

(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
2024年2月15日(15.02.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/033701 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2023/000461

(22) 国際出願日: 2023年8月7日(07.08.2023)

(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:
特願 2022-126867 2022年8月9日(09.08.2022) JP

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒221-0023 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・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: 藤本 美咲 (FUJIMOTO, Misaki); 〒243-0123 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: IBC 一番町弁理士法人, 外 (IBC et al.); 〒102-0082 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, 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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE LAYER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用固体電解質層およびその製造方法

[図2]

17



(57) Abstract: [Problem] To provide a means by which the occurrence of internal short circuits caused by dendrites comprising lithium metal may be suppressed in a lithium secondary battery with a solid electrolyte layer. [Solution] According to the present invention, a lithium secondary battery is configured using a solid electrolyte layer having first and second phases, the first phase comprising a plurality of particles of a first solid electrolyte and the second phase comprising a second solid electrolyte which covers the surface of the particles of the first solid electrolyte and which fills gaps between the particles of the first solid electrolyte.

(57) 要約: 【課題】固体電解質層を有するリチウム二次電池において、リチウム金属からなるデンドライトに起因する内部短絡の発生を抑制しうる手段を提供する。【解決手段】第1固体電解質の複数の粒子からなる第1相と、前記第1固体電解質の粒子の表面を被覆するとともに前記第1固体電解質の粒子同士の間隙に充填された第2固体電解質からなる第2相とを有する固体電解質層を用いて、リチウム二次電池を構成する。

[続葉有]

WO 2024/033701 A1

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, ME, 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)）

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用固体電解質層およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用固体電解質層およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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二次電池のような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、固体中でリチウム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という利点がある。

[0003] ここで、リチウム二次電池用固体電解質層を作製する際には、当該固体電解質層をその厚さ方向に加圧する加圧（プレス）処理が施されることが一般的である。従来、このような加圧成形処理を施された場合であっても高いイオン伝導度および高い剥離強度を両立することを目的として、ヤング率および平均粒子径の異なる２種の硫化物系固体電解質粒子を併用して全固体電池の固体電解質層とする技術が提案されている（特開２０２０－２７７０１号公報（米国特許出願公開第２０２０／００５２３２７号明細書））を参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討したところ、上記文献に記載された技術を適用したとしても、負極で発生するリチウム金属のデンドライトに起因する内部短絡を十分に抑制することはできないことが判明した。

[0005] そこで本発明は、固体電解質層を有するリチウム二次電池において、リチ

ウム金属からなるデンドライトに起因する内部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

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた。その結果、複数の第1固体電解質の粒子の周囲に、第2固体電解質の相を充填して海島構造とすることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明の一形態は、第1固体電解質の複数の粒子からなる第1相と、前記第1固体電解質の粒子の表面を被覆するとともに前記第1固体電解質の粒子同士の間隙に充填された第2固体電解質からなる第2相とを有する、リチウム二次電池用固体電解質層である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]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（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]図2は、図1に示す固体電解質層の拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の一形態は、第1固体電解質の複数の粒子からなる第1相と、前記第1固体電解質の粒子の表面を被覆するとともに前記第1固体電解質の粒子同士の間隙に充填された第2固体電解質からなる第2相とを有する、リチウム二次電池用固体電解質層である。本発明によれば、固体電解質層を有するリチウム二次電池において、リチウム金属からなるデンドライトに起因する内部短絡の発生を効果的に抑制することができる。

[0010] 以下では、まず、添付した図面を参照しながら、本形態に係るリチウム二次電池用固体電解質層を備えたリチウム二次電池の全体構造を説明する。その後、リチウム二次電池の構成要素について説明する際に、本形態に係る固体電解質層の特徴的な構成と、その製造方法についても説明する。なお、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。

[0011] 図1は、本形態に係る固体電解質層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。なお、図1は充電時の積層型二次電池の断面を示している。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。ここで、発電要素21は、負極と、固体電解質層17と、正極とを積層した構成を有している。負極は、負極集電体11'と、負極集電体11'の表面に析出したリチウム金属からなる負極活物質層13と、負極活物質層13と固体電解質層17との間に配置された銀ナノ粒子およびカーボンブラックを含む負極中間層14とが積層された構造を有する。正極は、正極集電体11''の表面に正極活物質層15が配置された構造を有する。そして、負極中間層14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。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。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。

[0012] 以下、本形態に係る固体電解質層が適用されるリチウム二次電池の主要な構成部材について説明する。

[0013] [集電体]

集電体（負極集電体、正極集電体）は、電極活物質層からの電子の移動を

媒介する機能を有する。集電体を構成する材料に特に制限はない。集電体の構成材料としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などの金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。集電体の厚さについても特に制限はないが、一例としては $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0014] [負極活物質層]

負極活物質層 13 は、負極活物質を含み、必要に応じて固体電解質、バインダ、導電助剤を含みうる。負極活物質の種類としては、特に制限されないが、炭素材料、金属酸化物および金属活物質が挙げられる。また、負極活物質として、リチウムを含有する活物質を用いてもよい。このような負極活物質は、リチウムを含有する活物質であれば特に限定されず、金属リチウムのほか、リチウム含有合金が挙げられる。リチウム含有合金としては、例えば、Li と、In、Al、Si、Sn、Mg、Au、Ag および Zn の少なくとも 1 種との合金が挙げられる。負極活物質は、金属リチウムもしくはリチウム含有合金、ケイ素系負極活物質またはスズ系負極活物質を含むことが好ましく、金属リチウムまたはリチウム含有合金を含むことが特に好ましい。なお、負極活物質が金属リチウムまたはリチウム含有合金を用いる場合、リチウム二次電池は、充電過程において負極集電体上に負極活物質としての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とが好ましい。この場合、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負極活物質層となることから、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）の厚さは特に制限されないが、通常は $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

