極側の面方向端部にはリチウムイオンの透過を抑制するイオン透過抑制層が設けられており、かつ、前記イオン透過抑制層の少なくとも一部が、平面視で前記イオン伝導性反応抑制層と重複している、リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記イオン伝導性反応抑制層の外周端の少なくとも一部が、平面視で前記イオン透過抑制層の外周端よりも内側に位置する、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記固体電解質層の外周端の少なくとも一部が、平面視で前記イオン透過抑制層の外周端と一致している、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記イオン透過抑制層の内周端の少なくとも一部が、平面視で前記正極活物質層の外周端よりも外側に位置する、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記固体電解質層の前記負極集電体と対向する主面と前記イオン透過抑制層の前記負極側の面とが面一で配置されている、請求項1また

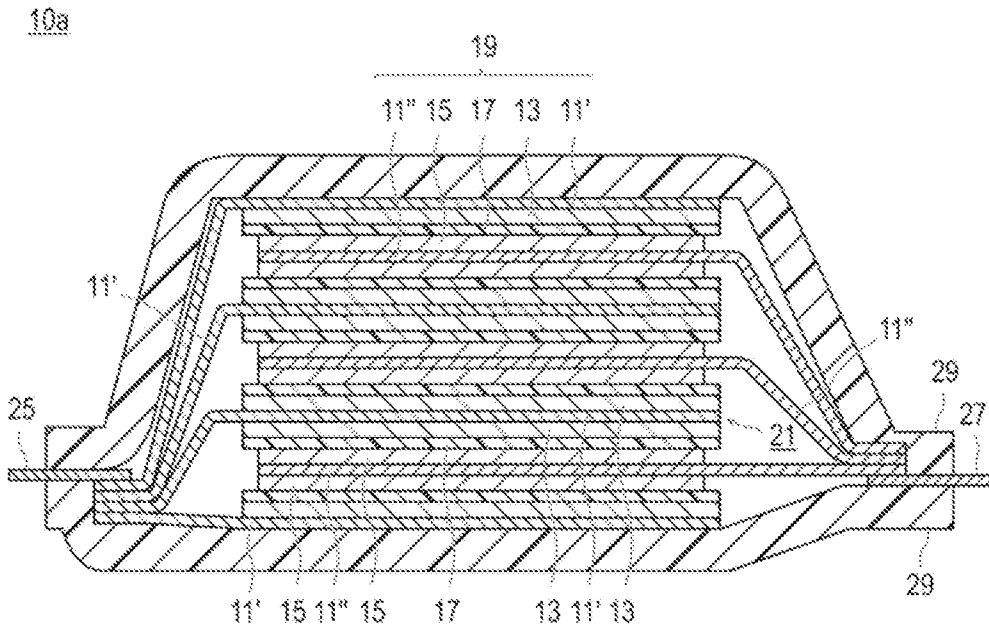
は2に記載のリチウム二次電池。

- [請求項6] 前記イオン透過抑制層の厚みが前記固体電解質層の厚みの半分以下である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項7] 前記イオン透過抑制層の厚みが、前記負極側の面方向端部における内周端よりも前記負極側の面方向端部における外周端の方が厚くなっている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項8] 前記イオン透過抑制層が樹脂材料により構成されている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項9] 前記固体電解質層のヤング率と前記イオン透過抑制層のヤング率とが略同一である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項10] 前記固体電解質層が、繊維状の支持体を含み、かつ、前記イオン透過抑制層と一体化した自立可能なシートから構成されている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

[圖1]

