

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635832号
(P7635832)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(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 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 4/38(2006.01)	H 0 1 M 4/38 Z
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562

請求項の数 13 (全23頁)

(21)出願番号 特願2023-517159(P2023-517159)	(73)特許権者 000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(86)(22)出願日 令和4年3月23日(2022.3.23)	(74)代理人 110000671 I B C 一番町弁理士法人
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/013657	(72)発明者 齋藤 直人 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内
(87)国際公開番号 WO2022/230468	(72)発明者 大塚 雄介 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内
(87)国際公開日 令和4年11月3日(2022.11.3)	審査官 松嶋 秀忠
審査請求日 令和5年10月13日(2023.10.13)	
(31)優先権主張番号 特願2021-76145(P2021-76145)	
(32)優先日 令和3年4月28日(2021.4.28)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(31)優先権主張番号 特願2021-214292(P2021-214292)	
(32)優先日 令和3年12月28日(2021.12.28)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【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、

前記イオン伝導性反応抑制層が、リチウムイオン伝導性を有する第1のナノ粒子を含み、前記第1のナノ粒子の平均粒子径が300nm以下であり、前記第1のナノ粒子が、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種以上の元素の単体を含み、

前記主面の前記イオン伝導性反応抑制層よりも外周側に、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、前記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が、 1×10^{-8} [S / c m] 以下である、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構成材料のリチウムイオン伝導度が、前記イオン透過抑制層の構成材料のリチウムイオン伝導度の100倍以上である、請求項1に記載のリチウ

ム二次電池。

【請求項 3】

前記イオン透過抑制層の構成材料が、第 2 のナノ粒子を含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記第 2 のナノ粒子の平均粒子径が 40 nm 以下である、請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記第 2 のナノ粒子が、金属の酸化物または窒化物を含む、請求項 3 または 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記イオン伝導性反応抑制層が前記領域の全体を含む領域に設けられており、前記イオン透過抑制層が前記イオン伝導性反応抑制層の外周の全体に設けられている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記発電要素を平面視した際に、前記充電時に析出したリチウム金属の外周端が前記イオン透過抑制層の外周端より内側に位置し、かつ、前記イオン伝導性反応抑制層の外周端より外側に位置する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記イオン伝導性反応抑制層と前記イオン透過抑制層との界面に、前記イオン伝導性反応抑制層の構成材料と前記イオン透過抑制層の構成材料とがともに 1 体積%以上の濃度で共存する混合層が存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記混合層において、前記イオン伝導性反応抑制層の構成材料の濃度および前記イオン透過抑制層の構成材料の濃度が勾配をもって変化している、請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記混合層の幅が 0.5 mm 以上であるか、または、前記発電要素を平面視した際の前記イオン伝導性反応抑制層の面積に対する前記混合層の面積の割合が 1%以上である、請求項 8 または 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記発電要素を平面視した際に、前記混合層の外周端が、前記正極活物質層の外周端よりも外側に位置している、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

前記イオン伝導性反応抑制層および前記イオン透過抑制層の少なくとも一方が、ガラス転移温度 (T_g) が 30 以下のポリマー、重量平均分子量 (M_w) が 100,000 以上のポリマー、ベンゼン環を有するポリマーおよび/または活性水素を有する官能基を有するポリマーを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】

前記イオン伝導性反応抑制層および前記イオン透過抑制層の少なくとも一方が、前記活性水素を有する官能基を有するポリマーおよび活性水素を有する官能基と反応しうる化合物を含む、請求項 12 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【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

10

20

30

40

50

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。

10

【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が知られている（例えば、米国特許出願公開第2019/0157723号明細書を参照）。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。

20

30

【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、より確実にデンドライトの成長を抑制しうる手段を提供することを目的とする。

40

【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、当該イオン伝導性反応抑制層よりも外周側に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る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】

50

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、前記主面の前記イオン伝導性反応抑制層よりも外周側に、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いる点に特徴がある。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の一実施形態である積層型（内部並列接続タイプ）の全固体リチウム二次電池（積層型二次電池）の全体構造を模式的に表した断面図である。

【図2】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2は、後述する実施例1において作製した評価用セルの構成に対応している。

【図3】本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の斜視図である。

【図4】図3に示すA方向から見た側面図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の外観を表した斜視図である。

【図6】本発明の他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。

20

【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、前記主面の前記イオン伝導性反応抑制層よりも外周側に、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、より確実にデンドライトの成長を抑制することができる。

30

【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。

【0014】

図1は、本発明の一実施形態である積層型（内部並列接続タイプ）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）の全体構造を模式的に表した断面図である。図1に示す積層型二次電池10aは、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、電池外装体であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。なお、図1は充電時の積層型二次電池の断面を示しており、よって、負極集電体11'と固体電解質層17との間にはリチウム金属からなる負極活物質層13が存在している。また、積層型二次電池10aには、加圧部材によって発電要素21の積層方向に拘束圧力が付与されている（図示せず）。そのため、発電要素21の体積は、一定に保たれている。

40

【0015】

図1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

50

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 1 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。

【0016】

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。

10

【0017】

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。

【0018】

図 2 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 2 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。ここで、図 2 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。