[0015] [負極中間層]

リチウム二次電池は、図 1 に示す負極中間層 14 を備えることが好ましい

。負極中間層は負極活物質層と固体電解質層との間に介在する層であって、リチウム反応性材料を含有する。リチウム反応性材料としては、充電時にリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料や充電時にリチウムと合金化可能な金属が挙げられる。

[0016] リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料としては、特に制限されないが、炭素材料が好ましい。炭素材料の具体例としては、カーボンブラック（具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラック等）、カーボンナノチューブ（CNT）、グラファイト、ハードカーボン等が挙げられる。中でも、カーボンブラックが好ましく、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラックおよびサーマルランプブラックからなる群から選択させる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0017] リチウムと合金化可能な金属としては、例えば、In、Al、Si、Sn、Mg、Au、Ag、Znなどが挙げられる。中でも、In、Si、Sn、Agが好ましく、Agがより好ましい。

[0018] リチウム反応性材料は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用しても構わない。2種以上を併用する形態として、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料と、リチウムと合金化可能な金属とを併用することも好ましい実施形態である。これにより、負極中間層の十分な強度やリチウムイオン伝導性を確保することができる。より詳細には、In、Si、Sn、Agからなるナノ粒子と、カーボンブラックとを併用することが好ましく、Agからなるナノ粒子と、カーボンブラックとを併用することがより好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料と、リチウムと合金化可能な金属とを併用する場合のこれらの配合比（質量比）は、特に制限されないが、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料：リチウムと合金化可能な金属が好ましくは10：1～1：1であり、より好ましくは5：1～2：1である。

[0019] 負極中間層におけるリチウム反応性材料の含有量（2種以上の材料を併用

する場合はそれらの含有量の合計を指す、以下同様）は、特に制限されないが、50～100質量%の範囲内であることが好ましく、70～100質量%の範囲内であることがより好ましく、85～99質量%の範囲内であることがさらに好ましく、90～100質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0020] 負極中間層は、リチウム反応性材料のみで自立膜を作製可能であれば、リチウム反応性材料のみからなるものであってもよいが、必要に応じてバインダを含んでもよい。バインダの種類は、特に制限されず、本技術分野で公知のものを適宜採用することができる。一例としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）（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）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、スチレン・ブタジエンゴム（S B R）、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。

[0021] 負極中間層におけるバインダの含有量は、特に制限されないが、1～15質量%の範囲内であることが好ましく、5～10質量%の範囲内であることがより好ましい。バインダの含有量が1質量%以上であれば十分な強度を有する負極中間層を形成できる。バインダの含有量が15質量%以下であれば、充分なりチウムイオン伝導性を有する負極中間層を形成できる。

[0022] 負極中間層の厚さは、特に制限されないが、1～50 μm であることが好ましく、5～40 μm であることがより好ましく、10～30 μm であることがさらに好ましい。負極中間層の厚さが1 μm 以上であると、負極中間層が有する機能を十分に発揮できる。負極中間層の厚さが50 μm 以下であると、エネルギー密度の低下を抑制できる。

[0023] [固体電解質層]

固体電解質層は、負極と正極との間に介在し、固体電解質を含有し、必要に応じてバインダを含みうる。本形態に係る固体電解質層は、第1固体電解質の複数の粒子からなる第1相と、前記第1固体電解質の粒子の表面を被覆するとともに前記第1固体電解質の粒子同士の間隙に充填された第2固体電解質からなる第2相とを有するものである。ここで、第1固体電解質と第2

固体電解質とは、互いに異なる材料である。本形態に係る固体電解質層の一実施形態として、図1に示す固体電解質層17の拡大断面図を図2に示す。

[0024] 図2に示すように、固体電解質層17は、硫化物系の固体電解質である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の複数の粒子からなる第1相17aと、他の硫化物系の固体電解質である $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ からなる第2相17bとを有している。そして、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ からなる第2相17bは、第1相17aを構成する $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の複数の粒子の表面を被覆するとともに、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の複数の粒子の間隙に充填されている。このように、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の複数の粒子からなる第1相17aと、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ からなる第2相17bとは、一体となって海島構造を有する固体電解質層17を構成している。

[0025] 第1相を構成する第1固体電解質および第2相を構成する第2固体電解質としては特に制限はなく、従来公知の固体電解質が適宜用いられうる。固体電解質としては、例えば、硫化物系固体電解質や酸化物系固体電解質が挙げられる。

[0026] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数であり、 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかである）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数であり、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれかである）等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」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。

[0027] 硫化物固体電解質は、例えば、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 Li_4

P_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（例えば、 $Li_7P_3S_{11}$ ）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 LGP_s 等を用いてもよい。なかでも、 P 元素を含む硫化物固体電解質であることが好ましい。さらに、硫化物固体電解質は、ハロゲン（ F 、 Cl 、 Br 、 I ）を含有していてもよく、その一例としては Li_6PS_5X （ここで、 X は Cl 、 Br もしくは I であり、好ましくは Cl である）が挙げられる。

[0028] また、硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであってもよく、結晶化硫化物ガラスであってもよく、固相法により得られる結晶質材料であってもよい。なお、硫化物ガラスは、例えば原料組成物に対してメカニカルミリング（ボールミル等）を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。

[0029] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $NASICON$ 型構造を有する化合物等が挙げられる。 $NASICON$ 型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 2$ ）で表される化合物（ $LAGP$ ）、一般式 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 2$ ）で表される化合物（ $LATP$ ）等が挙げられる。また、酸化物固体電解質の他の例としては、 $LiLaTiO$ （例えば、 $Li_{0.34}La_{0.51}TiO_3$ ）、 $LiPON$ （例えば、 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$ ）、 $LiLaZrO$ （例えば、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ）等が挙げられる。

