

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】令和 1 年 12 月 19 日 (2019.12.19)

【公開番号】特開 2019-194997 (P2019-194997A)

【公開日】令和 1 年 11 月 7 日 (2019.11.7)

【年通号数】公開・登録公報 2019-045

【出願番号】特願 2019-145137 (P2019-145137)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/0562 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0585 (2010.01)

H 0 1 M 4/139 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 B 1/06 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0585

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/13

H 0 1 B 1/06 A

H 0 1 B 13/00 Z

H 0 1 B 13/00 5 0 1 Z

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 10 月 30 日 (2019.10.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機固体電解質材料 (A) と、

前記無機固体電解質材料 (A) を分散し、かつ、前記無機固体電解質材料 (A) に対して不活性な液体 (B) と、

を含む固体電解質スラリーであって、

当該固体電解質スラリー中のバインダー樹脂 (D) の含有量が、当該固体電解質スラリーの固形分を 100 質量%としたとき、0.5 質量%未満であり、

前記液体 (B) がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む固体電解質スラリー。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 (B) の 25 における水の溶解度が 15 ppm 以下である固体電解質スラリー。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記液体 (B) の沸点が 100 以上である固体電解質スラリー。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記液体 (B) の 25 における動粘度が 1 cSt 以上である固体電解質スラリー。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記液体 (B) の 25 における表面張力が 25 mN/m 以下である固体電解質スラリー。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記フッ素系不活性液体がパーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテルから選択される一種または二種以上を含む固体電解質スラリー。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記シリコンオイルが環状シロキサンを含む固体電解質スラリー。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記無機固体電解質材料 (A) が硫化物系無機固体電解質材料および酸化物系無機固体電解質材料から選択される少なくとも一種を含む固体電解質スラリー。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
前記無機固体電解質材料 (A) が硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質スラリー。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーにおいて、  
リチウムイオン電池を構成する固体電解質層を形成するために用いられる固体電解質スラリー。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーを基材に塗工する工程と、  
前記基材に塗工された前記固体電解質スラリーを乾燥し、前記液体 (B) を除去することにより前記基材上に固体電解質層を形成する工程と、  
を含む固体電解質シートの製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の固体電解質シートの製造方法において、  
前記固体電解質層を加熱加圧する工程をさらに含む固体電解質シートの製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 10 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーと、  
前記固体電解質スラリーを封入する容器と、  
前記容器の内容積に対して前記固体電解質スラリーの占める容積を除いた空隙部に充填された不活性ガスと、  
を含む固体電解質スラリーの封入体。

【請求項 14】

無機固体電解質材料 (A) と、  
前記無機固体電解質材料 (A) を分散し、かつ、前記無機固体電解質材料 (A) に対して不活性な液体 (B) と、  
正極活物質および負極活物質から選択される電極活物質 (C) と、  
を含む電極スラリーであって、  
当該電極スラリー中のバインダー樹脂 (D) の含有量が、当該電極スラリーの固形分を

100質量%としたとき、0.5質量%未満であり、

前記液体(B)がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む電極スラリー。

【請求項15】

請求項14に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における水の溶解度が15ppm以下である電極スラリー。

【請求項16】

請求項14または15に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の沸点が100以上である電極スラリー。

【請求項17】

請求項14乃至16いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における動粘度が1cSt以上である電極スラリー。

【請求項18】

請求項14乃至17いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における表面張力が25mN/m以下である電極スラリー。

【請求項19】

請求項14乃至18いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記フッ素系不活性液体がパーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテルから選択される一種または二種以上を含む電極スラリー。

【請求項20】

請求項14乃至18いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記シリコンオイルが環状シロキサンを含む電極スラリー。

【請求項21】

請求項14乃至20いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記無機固体電解質材料(A)が硫化物系無機固体電解質材料および酸化物系無機固体電解質材料から選択される少なくとも一種を含む電極スラリー。