20

30

【0019】

また、図 2 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、上述したカーボンブラック層 18a（イオン伝導性反応抑制層）の外周の全体には、アルミナ（酸化アルミニウム）のナノ粒子を含むアルミナ層 18b が設けられている。このアルミナ層 18b を構成するアルミナは、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、当該アルミナ層 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。

40

【0020】

なお、図 2 に示す実施形態においては、発電要素 21 を平面視したときに、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）の外周端が、全周にわたってアルミナ層 18b の外周端より内側に位置し、かつ、カーボンブラック層 18a の外周端より外側に位置するように配置されている。このような構成とされていることにより、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）の外周端からの dendrite の成長やそれに起因する当該 dendrite と固体電解質層 17 および/または正極活物質層 15 との接触による短絡がより効果的に防止されるという利点がある。

【0021】

図 3 は、本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の斜視図である。図 4 は、図 3 に示

50

すA方向から見た側面図である。

【0022】

図3および図4に示すように、本実施形態に係る積層型二次電池100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を挟持する2枚の金属板200と、締結部材としてのボルト300およびナット400と、を有している。この締結部材(ボルト300およびナット400)は金属板200がラミネートフィルム29に封止された発電要素21を挟持した状態で固定する機能を有している。これにより、金属板200および締結部材(ボルト300およびナット400)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。なお、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、金属板200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300およびナット400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金属板200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。

10

【0023】

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、例えば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、例えば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。

20

【0024】

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。

【0025】

[正極集電体]

正極集電体は、電池反応(充放電反応)の進行に伴って正極から外部負荷に向かって放出され、または電源から正極に向かって流入する電子の流路として機能する導電性の部材である。正極集電体を構成する材料に特に制限はない。正極集電体の構成材料としては、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

【0026】

正極集電体の厚さについて特に制限はないが、一例としては10~100μmである。

30

【0027】

[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、図1に示すように正極集電体11の表面に配置されたものである。

【0028】

正極活物質としては、二次電池の充電過程においてリチウムイオンを放出し、放電過程においてリチウムイオンを吸蔵しうる物質であれば特に制限されない。場合によっては、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、例えば、30~99質量%の範囲内であることが好ましく、40~90質量%の範囲内であることがより好ましく、45~80質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

40

【0029】

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、硫化物固体電解質および酸化物固体電解質が挙げられる。

【0030】

本形態に係る二次電池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

50

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。

【0031】

硫化物固体電解質は、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 $Li_4P_2S_7$ 骨格を有していてもよく、 $Li_4P_2S_6$ 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、例えば、 $LiI-Li_3PS_4$ 、 $LiI-LiBr-Li_3PS_4$ 、 Li_3PS_4 が挙げられる。また、 $Li_4P_2S_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、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、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ (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、例えば、 $LPS(Li_2S-P_2S_5)$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.2}P_{0.96}S$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、または Li_6PS_5X (ここで、XはCl、BrもしくはIである)等が挙げられる。なお、「 $Li_2S-P_2S_5$ 」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、高イオン伝導度であり、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LPS ($Li_2S-P_2S_5$)、 Li_6PS_5X (ここで、XはCl、BrもしくはIである)、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.2}P_{0.96}S$ および Li_3PS_4 からなる群から選択される。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、例えば、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。

【0032】

(導電助剤およびバインダ)

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。

【0033】

正極活物質層の厚さは、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、例えば、 $0.1 \sim 1000 \mu m$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 100 \mu m$ である。

【0034】

[固体電解質層]

固体電解質層は、完全放電時には通常、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。固体電解質層に含有される固体電解質の具体的な形態については上述したものと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0035】

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、例えば、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。

【0036】

固体電解質層は、上述した固体電解質に加えて、バインダをさらに含有していてもよい。

【0037】

固体電解質層の厚さは、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、例えば、 $0.1 \sim 1000 \mu m$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 40 \mu m$ である。

【0038】

[負極集電体]

10

20

30

40

50

負極集電体は、電池反応（充放電反応）の進行に伴って負極から電源に向かって放出され、または外部負荷から負極に向かって流入する電子の流路として機能する導電性の部材である。負極集電体を構成する材料に特に制限はない。負極集電体の構成材料としては、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。負極集電体の厚さについて特に制限はないが、一例としては $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0039】

[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さは大きくなり、放電過程の進行に伴って負極活物質層の厚さは小さくなる。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）の厚さは特に制限されないが、通常は $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

10

【0040】

[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、固体電解質層が負極集電体と対向する主面の、正極活物質層が負極集電体と対向する領域の少なくとも一部に、イオン伝導性反応抑制層が設けられている点に1つの特徴がある。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。

20

【0041】

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 $1 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上であるが、好ましくは $1.5 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上であり、より好ましくは $2.0 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上であり、さらに好ましくは $2.5 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上であり、特に好ましくは $3.0 \times 10^{-4} [\text{S}/\text{cm}]$ 以上である。

30

【0042】

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す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た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。

40

50

【0043】

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、例えば、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、例えば、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。

10

【0044】

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、例えば、適当な溶媒に上記ナノ粒子及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。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。