[0030] 好ましい一実施形態において、より優れたリチウムイオン伝導性を示するという観点からは、第1固体電解質および第2固体電解質のいずれも、硫化物系固体電解質であることが好ましい。また、後述する製造方法によって製造

することを考慮すると、第2固体電解質として硫化物系固体電解質を用いると簡便な手法によって固体電解質層が作製できるという利点がある。特に好ましい実施形態においては、第1固体電解質がLPS（例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）またはLGPSであり、第2固体電解質が $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ （例えば、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ）である。

[0031] 本形態に係る固体電解質層の充填率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上である。また、さらに好ましくは91%以上、92%以上、93%以上、94%以上、95%以上、96%以上などである。固体電解質層の充填率が大きいほど、層が緻密なものとなり、リチウム金属から生じるデンドライトに起因する内部短絡がより効果的に抑制されうる。なお、固体電解質層の充填率の値は、固体電解質層の見かけ体積に占める固体電解質層の構成材料の体積割合であり、100%から空隙率[%]を減算したものである。なお、これらの充填率および空隙率の値については、後述する実施例の欄に記載の手法により算出することができる。

[0032] また、上述したのと同じ理由から、第1固体電解質の粒子の表面は、第2固体電解質によってできるだけ被覆されていることが好ましい。ここで、第1固体電解質の粒子の表面積のうち、第2固体電解質によって被覆されている面積の割合として定義される被覆率の値は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは93%以上であり、いっそう好ましくは94%以上であり、特に好ましくは95%以上であり、最も好ましくは98%以上である。なお、この被覆率の値については、後述する実施例の欄に記載の手法により算出することができる。また、上述した被覆率を達成しやすいという観点から、第1相および第2相は、第1相を分散相（島）とし第2相を連続相（海）とする海島構造を形成していることが好ましい。

[0033] さらに、固体電解質層全体の密度を高めてデンドライトの発生に起因する内部短絡の発生を抑制するという観点から、第1固体電解質の密度は、第2固体電解質の密度よりも高いことが好ましい。なお、第1固体電解質と第2

固体電解質との間の密度の大小関係については、後述する実施例の欄に記載の走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた断面の観察画像について、三値化処理したときのコントラストの差に基づき、コントラストが明るい方の固体電解質の密度がより大きいと判定することができる。なお、第1固体電解質および第2固体電解質の密度の具体的な値について特に制限はない。

[0034] また、固体電解質層を構成する第1相および第2相のうち、第1固体電解質を含む第1相の含有割合がある程度大きいと、固体電解質層におけるリチウムイオンの伝導パスが分断されにくくなるため、好ましい。具体的には、固体電解質層における第1相（第1固体電解質）の体積含有率は、好ましくは50体積%以上であり、より好ましくは60体積%以上であり、さらに好ましくは70体積%以上であり、いっそう好ましくは72体積%以上であり、特に好ましくは73体積%以上であり、最も好ましくは78体積%以上である。一方、固体電解質層における第2相（第2固体電解質）の体積含有率は、好ましくは50体積%以下であり、より好ましくは40体積%以下であり、さらに好ましくは30体積%以下であり、いっそう好ましくは28体積%以下であり、特に好ましくは27体積%以下であり、最も好ましくは22体積%以下である。なお、これらの体積含有率の値については、後述する実施例の欄に記載の手法により算出することができる。

[0035] 固体電解質層を構成する固体電解質の常温（25℃）におけるリチウムイオン伝導度については特に制限はないが、第1固体電解質のリチウムイオン伝導度は、第2固体電解質のリチウムイオン伝導度よりも高いことが好ましい。特に、固体電解質層における第1相（第1固体電解質）の体積含有率が上述した50体積%以上などの範囲のときにリチウムイオン伝導度が上記の関係を満たすと、固体電解質層全体としてのリチウムイオン伝導度も向上することから好ましい。また、一般に固体電解質のリチウムイオン伝導度は溶媒に溶解すると大きく低下することから、後述する本発明の他の形態に係る製造方法によって固体電解質層を製造する際にも、リチウムイオン伝導度が上記の関係を満たすことが好ましい。具体的に、第1固体電解質のリチウム

イオン伝導度（25℃）は、0.01 mS/cm以上であることが好ましく、0.1 mS/cm以上であることがより好ましく、1.0 mS/cm以上であることがさらに好ましく、1.6 mS/cm以上であることが特に好ましい。なお、固体電解質のリチウム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。

[0036] 上述したように、固体電解質層はバインダ等の添加剤をさらに含有してもよいが、固体電解質層における固体電解質の含有量は、50～100質量%であることが好ましく、90～100質量%であることがより好ましく、95～100質量%であることが特に好ましく、98～100質量%であることが最も好ましい。

[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、通常は0.1～1000 μmであり、好ましくは100～400 μmであり、さらに好ましくは150～230 μmである。

[0038] 本発明の他の形態によれば、上述した固体電解質層を製造する方法もまた、提供される。すなわち、本発明の他の形態は、リチウム二次電池用固体電解質層の製造方法に関する。ここで、当該製造方法は、第1固体電解質の粒子が層状に集積した固体電解質層前駆体の空隙に、第2固体電解質を溶媒に溶解させた溶液を含浸させる含浸工程と、前記溶液を含浸させた前記固体電解質層前駆体から前記溶媒を除去する溶媒除去工程とを含む。また、前記溶媒に対する前記第2固体電解質の溶解度が、前記溶媒に対する前記第1固体電解質よりも高い点にも特徴がある。このような製造方法によれば、本発明の一形態に係る固体電解質層を簡便な手法により作製することができる。以下、この製造方法について、工程順に説明する。