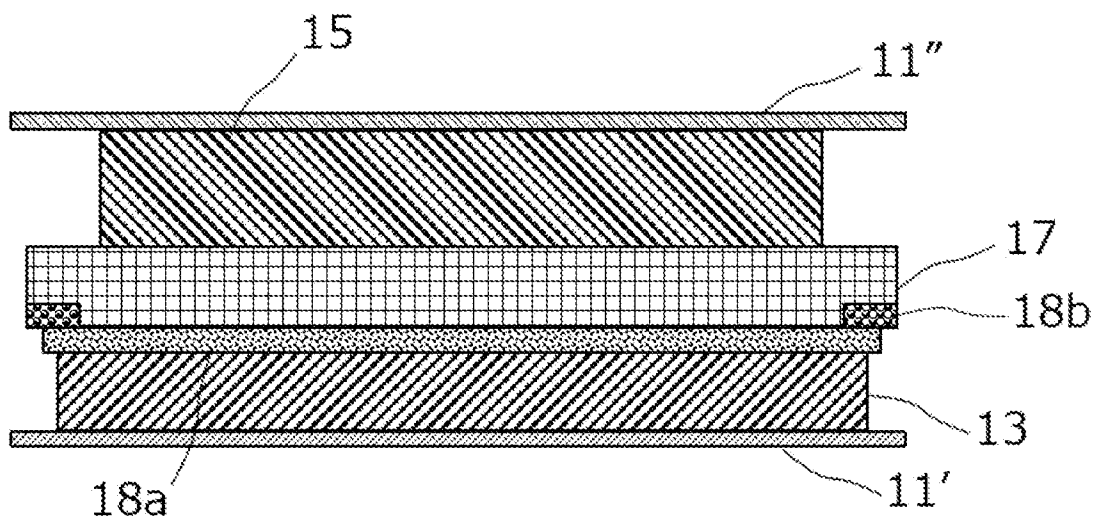


[圖2]



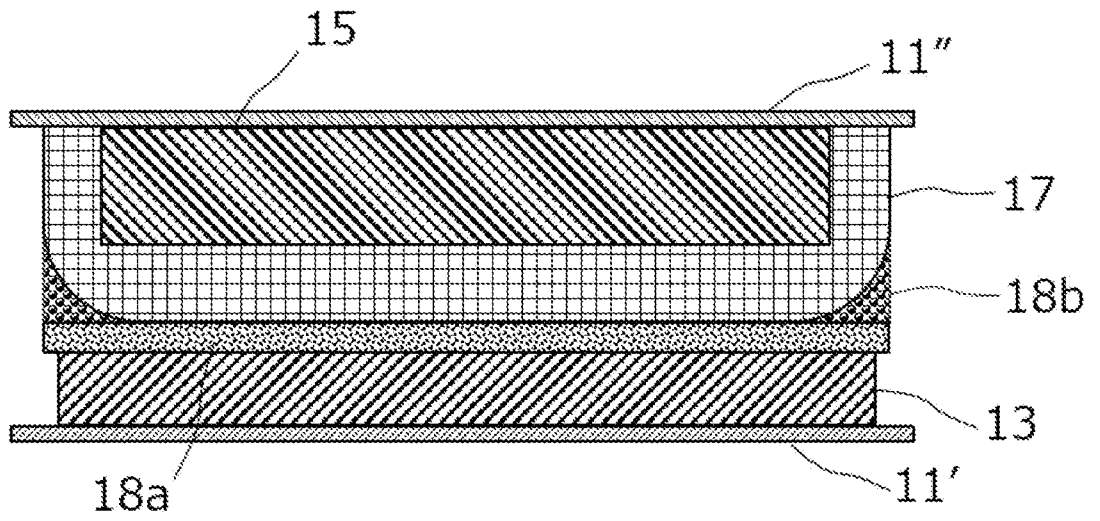
[圖3]