【0045】

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、イオン伝導性反応抑制層はその他の構成材料から構成されていてもよい。その他の構成材料としては、例えば、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。このようなリ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、例えば、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。

20

30

【0046】

イオン伝導性反応抑制層の平均厚さについて特に制限はなく、上述した機能を発現可能な厚さで配置されていればよい。ただし、イオン伝導性反応抑制層の平均厚さが大きすぎると内部抵抗を上昇させることで充放電効率を低下させる要因となる。このため、イオン伝導性反応抑制層の平均厚さは、固体電解質層の平均厚さよりも小さいことが好ましい。また、イオン伝導性反応抑制層の平均厚さが小さすぎると、イオン伝導性反応抑制層を設けることによる反応抑制効果が十分に得られない可能性がある。これらの観点から、イオン伝導性反応抑制層の平均厚さは、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～20μmであり、より好ましくは500nm～15μmであり、さらに好ましくは1～10μm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「平均厚さ」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さを測定し、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。

40

50

【 0 0 4 7 】

[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 2 に示すように、固体電解質層が負極集電体と対向する主面の上述したイオン伝導性反応抑制層よりも外周側に、イオン透過抑制層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、イオン伝導性反応抑制層の外周部を介した dendrite の成長やこれに起因する短絡を防止することができる。

【 0 0 4 8 】

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 / c m] 未満であるが、好ましくは 1×10^{-5} [S / c m] 以下であり、より好ましくは 1×10^{-6} [S / c m] 以下であり、さらに好ましくは 1×10^{-7} [S / c m] 以下であり、特に好ましくは 1×10^{-8} [S / c m] 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。

【 0 0 4 9 】

イオン透過抑制層の構成材料としては、例えば、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) が挙げられる。イオン透過抑制層が第 2 のナノ粒子を含むことで、イオン透過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。第 2 のナノ粒子の平均粒子径は、好ましくは 500 nm 以下であり、より好ましくは 300 nm 以下であり、さらに好ましくは 150 nm 以下であり、いっそう好ましくは 100 nm 以下であり、特に好ましくは 70 nm 以下であり、最も好ましくは 40 nm 以下である。特に、第 2 のナノ粒子の平均粒子径が 40 nm 以下であると、dendrite の成長抑制効果に特に優れた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 10 nm 以上であり、好ましくは 20 nm 以上である。

【 0 0 5 0 】

リチウムイオン伝導性が小さく dendrite 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。

【 0 0 5 1 】

上述したような第 2 のナノ粒子を含むイオン透過抑制層を固体電解質層の負極集電体側の表面のうち、イオン伝導性反応抑制層の外周側に形成する手法について特に制限はないが、例えば、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のうちイオン伝導性反応抑制層の外周側に塗工し

10

20

30

40

50

、溶媒を乾燥するという手法が採用されうる。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透過抑制層としてもよい。

【0052】

また、場合によっては、S - B - Na系のガラスフリット等の無機粉末や、樹脂材料またはゴム材料によってイオン透過抑制層を構成してもよい。特に樹脂材料やゴム材料は弾性を有することから、例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。

【0053】

さらに、本発明の作用効果をよりいっそう向上させるという観点からは、図6に示すように、カーボンブラック層（イオン伝導性反応抑制層）18aとアルミナ層（イオン透過抑制層）18bとの界面に、イオン伝導性反応抑制層の構成材料とイオン透過抑制層の構成材料とがともに1体積%以上の濃度で共存する混合層18cが存在することが好ましい。なお、混合層18cの存在の有無は、リチウム二次電池における発電要素の積層方向の断面をSEM/EDXを用いて観察し、カーボンブラック層およびアルミナ層のそれぞれの構成材料がともに1体積%以上含まれる領域が存在すれば、当該領域を混合層と認定することができる。ここで、積層型二次電池（リチウム二次電池）10aの充電過程においては、正極側から固体電解質層17およびカーボンブラック層18aを通過したリチウムイオンが金属リチウムとして析出して負極活物質層13となる。この金属リチウムからなる負極活物質層13の外周端は、電池の積層方向に印加される拘束圧の影響を受けてアルミナ層（イオン透過抑制層）18bが存在する部分まではみ出す可能性がある。このとき、アルミナ層（イオン透過抑制層）18bが存在する部分に位置する金属リチウムは、放電過程においてリチウムイオンとして正極側へ移動することができない。よって、この金属リチウムはそのままデッドリチウムとなって負極活物質層13に残存することとなり、その結果として充放電効率は低下する。これに対し、図6に示す構成の積層型二次電池10aにおいては、充電過程においてアルミナ層（イオン透過抑制層）18bが存在する部分まではみ出して析出する金属リチウムが低減され、その結果としてデッドリチウムの発生やそれに起因する充放電効率の低下も低減することができる。