[0039] （含浸工程）

含浸工程では、第1固体電解質の粒子が層状に集積した固体電解質層前駆体の空隙に、第2固体電解質を溶媒に溶解させた溶液を含浸させる。ここで、第1固体電解質および第2固体電解質の具体的な種類や好ましい関係などについては、上述した通りである。

[0040] 第1固体電解質の粒子が層状に集積した固体電解質層前駆体を得る方法については特に制限はないが、一例として、まず、第1固体電解質および必要に応じてバインダを適当な溶媒に添加して第1固体電解質を含むスラリーを調製する。次いで、このスラリーを適当な支持体の表面に塗工し、溶媒を乾燥させることによって、固体電解質層前駆体を得ることができる。この際、第1固体電解質の種類や粒子径、バインダの添加量などを調節することにより、得られる固体電解質層における充填率や第1固体電解質の体積含有率などを制御することができる。

[0041] 一方、含浸工程では、第2固体電解質を溶媒に溶解させた溶液を準備する。溶媒の具体的な種類については特に制限はなく、操作温度（例えば、25℃）における第2固体電解質に対する溶解度が、第1固体電解質に対する溶解度よりも高いものであればよく、第2固体電解質に対して高い溶解度を示す溶媒であることが好ましい。溶媒として具体的には、例えば、エタノール等の炭素数1～4の低級アルコールや、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。第2固体電解質を溶媒に溶解させた溶液の濃度についても特に制限はないが、より効果的に第2固体電解質を固体電解質層前駆体の空隙に導入するという観点からは、当該溶液の濃度は高いほど好ましい。一例として、当該溶液の濃度は、好ましくは5 g/L以上であり、より好ましくは10 g/L以上であり、さらに好ましくは15 g/L以上であり、特に好ましくは20 g/L以上である。

[0042] 含浸工程において、固体電解質層前駆体の空隙に上記溶液を含浸させる具体的な方法について特に制限はなく、上記溶液に固体電解質層前駆体を一定時間浸漬させてもよいし、固体電解質層前駆体に上記溶液の適量を滴下してもよい。なお、本発明者は、固体電解質と溶媒との組み合わせの種類によって、溶解度が大きく異なることを初めて見出した。第1固体電解質と第2固体電解質との溶解度がほぼ同じである場合や第1固体電解質の溶解度がより高い場合には、含浸工程において第2固体電解質の溶液を含浸させた際に第

1 固体電解質も溶媒に溶解してしまい、所望の固体電解質層を作製することができない。一方、溶媒に対する溶解度がより高い固体電解質を第2固体電解質として採用することで、上記の方法により固体電解質層を作製することができる。すなわち、本形態に係る固体電解質層の製造方法は、本発明者が上記の溶解度の差に関する知見を知得したことに基づき完成されたものである。

[0043] 上述した含浸工程の後には、上記溶液を含浸させた固体電解質層前駆体から溶媒を除去する溶媒除去工程を実施する。ここで、溶媒除去工程の前に、固体電解質層前駆体を減圧条件下に置くことで、固体電解質層前駆体の空隙に上記溶液を浸透させる浸透工程をさらに行ってもよい。この浸透工程を実施するための具体的な減圧条件や減圧する方法については特に制限はなく、例えば、含浸工程後の固体電解質層前駆体を真空乾燥炉中に置くことなどが挙げられる。また、溶媒除去工程を実施するための具体的な乾燥条件や乾燥する方法についても特に制限はなく、上述した固体電解質層前駆体を真空乾燥炉中に置く操作によれば、浸透工程と溶媒除去工程とを同時に実施することが可能である。真空乾燥炉を用いて浸透工程と溶媒除去工程とを同時に実施する際の条件の一例としては、室温（15～25℃）で0.5～2時間といった条件が挙げられる。

[0044] 固体電解質層前駆体の空隙に第2固体電解質を確実に導入するという観点からは、上述した含浸工程、浸透工程および溶媒除去工程の組み合わせを2回以上繰り返して行うことが好ましい。この繰り返し回数については特に制限はないが、好ましくは2～5回であり、より好ましくは2～4回であり、さらに好ましくは2～3回である。なお、これらの工程を繰り返す場合には、含浸工程において用いる第2固体電解質の溶液の濃度を徐々に濃くすることが好ましい。

[0045] また、上述した溶媒除去工程を実施した後（上記の工程を繰り返したときには最後の溶媒除去工程を実施した後）、固体電解質層前駆体を加熱する加熱工程をさらに行うことが好ましい。これにより、第1固体電解質の粒子同

士の粒界や第1固体電解質と第2固体電解質との粒界をなくすことができ、リチウムイオン伝導度をよりいっそう向上させることができるという利点がある。この際の加熱条件について特に制限はないが、一例としては、80～200℃（好ましくは100～180℃）で1～10時間（好ましくは3～7時間）の加熱条件が挙げられる。なお、この加熱工程についても、真空乾燥炉等を用いて減圧条件下で行うことが好ましい。

[0046] さらに、上述した溶媒除去工程を実施した後（上記の工程を繰り返したときには最後の溶媒除去工程を実施した後）、固体電解質層前駆体に対してプレス処理を施すプレス工程をさらに行うことが好ましい。これにより、固体電解質層の充填率を向上させることができ、より緻密な固体電解質層を作製することができる。その結果、リチウム金属のデンドライトに起因する内部短絡の発生もより確実に抑制することが可能となる。なお、プレス工程におけるプレス処理のプレス圧は特に制限されないが、緻密な固体電解質層を得るという観点から、好ましくは50MPa以上であり、より好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは150MPa以上であり、特に好ましくは200MPa以上である。プレス圧の上限値も特に制限されないが、通常は500MPa以下である。また、溶媒除去工程後に加熱工程を行う場合には、加熱工程の前にプレス工程を行ってもよいし、加熱工程の後にプレス工程を行ってもよいが、加熱工程の後にプレス工程を行うことが好ましい。