【請求項22】

請求項14乃至21いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

前記無機固体電解質材料(A)が硫化物系無機固体電解質材料を含む電極スラリー。

【請求項23】

請求項14乃至22いずれか一項に記載の電極スラリーにおいて、

リチウムイオン電池を構成する電極層を形成するために用いられる電極スラリー。

【請求項24】

請求項14乃至23いずれか一項に記載の電極スラリーを基材に塗工する工程と、

前記基材に塗工された前記電極スラリーを乾燥し、前記液体(B)を除去することにより前記基材上に電極層を形成する工程と、

を含む電極シートの製造方法。

【請求項25】

請求項24に記載の電極シートの製造方法において、

前記基材の前記電極スラリーが塗工される面は粗化处理されている電極シートの製造方法。

【請求項26】

請求項14乃至23いずれか一項に記載の電極スラリーと、

前記電極スラリーを封入する容器と、

前記容器の内容積に対して前記電極スラリーの占める容積を除いた空隙部に充填された不活性ガスと、  
を含む電極スラリーの封入体。

【請求項27】

正極層と、固体電解質層と、負極層とがこの順番に積層された全固体型リチウムイオン

電池を製造するための製造方法であって、

請求項 1 乃至 10 いずれか一項に記載の固体電解質スラリーを前記正極層および前記負極層から選択される第一の電極層上に塗工する工程と、

前記第一の電極層に塗工された前記固体電解質スラリーを乾燥し、前記液体 (B) を除去することにより前記第一の電極層上に前記固体電解質層を形成する工程と、

前記固体電解質層の前記第一の電極層と接する面とは反対側の面上に、前記第一の電極層の対極である第二の電極層を形成することにより、前記正極層と、前記固体電解質層と、前記負極層とがこの順番に積層された積層体を得る工程と、

を含む全固体型リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 28】

請求項 27 に記載の全固体型リチウムイオン電池の製造方法において、

前記積層体を加熱加圧することにより前記正極層と、前記固体電解質層と、前記負極層とを一体化する工程と、

をさらに含む全固体型リチウムイオン電池の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

すなわち、本発明によれば、

無機固体電解質材料 (A) と、

上記無機固体電解質材料 (A) を分散し、かつ、上記無機固体電解質材料 (A) に対して不活性な液体 (B) と、

を含む固体電解質スラリーであって、

当該固体電解質スラリー中のバインダー樹脂 (D) の含有量が、当該固体電解質スラリーの固形分を 100 質量%としたとき、0.5 質量%未満であり、

上記液体 (B) がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む固体電解質スラリーが提供される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

さらに、本発明によれば、

無機固体電解質材料 (A) と、

上記無機固体電解質材料 (A) を分散し、かつ、上記無機固体電解質材料 (A) に対して不活性な液体 (B) と、

正極活物質および負極活物質から選択される電極活物質 (C) と、  
を含む電極スラリーであって、

当該電極スラリー中のバインダー樹脂 (D) の含有量が、当該電極スラリーの固形分を 100 質量%としたとき、0.5 質量%未満であり、

上記液体 (B) がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む電極スラリーが提供される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 1 1 2 】

以上から、実施例 1 ～ 3 の固体電解質スラリーを用いて作製した固体電解質シートは、比較例 1 の固体電解質スラリーを用いて作製したものに比べて、イオン伝導度が一桁以上優れていることが分かった。

以下、参考形態の例を付記する。

1 .

無機固体電解質材料 ( A ) と、

前記無機固体電解質材料 ( A ) を分散し、かつ、前記無機固体電解質材料 ( A ) に対して不活性な液体 ( B ) と、

を含む固体電解質スラリーであって、

当該固体電解質スラリー中のバインダー樹脂 ( D ) の含有量が、当該固体電解質スラリーの固形分を 1 0 0 質量 % としたとき、 0 . 5 質量 % 未満である固体電解質スラリー。

2 .

1 . に記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 ( B ) の 2 5 における水の溶解度が 1 5 p p m 以下である固体電解質スラリー。

3 .

1 . または 2 . に記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 ( B ) の沸点が 1 0 0 以上である固体電解質スラリー。

4 .

1 . 乃至 3 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 ( B ) の 2 5 における動粘度が 1 c S t 以上である固体電解質スラリー。

5 .

1 . 乃至 4 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 ( B ) の 2 5 における表面張力が 2 5 m N / m 以下である固体電解質スラリー。

6 .

1 . 乃至 5 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記液体 ( B ) がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む固体電解質スラリー。

7 .

6 . に記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記フッ素系不活性液体がパーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテルから選択される一種または二種以上を含む固体電解質スラリー。

8 .

6 . に記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記シリコンオイルが環状シロキサンを含む固体電解質スラリー。

9 .

1 . 乃至 8 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーにおいて、

前記無機固体電解質材料 ( A ) が硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質スラリー。

1 0 .