【0054】

なお、混合層18cにおけるイオン伝導性反応抑制層の構成材料の濃度およびイオン透過抑制層の構成材料の濃度は、ともに1体積%以上であればよいが、好ましくはともに5体積%以上であり、より好ましくは10体積%以上であり、さらに好ましくは15体積%以上である。一方、混合層18cにおける各構成材料の濃度の上限値には特に制限はなく、通常はともに50体積%以下である。また、図6においてはカーボンブラック層18aおよびアルミナ層18bとは別の層として混合層18cが設けられているが、混合層18cにおいて、カーボンブラック層（イオン伝導性反応抑制層）18aの構成材料の濃度およびアルミナ層（イオン透過抑制層）18bの構成材料の濃度は、勾配をもって変化していることが好ましい。ここで、各構成材料の濃度が「勾配をもって変化している」とは、イオン伝導性反応抑制層とイオン透過抑制層の一方から他方へ向かって、各構成材料のうち一方の濃度が増加するとともに他方の濃度が減少する領域が存在することを意味する。好ましくは、イオン伝導性反応抑制層からイオン透過抑制層へ向かって、イオン透過抑制層の構成材料の濃度が増加するとともにイオン伝導性反応抑制層の構成材料の濃度が減少する領域が存在する。このような構成とすることにより、充電過程においてイオン伝導性反応抑制層およびイオン透過抑制層の界面付近に析出する金属リチウムの量を、電池の外周端側に向かって徐々に減少させることができるため、デッドリチウムの発生やそれに起因する充放電効率の低下をより効果的に抑制することができる。

【0055】

また、混合層の幅が0.5mm以上であるか、または、発電要素を平面視した際のイオン伝導性反応抑制層の面積に対する混合層の面積の割合（混合層面積比）が1%以上であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。このような構成とすることによっても、デッドリチウムの発生やそれに起因する充放電効率の低下をより効果的に抑制することができる。なお、混合層の幅は、好ましくは0.7mm以上であり、より好ましくは1.0mm以上であり、さらに好ましくは1.5mm以上であり、特に好ましくは2.0mm以上である。また、混合層面積比は、好ましくは1.2%以上であり、より好ましくは1.4%以上であり、さらに好ましくは1.8%以上であり、特に好ましくは2.1%以上であり、最も好ましくは2.4%以上である。

【0056】

さらには、発電要素を平面視した際の混合層の外周端は、図6に示すように、正極活物質層の外周端よりも外側に位置していることが好ましい。このような構成とすることで、混合層の外周端が正極活物質層の外周端よりも内側に位置している場合よりも、正極活物質層の外周端付近に存在しているリチウムイオンが充電過程において負極側へと移動する際の移動距離を短くすることができる。その結果、電池の出力特性の低下を最小限に抑えることが可能となる。

10

【0057】

他の一実施形態において、イオン伝導性反応抑制層およびイオン透過抑制層の少なくとも一方（好ましくは双方）は、ガラス転移温度（ T_g ）が30以下のポリマー、重量平均分子量（ M_w ）が100,000以上のポリマー、ベンゼン環を有するポリマーおよび/または活性水素を有する官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。このような構成とすることにより、デンドライトの析出を抑制する効果をより一層向上させることができる。これは、上述したポリマーを含むことでイオン伝導性反応抑制層とイオン透過抑制層との界面の密着性が向上し、これらの界面を経由した金属リチウムのデンドライトの発生を防止することができるためである。ガラス転移温度（ T_g ）が30以下のポリマーは柔軟性が高く拘束圧によってポリマー分子が広がりやすいことから、上記効果の発現に寄与する。また、重量平均分子量（ M_w ）が100,000以上のポリマーは分子の鎖が長く絡み合いを生じることから、上記効果の発現に寄与する。さらに、ベンゼン環を有するポリマーは分子間のベンゼン環同士の π -相互作用によって架橋を生じることから、上記効果の発現に寄与する。そして、活性水素を有する官能基を有するポリマーは高極性の当該官能基同士が分子間力によって架橋を生じることから、上記効果の発現に寄与する。

20

【0058】

上述した各種ポリマーの種類について特に制限はなく、二次電池のバインダとして従来好適に用いられてきた各種の高分子材料が同様に用いられうる。例えば、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・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、アクリル樹脂などの熱可塑性高分子等が挙げられる。なかでも、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）またはアクリル樹脂が好ましく、スチレンおよびブタジエンに対して活性水素を有する官能基を有する第3のモノマーを共重合したスチレン-ブタジエン共重合体が特に好ましい。ただし、これらの材料には特に制限されない。例えば、各種組成を有するポリマーのガラス転移温度（ T_g ）や重量平均分子量（ M_w ）を調節する手法は広く知られている。また、活性水素を有する官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、フェノール基、チオール基、アミノ基などが挙げられる。ここで、上述した各種ポリマーの添加量は、例えば上記第1のナノ粒子または第2のナノ粒子100質量%に対して1~20質量%程度であり、好ましくは3~10質量%である。

30

40

【0059】

また、イオン伝導性反応抑制層および/またはイオン透過抑制層が活性水素を有する官

50

能基を有するポリマーを含む場合には、活性水素を有する官能基と反応しうる化合物をさらに含むことで、上述した効果をより一層顕著に発現させることができる。これは、セルの作製時に加熱処理を施すことによってポリマー中の活性水素を有する官能基同士が活性水素を有する官能基と反応しうる化合物を介して化学結合により架橋されるためである。なお、活性水素を有する官能基と反応しうる化合物としては、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0060】