[0047] [正極活物質層]

正極活物質層は、正極活物質を必須に含み、必要に応じて固体電解質、バインダ、導電助剤を含みうる。

[0048] 正極活物質層に含まれる正極活物質の種類としては、特に制限されないが、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 等の層状岩塩型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有活物質等が挙げられ

る。また上記以外の酸化物活物質としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が挙げられる。中でも、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの（以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する）が正極活物質として好ましく用いられる。

[0049] また、硫黄系正極活物質が用いられるのも好ましい実施形態の1つである。硫黄系正極活物質としては、有機硫黄化合物または無機硫黄化合物の粒子または薄膜が挙げられ、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。

[0050] 正極活物質層における正極活物質の含有量は、50～100質量%であることが好ましく、55～95質量%であることがより好ましく、60～90質量%であることがさらに好ましい。

[0051] 正極活物質層の厚さは、目的とする全固体電池の構成によっても異なるが、通常0.1～1000 μm であり、好ましくは10～40 μm である。

[0052] なお、以下の実施形態も本発明の範囲に含まれる：請求項2の特徴を有する請求項1に記載の固体電解質層；請求項3の特徴を有する請求項1または2に記載の固体電解質層；請求項4の特徴を有する請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質層；請求項5の特徴を有する請求項1～4のいずれかに記載の固体電解質層；請求項6の特徴を有する請求項1～5のいずれかに記載の固体電解質層；請求項7の特徴を有する請求項6に記載の固体電解質層；請求項8の特徴を有する請求項6に記載の固体電解質層；請求項10の特徴を有する請求項9に記載の製造方法；請求項11の特徴を有する請求項9または10に記載の製造方法；請求項12の特徴を有する請求項9～11のいずれかに記載の製造方法；請求項13の特徴を有する請求項12に記載の製造方法。

実施例

[0053] <固体電解質層の作製例>

[比較例1]

露点 -6.8°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、硫化物系の第1固体電解質である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ （Ampcera社製、リチウムイオン伝導度 1.60 mS/cm ）100質量部に対してSBR系バインダを3質量部加え、メシチレンを溶媒として加えて第1固体電解質スラリーを調製した。次いで、上記で調製した第1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後、乾燥し、支持体を剥離して、自立膜としての固体電解質塗工膜を作製した。その後、得られた固体電解質塗工膜を $\phi 10\text{ mm}$ に打ち抜き、本比較例の固体電解質層（厚さ $254\text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。なお、得られた固体電解質層の厚さ方向の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した画像に対して固体電解質部分と空隙部分との二値化処理を施し、画像全体に占める固体電解質部分の割合から充填率を算出し、空隙部分の割合から空隙率を算出した。その結果、充填率および空隙率はそれぞれ70%および30%であった。

[0054] [比較例2]

上述した比較例1で作製した固体電解質塗工膜（ $\phi 10\text{ mm}$ に打ち抜いたもの）を、内径 $\phi 10\text{ mm}$ の圧粉治具を用いて 50 MPa のプレス圧でプレスして、本比較例の固体電解質層（厚さ $166\text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率および空隙率はそれぞれ73%および27%であった。

[0055] [比較例3]

上述した比較例1で作製した固体電解質塗工膜（ $\phi 10\text{ mm}$ に打ち抜いたもの）を、内径 $\phi 10\text{ mm}$ の圧粉治具を用いて 100 MPa のプレス圧でプレスして、本比較例の固体電解質層（厚さ $152\text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率および空隙率はそれぞれ72%および28%であった。

[0056] [比較例4]

第1固体電解質に代えて、第1固体電解質である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と、硫化物系の第2固体電解質である $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ （Ampcera社製、リチウム

イオン伝導度 0.89 mS/cm) との混合物 (混合質量比 = $98 : 2$ ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} : \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)) を用いたこと以外は、上述した比較例 3 と同じ手法により、本比較例の固体電解質層 (厚さ $154 \mu\text{m}$) を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率および空隙率はそれぞれ 74% および 26% であった。

[0057] [比較例 5]

上述した比較例 1 で作製した固体電解質塗工膜 ($\phi 10 \text{ mm}$ に打ち抜いたもの) を、内径 $\phi 10 \text{ mm}$ の圧粉治具を用いて 200 MPa のプレス圧でプレスして、本比較例の固体電解質層 (厚さ $144 \mu\text{m}$) を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率および空隙率はそれぞれ 78% および 22% であった。

[0058] [実施例 1]

露点 -68°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、硫化物系の第 2 固体電解質である $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (Ampcera 社製、リチウムイオン伝導度 0.89 mS/cm) を超脱水エタノール (富士フイルム和光純薬株式会社製) に溶解して、 20 g/L の濃度の溶液を調製した。なお、エタノールに溶解した後に乾燥させた第 2 固体電解質 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) のリチウムイオン伝導度を別途測定したところ、 0.05 mS/cm であった。次いで、この溶液の適量を、上述した比較例 1 で作製した固体電解質塗工膜 ($\phi 10 \text{ mm}$ に打ち抜いたもの) に滴下し、真空乾燥炉中、室温にて 1 時間乾燥させて溶媒を除去する工程を 3 回繰り返した。その後、真空乾燥炉中、 150°C にて 6 時間加熱処理を施すことにより、第 1 固体電解質の粒子の間隙に第 2 固体電解質が含浸した自立膜を作製し、これを本実施例の固体電解質層 (厚さ $225 \mu\text{m}$) を得た。なお、溶液との接触や加熱処理により、本実施例の固体電解質層の厚さは比較例 1 よりも減少した。