19



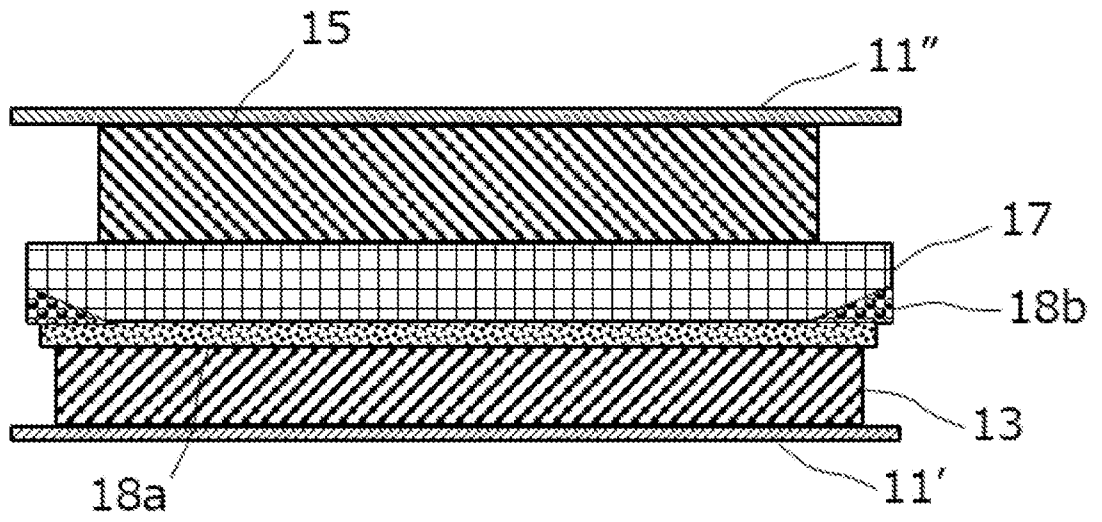
[図4]

19



[図5]

19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2022/000283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/40</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0585</i> (2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/40; H01M10/0585		
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) H01M10/0562; H01M4/134; H01M4/40; H01M10/052; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
Y	WO 2021/074741 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 22 April 2021 (2021-04-22) fig. 3, 4, paragraphs [0060]-[0093]	1-3, 5-6, 8
A		4, 7, 9-10
Y	JP 2021-72262 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 06 May 2021 (2021-05-06) fig. 2, 4, paragraphs [0028]-[0032]	1-3, 5-6, 8
A		4, 7, 9-10
Y	JP 2020-135974 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) paragraphs [0060], [0061]	8
A		1-7, 9-10
A	JP 2015-170595 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) fig. 1, paragraph [0012]	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 08 September 2022		Date of mailing of the international search report 20 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/IB2022/000283

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/074741	A1	22 April 2021	(Family: none)	
JP	2021-72262	A	06 May 2021	(Family: none)	
JP	2020-135974	A	31 August 2020	(Family: none)	
JP	2015-170595	A	28 September 2015	US 2015/0255782 A1 fig. 1, paragraphs [0039]- [0043] DE 102014224424 A1 KR 10-2015-0103938 A CN 104900831 A	
JP	2015-125893	A	06 July 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/40; H01M10/0585		
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）） H01M10/0562; H01M4/134; H01M4/40; H01M10/052; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
Y A	WO 2021/074741 A1（株式会社半導体エネルギー研究所）22.04.2021（2021-04-22） 図3-4、段落0060-0093	1-3,5-6,8 4,7,9-10
Y A	JP 2021-72262 A（日産自動車株式会社）06.05.2021（2021-05-06） 図2-4、段落0028-0032	1-3,5-6,8 4,7,9-10
Y A	JP 2020-135974 A（日産自動車株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 段落0060-0061	8 1-7,9-10
A	JP 2015-170595 A（現代自動車株式会社）28.09.2015（2015-09-28） 図1、段落0012	1-10
A	JP 2015-125893 A（トヨタ自動車株式会社）06.07.2015（2015-07-06） 図3-4、段落0014	1-10
<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、一般的な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	国際調査報告の発送日	
08.09.2022	20.09.2022	
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） 儀同 孝信 4X 3566 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/IB2022/000283

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/074741 A1	22.04.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-72262 A	06.05.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-135974 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2015-170595 A	28.09.2015	US 2015/0255782 A1 図 1、段落 0 0 3 9 - 0 0 4 3 DE 102014224424 A1 KR 10-2015-0103938 A CN 104900831 A	
JP 2015-125893 A	06.07.2015	(ファミリーなし)	