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。また、図示は省略するが、集電体(11"、11')と集電板(27、25)との間を正極リードや負極リードを介して電

10

【0061】

[電池外装体]

電池外装体としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、図1に示すように発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルム29を用いた袋状のケースが用いられうる。図5は、本発明の一実施形態に係る積層型二次電池の外観を表した斜視図である。図5に示すように、扁平な積層型二次電池50では、長形状の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。発電要素57は、積層型二次電池50の電池外装体(ラミネートフィルム52)によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極

20

【0062】

以上、本形態に係る二次電池が全固体リチウム二次電池である場合を例に挙げて説明したが、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うる液体電解質(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

30

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】

【0063】

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。

40

【0064】

<実施例1>

[評価用セルの作製]

まず、正極活物質としての $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、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(LPS($Li_2S-P_2S_5$))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で混合した後、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-ブタジエンゴム(SBR)(スチレン:ブタジエン=60:40(モル比)、重量平

50

均分子量 (Mw) 500,000) 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 (厚さ 50 μm) を形成して、正極を作製した。

【0065】

硫化物固体電解質 (LPS (Li₂S - P₂S₅)) 100 質量部に対して上記と同様のスチレン - 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 (厚さ 30 μm) を作製した。次いで、上記で作製した正極の正極活物質層と、同様に上記で作製した固体電解質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、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 / 固体電解質層の積層体を得た。

10

【0066】

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 - 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 (厚さ 5 μm) 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 2 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一回り大きいものとした。また、このようにして作製されたカーボンブラック層に含まれるカーボンブラックのナノ粒子の平均粒子径 (D50) を当該カーボンブラック層の断面の SEM 観察により測定したところ、150 nm であった。

20

【0067】

さらに、イオン透過抑制層の構成材料として、アルミナのナノ粒子を準備した。このアルミナナノ粒子 100 質量部に対して上記と同様のスチレン - 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アルミナナノ粒子スラリーを調製した。次いで、上記で調製したアルミナ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透過抑制層としてのアルミナ層 (厚さ 5 μm) を作製した。なお、アルミナ層 (イオン透過抑制層) の外周サイズについては、図 2 に示すように固体電解質層のサイズと同じものとした。また、このようにして作製されたアルミナ層に含まれるアルミナのナノ粒子の平均粒子径 (D50) を当該アルミナ層の断面の SEM 観察により測定したところ、40 nm であった。

30

【0068】

次いで、上記で作製した正極集電体 / 正極活物質層 / 固体電解質層の積層体における固体電解質層の露出表面の中央部に、上記で作製したカーボンブラック層と同じサイズのステンレス箔を配置することによりマスキング処理を施した。その後、中央部がマスキングされた固体電解質層と、上記で作製したアルミナ層 (イオン透過抑制層) 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、アルミナ層側のステンレス箔を剥離した後に固体電解質層をマスキングしていたステンレス箔についても剥離して、固体電解質層の表面の外周縁部にアルミナ層を形成した。

40

【0069】

その後、上記でアルミナ層を形成した正極集電体 / 正極活物質層 / 固体電解質層の積層体における固体電解質層の露出表面の中央部と、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およびアルミナ層を覆うように、負極集電体としてのステンレス箔を配

50

置して、負極活物質層が存在しないこと以外は図 2 に示す形態の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

【 0 0 7 0 】

< 実施例 2 >

イオン伝導性反応抑制層の構成材料としてのカーボンブラックのナノ粒子として、粒子径がより小さいものを用いたこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、このようにして作製された評価用セルのカーボンブラック層に含まれるカーボンブラックのナノ粒子の平均粒子径（D50）を当該カーボンブラック層の断面のSEM観察により測定したところ、60nmであった。

10

【 0 0 7 1 】

< 比較例 1 >

イオン伝導性反応抑制層（カーボンブラック層）およびイオン透過抑制層（アルミナ層）をいずれも形成しなかったこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、本比較例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

【 0 0 7 2 】

< 比較例 2 >

イオン透過抑制層（アルミナ層）を形成しなかったこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、本比較例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

20

【 0 0 7 3 】

< 比較例 3 >

イオン透過抑制層（アルミナ層）を形成しなかったこと以外は、上述した実施例 2 と同様の手法により、本比較例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

【 0 0 7 4 】

< 比較例 4 >

イオン伝導性反応抑制層（カーボンブラック層）を形成しなかったこと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、本比較例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

30

【 0 0 7 5 】

[評価用セルの評価（デンドライトに起因する短絡の有無の評価）]

上記で作製した評価用セルの正極集電体および負極集電体のそれぞれに正極リードおよび負極リードを接続し、60 の恒温槽の内部において、2 [mA / cm²] または 3 [mA / cm²] の電流密度でSOC0%から充電処理を施し、30分以内における評価用セルの短絡の有無を調べた。なお、充電処理の途中に評価用セルの電圧が低下したときに、短絡が発生したと判断した。また、短絡が発生したと判断された評価用セルについては、解体してセルの内部を観察したところ、いずれもリチウム金属によるデンドライトの発生が確認された。結果を下記の表 1 に示す。表 1 に示す評価結果のうち、短絡が生じなかったものについては「○」で示し、短絡が生じたものについては「×」で示す。