[0059] また、得られた固体電解質層の厚さ方向の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した画像 (観察倍率 5000 倍) に対して固体電解質部分と空隙部分との二値化処理を施し、画像全体に占める固体電解質部分の割

合から充填率を算出し、空隙部分の割合から空隙率を算出した。また、同じ観察画像に対して第1固体電解質部分とそれ以外の部分との二値化処理を施し、第1固体電解質の輪郭点を抽出して第1固体電解質の輪郭の長さを算出した。一方、空隙部分とそれ以外の部分との二値化処理を施し、空隙部分の輪郭点を抽出し、第1固体電解質の輪郭と空隙部分の輪郭との境界部の距離が70nm以下である第1固体電解質の輪郭の長さを算出し、上記で算出した第1固体電解質の輪郭の長さに対する、上記距離が70nm以下である第1固体電解質の輪郭の長さの割合を1から減算して被覆率を算出した。その結果、充填率および空隙率はそれぞれ90%および10%であり、被覆率は90%であった。また、三値化処理を施した画像から、固体電解質層における第1固体電解質および第2固体電解質の体積含有率を算出したところ、それぞれ70体積%および20体積%であった。さらに、第1固体電解質部分のコントラストが第2固体電解質部分と比較して明るかったことから、第1固体電解質の密度は第2固体電解質の密度よりも大きいものであった（この点については以下の実施例も同様）。

[0060] [実施例2]

上述した実施例1で作製した自立膜（ ϕ 10mmに打ち抜いたもの）を、内径 ϕ 10mmの圧粉治具を用いて50MPaのプレス圧でプレスして、本実施例の固体電解質層（厚さ179 μ m）を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率、空隙率および被覆率は、それぞれ91%、9%および93%であった。また、固体電解質層における第1固体電解質および第2固体電解質の体積含有率は、それぞれ73体積%および18体積%であった。

[0061] [実施例3]

上述した実施例1で作製した自立膜（ ϕ 10mmに打ち抜いたもの）を、内径 ϕ 10mmの圧粉治具を用いて100MPaのプレス圧でプレスして、本実施例の固体電解質層（厚さ161 μ m）を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率、空隙率および被覆率は、それぞれ95%、5%および94%であった。また、固体電解質層における第1固体電解質および第2固体電

解質の体積含有率は、それぞれ72体積%および23体積%であった。

[0062] [実施例4]

第2固体電解質として、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ に代えて、 Li_2S と P_2S_5 との等質量混合物を用い、超脱水エタノールに代えてテトラヒドロフラン（THF）を用いたこと以外は、上述した実施例3と同じ手法により、本実施例の固体電解質層（厚さ150 μm ）を得た。なお、THFに溶解した第2固体電解質（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ）のリチウムイオン伝導度は0.01 mS/cm であった。また、得られた固体電解質層の充填率、空隙率および被覆率は、それぞれ94%、6%および95%であった。また、固体電解質層における第1固体電解質および第2固体電解質の体積含有率は、それぞれ72体積%および22体積%であった。

[0063] [実施例5]

上述した実施例1で作製した自立膜（ $\phi 10\text{mm}$ に打ち抜いたもの）を、内径 $\phi 10\text{mm}$ の圧粉治具を用いて200MPaのプレス圧でプレスして、本実施例の固体電解質層（厚さ159 μm ）を得た。なお、得られた固体電解質層の充填率、空隙率および被覆率は、それぞれ96%、4%および98%であった。また、固体電解質層における第1固体電解質および第2固体電解質の体積含有率は、それぞれ78体積%および18体積%であった。

[0064] <試験用セルの作製例>

上述した各比較例および各実施例において作製した固体電解質層を用いて、以下の手法により試験用セルをそれぞれ作製した。なお、以下の操作についても、露点 -68°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

[0065] まず、5mm径のジルコニアボール40g、硫黄0.100g、固体電解質である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 0.080g、および導電助剤であるカーボン0.020gを、容量45mLのジルコニア製容器に入れ、遊星ボールミルにより370rpmで6時間処理することにより、硫黄正極合剤の粉末を得た。

[0066] 続いて、マコール製の円筒チューブ治具（管内径10mm、外径23mm

、高さ20mm)の片側にステンレス製円筒凸型パンチ(10mm径、負極集電体を兼ねる)を挿し入れ、円筒チューブ治具の上側から、上記で作製した固体電解質膜および硫黄正極合剤をこの順に入れた。その後、もう1つのステンレス製円筒凸型パンチを挿し入れて挟み込み、油圧プレスを用いて300MPaの圧力で3分間プレスした。次いで、下側の円筒凸型パンチを抜き取り、負極として直径8mmに打ち抜いたリチウム箔(ニラコ社製、厚さ0.20mm)および直径9mmに打ち抜いたインジウム箔(ニラコ社製、厚さ0.30mm)を重ねて、インジウム箔が固体電解質層の側に位置するように円筒チューブ治具の下側から入れた。その後、再び円筒凸型パンチ(負極集電体)を挿し入れ、75MPaの圧力で3分間プレスした。以上のようにして、負極集電体(パンチ)、リチウム-インジウム負極、固体電解質層、正極活物質層、正極集電体(パンチ)がこの順に積層された試験用セル(全固体リチウム二次電池)を作製した。

[0067] <試験用セルの評価例>

25℃に設定した定温恒温槽中で、充放電試験装置(北斗電工社製、HJ-SD8)を用いて、以下の手法により、上記で作製した試験用セル(全固体リチウム二次電池)の充放電特性評価を行った。