1 . 乃至 9 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーにおいて、

リチウムイオン電池を構成する固体電解質層を形成するために用いられる固体電解質スラリー。

1 1 .

1 . 乃至 1 0 . いずれか一つに記載の固体電解質スラリーを基材に塗工する工程と、

前記基材に塗工された前記固体電解質スラリーを乾燥し、前記液体 ( B ) を除去することにより前記基材上に固体電解質層を形成する工程と、

を含む固体電解質シートの製造方法。

12.

11.に記載の固体電解質シートの製造方法において、

前記固体電解質層を加熱加圧する工程をさらに含む固体電解質シートの製造方法。

13.

1.乃至10.いずれか一つに記載の固体電解質スラリーと、

前記固体電解質スラリーを封入する容器と、

前記容器の内容積に対して前記固体電解質スラリーの占める容積を除いた空隙部に充填された不活性ガスと、

を含む固体電解質スラリーの封入体。

14.

無機固体電解質材料(A)と、

前記無機固体電解質材料(A)を分散し、かつ、前記無機固体電解質材料(A)に対して不活性な液体(B)と、

正極活物質および負極活物質から選択される電極活物質(C)と、

を含む電極スラリーであって、

当該電極スラリー中のバインダー樹脂(D)の含有量が、当該電極スラリーの固形分を100質量%としたとき、0.5質量%未満である電極スラリー。

15.

14.に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における水の溶解度が15ppm以下である電極スラリー。

16.

14.または15.に記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の沸点が100以上である電極スラリー。

17.

14.乃至16.いずれか一つに記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における動粘度が1cSt以上である電極スラリー。

18.

14.乃至17.いずれか一つに記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)の25における表面張力が25mN/m以下である電極スラリー。

19.

14.乃至18.いずれか一つに記載の電極スラリーにおいて、

前記液体(B)がフッ素系不活性液体およびシリコンオイルから選択される一種または二種以上を含む電極スラリー。

20.

19.に記載の電極スラリーにおいて、

前記フッ素系不活性液体がパーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテルから選択される一種または二種以上を含む電極スラリー。

21.

20.に記載の電極スラリーにおいて、

前記シリコンオイルが環状シロキサンを含む電極スラリー。

22.

14.乃至21.いずれか一つに記載の電極スラリーにおいて、

前記無機固体電解質材料(A)が硫化物系無機固体電解質材料を含む電極スラリー。

23.

14.乃至22.いずれか一つに記載の電極スラリーにおいて、

リチウムイオン電池を構成する電極層を形成するために用いられる電極スラリー。

24.

14.乃至23.いずれか一つに記載の電極スラリーを基材に塗工する工程と、

前記基材に塗工された前記電極スラリーを乾燥し、前記液体（Ｂ）を除去することにより前記基材上に電極層を形成する工程と、  
を含む電極シートの製造方法。

２５．

２４．に記載の電極シートの製造方法において、  
前記基材の前記電極スラリーが塗工される面は粗化处理されている電極シートの製造方法。

２６．

１４．乃至２３．いずれか一つに記載の電極スラリーと、  
前記電極スラリーを封入する容器と、  
前記容器の内容積に対して前記電極スラリーの占める容積を除いた空隙部に充填された不活性ガスと、  
を含む電極スラリーの封入体。

２７．

正極層と、固体電解質層と、負極層とがこの順番に積層された全固体型リチウムイオン電池を製造するための製造方法であって、

１．乃至１０．いずれか一つに記載の固体電解質スラリーを前記正極層および前記負極層から選択される第一の電極層上に塗工する工程と、

前記第一の電極層に塗工された前記固体電解質スラリーを乾燥し、前記液体（Ｂ）を除去することにより前記第一の電極層上に前記固体電解質層を形成する工程と、

前記固体電解質層の前記第一の電極層と接する面とは反対側の面上に、前記第一の電極層の対極である第二の電極層を形成することにより、前記正極層と、前記固体電解質層と、前記負極層とがこの順番に積層された積層体を得る工程と、

を含む全固体型リチウムイオン電池の製造方法。

２８．

２７．に記載の全固体型リチウムイオン電池の製造方法において、  
前記積層体を加熱加圧することにより前記正極層と、前記固体電解質層と、前記負極層とを一体化する工程と、

をさらに含む全固体型リチウムイオン電池の製造方法。