40

【 0 0 7 6 】

50

【表 1】

	イオン伝導性反応抑制層 (カーボンブラック層)		イオン透過抑制層 (アルミナ層)		短絡の有無の評価 (30分間)	
	有無	ナノ粒子 平均粒子径D50	有無	ナノ粒子 平均粒子径D50	電流密度 2 mA/cm ²	電流密度 3 mA/cm ²
実施例 1	あり	150 nm	あり	40 nm	○	×
実施例 2	あり	60 nm	あり	40 nm	○	○
比較例 1	なし	—	なし	—	×	×
比較例 2	あり	150 nm	なし	—	×	×
比較例 3	あり	60 nm	なし	—	×	×
比較例 4	なし	—	あり	40 nm	×	×

10

【0077】

表 1 に示す結果から、本発明の一形態によれば、イオン伝導性反応抑制層およびその外周に位置するイオン透過抑制層を配置することにより、これらの層を配置していない場合と比較して、リチウム析出型のリチウム二次電池において、より確実に dendrite の成長を抑制することができることがわかる。特に、イオン伝導性反応抑制層の構成材料としてのナノ粒子（第 1 のナノ粒子）の平均粒子径が 60 nm である実施例 2 においては、この平均粒子径が 150 nm である実施例 1 と比較して、より大きい電流密度での電流処理によっても dendrite の発生が抑制されたこともわかる。

20

【0078】

< 実施例 3 >

まず、上述した実施例 2 で用いたカーボンブラックナノ粒子スラリーおよびアルミナナノ粒子スラリーのそれぞれを、上述した実施例 2 のカーボンブラック層およびアルミナ層と同じサイズとなるようにダイ塗工機を使用して同時に塗工した。その後、所定時間後に乾燥させて、カーボンブラック層とアルミナ層との間に幅 2 mm の混合層を有する一体化塗工体を作製した。なお、混合部の幅について、作製した評価用セルの積層方向の断面を SEM/EDX を用いて観察し、カーボンブラック層およびアルミナ層のそれぞれの構成材料がともに 1 体積% 以上含まれる領域の幅を混合部の幅とした。また、一体化塗工体におけるカーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、4.8% であった。

30

【0079】

次いで、上述した実施例 2 で作製した正極集電体 / 正極活物質層 / 固体電解質層の積層体の固体電解質層の露出表面に、上記で作製した一体化塗工体を配置した。最後に、上記で配置した一体化塗工体を覆うように、負極集電体としてのステンレス箔を配置して、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、このようにして得られた評価用セルにおいて、発電要素を平面視した際の混合層の外周端は、正極活物質層の外周端よりも外側に位置していた。

【0080】

< 実施例 4 >

一体化塗工体を作製する際の塗工から乾燥までの時間を短くしたこと以外は、上述した実施例 3 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 1 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、2.4% であった。

40

【0081】

< 実施例 5 >

一体化塗工体を作製する際の塗工から乾燥までの時間を短くしたこと以外は、上述した実施例 3 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 0.5 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、1.2% であった。

【0082】

50

<実施例 6 >

電極の面積およびカーボンブラック層の面積を大きくしたこと以外は、上述した実施例 5 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 0.5 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、0.6%であった。

【0083】

<実施例 7 >

一体化塗工体を作製する際の塗工から乾燥までの時間を短くしたこと以外は、上述した実施例 3 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 0.3 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、0.7%であった。

10

【0084】

<実施例 8 >

電極の面積およびカーボンブラック層の面積を小さくしたこと以外は、上述した実施例 7 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 0.3 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、1.4%であった。

【0085】

<実施例 9 >

電極の面積およびカーボンブラック層の面積を小さくしたこと以外は、上述した実施例 7 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、一体化塗工体における混合層の幅は 0.3 mm であり、カーボンブラック層の面積に対する混合部の面積の割合は、1.0%であった。

20

【0086】

〔評価用セルの評価（初回充放電効率の測定）〕

上記の実施例 2 ~ 実施例 9 で作製した評価用セルの正極集電体および負極集電体のそれぞれに正極リードおよび負極リードを接続し、60 の恒温槽の内部において、初回充放電効率の測定を行った。具体的には、充放電試験機を使用して、充電過程（負極集電体上へリチウム金属が析出する）では、定電流・定電圧（CCCV）モードとし、0.2C にて 3.0V から 4.3V まで充電した。その後、放電過程（負極集電体上のリチウム金属が溶解する）では、定電流・定電圧（CCCV）モードとし、0.2C にて 4.3V から 3.0V まで放電した。ここで、評価用セルの充放電処理の際に、充電容量（充電時の電池容量）および放電容量（放電時の電池容量）をそれぞれ測定した。そして、1 サイクル目の充電時の電池容量に対する放電時の電池容量の割合として、初回充放電効率を算出した。結果を下記の表 2 に示す。