[0068] まず、恒温槽内に試験用セルを設置し、セル温度が一定になった後、セルコンディショニングとして、0.2mA/cm²の電流密度でセル電圧0.5Vまで定電流放電を行い、それに続いて同じ電流密度で2.5Vまで定電流定電圧充電をカットオフ電流0.01mA/cm²に設定して行った。このコンディショニング充放電サイクルを3回繰り返した後、0.02mA/cm²の電流密度で、0.5~2.5Vの電圧範囲でCC充放電サイクル試験を30サイクル行った。ここで、各試験用セル10個ずつに対して同じ充放電サイクル試験を行い、30サイクルまで充放電サイクルを行うことができた試験用セルの個数の百分率を生存率[%]として算出した。結果を下記の表1に示す。なお、30サイクルの途中で充放電ができなくなった試験用セルを解体して内部を観察したところ、負極のリチウム金属から発生したデンドラ

イトが固体電解質層を貫通することによって内部短絡が発生していることが確認された。

[0069] [表1]

	第1固体電解質	バインダ	第2固体電解質	溶媒	濃度 [g/L]	プレス圧 [MPa]	充填率 [%]	被覆率 [%]	体積含有率 [%]		電解質層 厚さ [μm]	30サイクル 生存率 [%]
									第1	第2		
比較例1	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	—	—	—	—	70	—	70	—	254	0
比較例2	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	—	—	—	50	73	—	73	—	166	0
比較例3	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	—	—	—	100	73	—	72	—	152	0
比較例4	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	—	—	—	100	74	—	74	—	154	0
比較例5	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	—	—	—	200	78	—	78	—	144	0
実施例1	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	Li ₆ PS ₃ Cl	1g/〜4	20	—	90	90	70	20	225	40
実施例2	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	Li ₆ PS ₃ Cl	1g/〜4	20	50	91	93	73	18	179	50
実施例3	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	Li ₆ PS ₃ Cl	1g/〜4	20	100	95	94	72	23	161	60
実施例4	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	Li ₆ S:P ₂ S ₉ (50:50)	THF	20	100	94	95	72	22	150	60
実施例5	Li ₇ P ₃ S ₁₁	SBR系	Li ₆ PS ₃ Cl	1g/〜4	20	200	96	98	76	18	159	70

[0070] 表1に示す結果から、本発明によると、固体電解質層を有するリチウム二

次電池において、リチウム金属からなるデンドライトに起因する内部短絡の発生を効果的に抑制することができることがわかる。

[0071] さらに、固体電解質層の作製時にプレス工程を行うことで、また、その際のプレス圧をより大きくすることで、試験用セル（全固体リチウム二次電池）のサイクル耐久性が向上することもわかる。これは、プレス圧が大きいほど固体電解質層がより緻密なものとなり、デンドライトが固体電解質層を貫通することによる内部短絡がより効果的に抑制されたことによるものと考えられる。

[0072] 本出願は、2022年8月9日に出願された日本国特許出願第2022-126867号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

符号の説明

[0073] 10a 積層型二次電池、
11' 負極集電体、
11'' 正極集電体、
13 負極活物質層、
14 負極中間層、
15 正極活物質層、
17 固体電解質層、
17a 固体電解質層の第1相 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)、
17b 固体電解質層の第2相 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)、
19 単電池層、
21 発電要素、
25 負極集電板、
27 正極集電板、
29 ラミネートフィルム。

請求の範囲

- [請求項1] 第1固体電解質の複数の粒子からなる第1相と、
前記第1固体電解質の粒子の表面を被覆するとともに前記第1固体電解質の粒子同士の間隙に充填された第2固体電解質からなる第2相と、
を有する、リチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項2] 前記第1固体電解質および前記第2固体電解質が、いずれも硫化物固体電解質である、請求項1に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項3] 充填率が90%以上である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項4] 前記第2固体電解質による前記第1固体電解質の粒子の被覆率が90%以上である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項5] 前記第1固体電解質の密度が、前記第2固体電解質の密度よりも大きい、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項6] 前記第1相の含有率が50体積%以上である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項7] 前記第1相の含有率が70体積%以上である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項8] 前記第1固体電解質のリチウムイオン伝導度が、前記第2固体電解質のリチウムイオン伝導度よりも高い、請求項6に記載のリチウム二次電池用固体電解質層。
- [請求項9] 第1固体電解質の粒子が層状に集積した固体電解質層前駆体の空隙に、第2固体電解質を溶媒に溶解させた溶液を含浸させる含浸工程と、
前記溶液を含浸させた前記固体電解質層前駆体から前記溶媒を除去する溶媒除去工程と、