30

【0087】

【表 2】

	混合層の有無	混合層の幅 [mm]	[混合部の面積]/ [カーボンブラック層の面積] [%]	初回充放電効率 (相対値)
実施例 2	なし	—	—	1
実施例 3	あり	2	4.8	1.06
実施例 4	あり	1	2.4	1.06
実施例 5	あり	0.5	1.2	1.05
実施例 6	あり	0.5	0.6	1.01
実施例 7	あり	0.3	0.7	1.01
実施例 8	あり	0.3	1.4	1.05
実施例 9	あり	0.3	1.0	1.04

40

50

【 0 0 8 8 】

表 2 に示す結果から、混合層が存在することにより（実施例 3 ～実施例 9）、混合層が存在しない場合（実施例 2）と比較して、初回充放電効率が改善されることがわかる。これは、混合層の存在により、充電過程において析出した金属リチウムのうち放電に関与しないもの（デッドリチウム）の量が低減されたことによるものと考えられる。

【 0 0 8 9 】

< 比較例 5 >

上述した比較例 4 において、アルミナ層を形成する際のアルミナナノ粒子スラリーの調製時に用いる S B R の組成をスチレン：ブタジエン：4 - ビニル安息香酸 = 6 0 : 3 5 : 5（モル比）に変更し、当該 S B R の添加量を 5 質量%に変更した。また、当該 S B R に含まれる活性水素を有する官能基と等モルで反応しうる量のエポキシ樹脂をさらにスラリーに添加した。そして、アルミナ層を形成する際の静水圧プレス条件を 7 0 0 M P a、1 5 0、1 分間に変更した。これらのこと以外は比較例 4 と同様の手法により、本比較例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、本比較例において用いられた S B R のガラス転移温度（T g）は 0 であり、重量平均分子量（M w）は 5 0 0, 0 0 0 であった。

10

【 0 0 9 0 】

< 実施例 1 0 >

上述した実施例 2 において、カーボンブラック層を形成する際のカーボンブラックナノ粒子スラリーの調製時に S B R を添加せず、アルミナ層を形成する際のアルミナナノ粒子スラリーの調製時に用いる S B R の組成をスチレン：ブタジエン：4 - ビニル安息香酸 = 6 0 : 3 5 : 5（モル比）に変更し、当該 S B R の添加量を 5 質量%に変更した。また、当該 S B R に含まれる活性水素を有する官能基と等モルで反応しうる量のエポキシ樹脂をさらにスラリーに添加した。これらのこと以外は実施例 2 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

20

【 0 0 9 1 】

< 実施例 1 1 >

上述した実施例 1 において、カーボンブラック層を形成する際のカーボンブラックナノ粒子スラリーの調製時に S B R を添加せず、アルミナ層を形成する際のアルミナナノ粒子スラリーの調製時に用いる S B R の組成をスチレン：ブタジエン：4 - ビニル安息香酸 = 6 0 : 3 5 : 5（モル比）に変更し、当該 S B R の添加量を 5 質量%に変更した。また、当該 S B R に含まれる活性水素を有する官能基と等モルで反応しうる量のエポキシ樹脂をさらにスラリーに添加した。これらのこと以外は実施例 1 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

30

【 0 0 9 2 】

< 実施例 1 2 >

アルミナナノ粒子スラリーにエポキシ樹脂を添加せず、アルミナ層を形成する際の静水圧プレス条件を 7 0 0 M P a、2 5、1 分間に変更したこと以外は、上述した実施例 1 0 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。

40

【 0 0 9 3 】

< 実施例 1 3 >

アルミナナノ粒子スラリーの調製時に添加した S B R を、アクリル酸ブチル：メタクリル酸メチル = 9 5 : 5（モル比）のアクリル系共重合体に変更したこと以外は、上述した実施例 1 2 と同様の手法により、本実施例の評価用セル（リチウム析出型の全固体リチウム二次電池）を作製した。なお、本実施例において用いられたアクリル系共重合体のガラス転移温度（T g）は 4 0 であり、重量平均分子量（M w）は 5 3 0, 0 0 0 であった。

【 0 0 9 4 】

< 実施例 1 4 >

アルミナナノ粒子スラリーの調製時に添加した S B R を、アクリル酸ブチル：メタクリ

50

ル酸メチル = 30 : 70 (モル比) のアクリル系共重合体に変更したこと以外は、上述した実施例 12 と同様の手法により、本実施例の評価用セル (リチウム析出型の全固体リチウム二次電池) を作製した。なお、本実施例において用いられたアクリル系共重合体のガラス転移温度 (T_g) は -50 であり、重量平均分子量 (M_w) は 50,000 であった。

【0095】

[評価用セルの評価 (デンドライトに起因する短絡の有無の評価)]

上記と同様の手法により、評価用セルの短絡の有無を調べた。ただし、評価条件については、2 [mA/cm²]、3 [mA/cm²] または 5 [mA/cm²] の電流密度で 30 分以内、あるいは 5 [mA/cm²] の電流密度で 60 分以内の 4 つを用いた。結果を下記の表 3 に示す。

10

【0096】

20

30

40

50

【表 3】

	イオン伝導性反応抑制層 (カーボンブラック層)		イオン透過抑制層 (アルミナ層)					短絡の有無の評価 (評価条件：電流密度および時間)					
	有無	ナノ粒子 平均粒子径 D50	有無	ナノ粒子 平均粒子径 D50	Tg [°C]	Mw	ベンゼン 環	活性水素 含有 官能基	エポキシ 樹脂	2 mA/cm ² 30分	3 mA/cm ² 30分	5 mA/cm ² 30分	5 mA/cm ² 60分
比較例5	なし	—	あり	40 nm	0	500,000	あり	あり	あり	×	×	×	×
実施例10	あり	60 nm	あり	40 nm	0	500,000	あり	あり	あり	○	○	○	○
実施例11	あり	150 nm	あり	40 nm	0	500,000	あり	あり	あり	○	○	○	○
実施例12	あり	60 nm	あり	40 nm	0	500,000	なし	なし	なし	○	○	○	×
実施例13	あり	60 nm	あり	40 nm	40	530,000	なし	なし	なし	○	○	○	×
実施例14	あり	60 nm	あり	40 nm	-50	50,000	なし	なし	なし	○	○	×	×

10

20

30

40

【0097】

表 3 に示す結果から、アルミナ層（イオン透過抑制層）が、ガラス転移温度（Tg）が 30 以下のポリマー、重量平均分子量（Mw）が 100,000 以上のポリマー、ベンゼン環を有するポリマーまたは活性水素を有する官能基を有するポリマーを含むことにより（実施例 10～実施例 13）、このようなポリマーを含有しない場合（実施例 14）と比較して、リチウム析出型のリチウム二次電池において、より確実に dendrite の成長を抑制することができることがわかる。特に、上記ポリマーとして活性水素を有する官能基を有するポリマーを含み、活性水素を有する官能基と反応しうる化合物をさらに含む場合には、上記の効果がより一層顕著に向上することもわかる。なお、アルミナ層が上記

50

所定のポリマーを含有していてもカーボンブラック層（イオン伝導性反応抑制層）が存在しない場合（比較例5）には、デンドライトの成長を抑制する効果はまったく得られなかった。

【0098】

この出願は、2021年4月28日に出願された日本国特許出願第2021-076145号、および、2021年12月28日に出願された日本国特許出願第2021-214292号に基づくものであり、それらの内容は参照により全体として本明細書に引用されている。

10

20

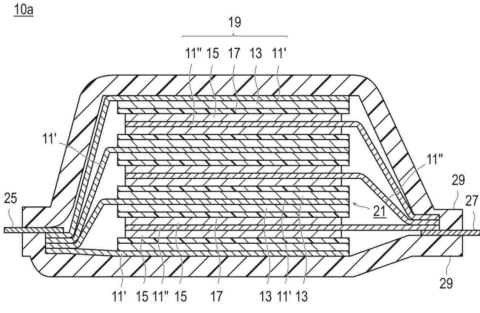
30

40

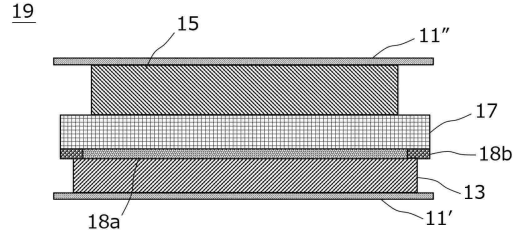
50

【図面】

【図 1】



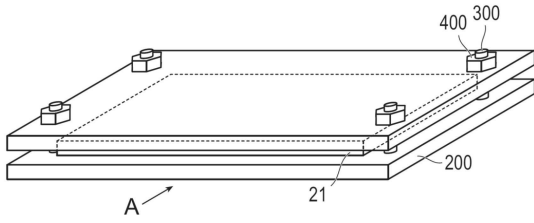
【図 2】



10

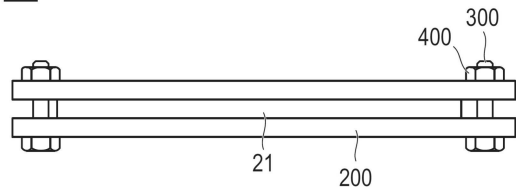
【図 3】

100



【図 4】

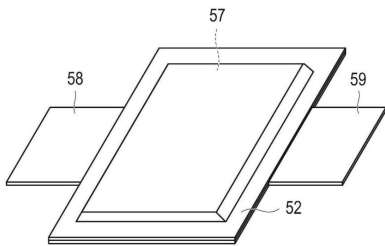
100



20

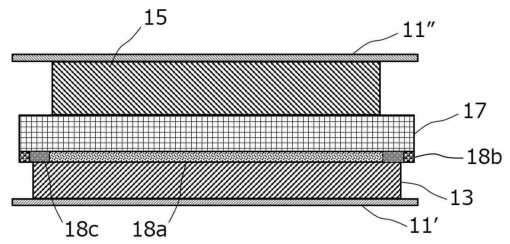
【図 5】

50



【図 6】

19



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2020-135974(JP,A)
国際公開第2020/040533(WO,A1)
特開2009-266467(JP,A)
特開2008-262791(JP,A)
特開2021-072262(JP,A)
米国特許出願公開第2019/0157723(US,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/05 - 0587
H01M 4/13 - 62