を含み、

前記溶媒に対する前記第2固体電解質の溶解度が、前記溶媒に対する前記第1固体電解質の溶解度よりも高い、リチウム二次電池用固体電解質層の製造方法。

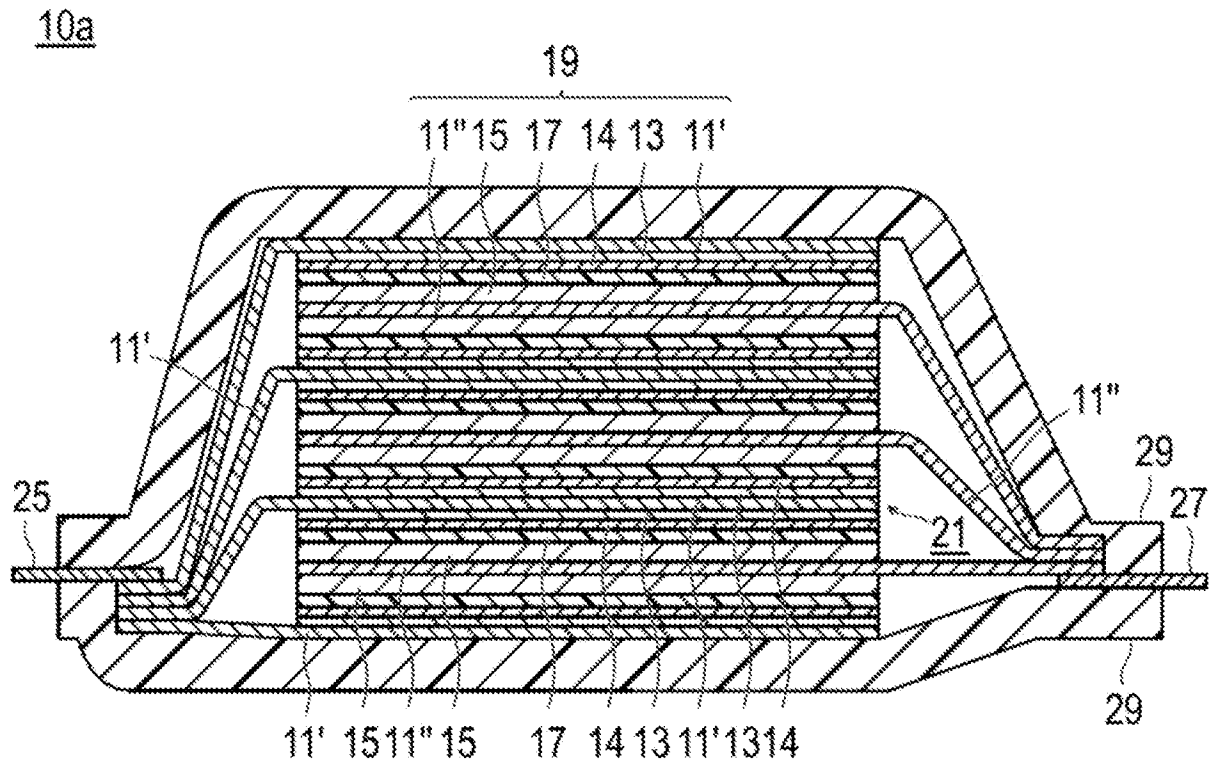
[請求項10] 前記溶媒除去工程の後に、前記固体電解質層前駆体を加熱する加熱工程をさらに含む、請求項9に記載のリチウム二次電池用固体電解質層の製造方法。

[請求項11] 前記溶媒除去工程の後に、前記固体電解質層前駆体に対してプレス処理を施すプレス工程をさらに含む、請求項9または10に記載のリチウム二次電池用固体電解質層の製造方法。

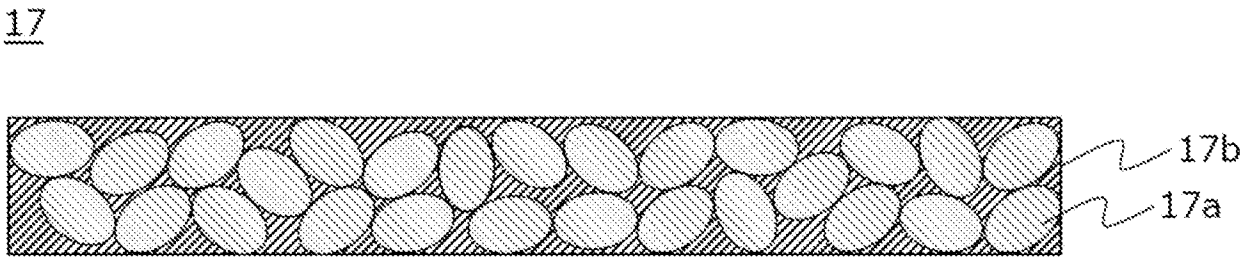
[請求項12] 前記含浸工程の後、前記溶媒除去工程の前に、前記固体電解質層前駆体を減圧条件下に置くことで前記溶液を浸透させる浸透工程をさらに含む、請求項9または10に記載のリチウム二次電池用固体電解質層の製造方法。

[請求項13] 前記含浸工程、前記浸透工程および前記溶媒除去工程の組み合わせを2回以上繰り返して行う、請求項12に記載のリチウム二次電池用固体電解質層の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2023/000461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i

FI: H01M10/0562; H01M10/052; 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; 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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2017-91665 A (SEIKO EPSON CORP) 25 May 2017 (2017-05-25)	1-13
A	JP 2019-121456 A (TOYOTA MOTOR CORP) 22 July 2019 (2019-07-22)	1-13
A	JP 2020-102310 A (TOYOTA MOTOR CORP) 02 July 2020 (2020-07-02)	1-13
A	JP 2020-35676 A (TOYOTA MOTOR CORP) 05 March 2020 (2020-03-05)	1-13



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

“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

“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

15 November 2023

Date of mailing of the international search report

28 November 2023

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/IB2023/000461

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-91665	A	25 May 2017	(Family: none)	
JP	2019-121456	A	22 July 2019	(Family: none)	
JP	2020-102310	A	02 July 2020	US 2020/0203696 A1	
				CN 111354971 A	
JP	2020-35676	A	05 March 2020	(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 10/052(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; 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; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用了電子データベース（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								
A	JP 2017-91665 A（セイコーエプソン株式会社）25.05.2017（2017 - 05 - 25）	1-13								
A	JP 2019-121456 A（トヨタ自動車株式会社）22.07.2019（2019 - 07 - 22）	1-13								
A	JP 2020-102310 A（トヨタ自動車株式会社）02.07.2020（2020 - 07 - 02）	1-13								
A	JP 2020-35676 A（トヨタ自動車株式会社）05.03.2020（2020 - 03 - 05）	1-13								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 15.11.2023	国際調査報告の発送日 28.11.2023									
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） 井上 能宏 4X 3122 電話番号 03-3581-1101 内線 3727									

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/IB2023/000461

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-91665	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2019-121456	A	22.07.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-102310	A	02.07.2020	US 2020/0203696 A1	
				CN 111354971 A	
JP	2020-35676	A	05.03.2020	(ファミリーなし)	