

(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1月18日(18.01.2024)



(10) 国際公開番号

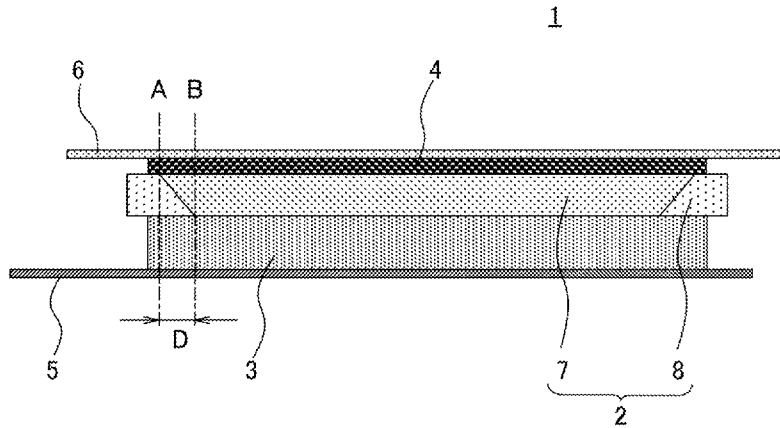
WO 2024/013560 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2023/000405
- (22) 国際出願日: 2023年7月6日(06.07.2023)
- (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 2022-112193 2022年7月13日(13.07.2022) JP
- (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: 田口 博基 (TAGUCHI, Hiromoto); 〒2430123 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). 大谷 和史(OTANI, Kazufumi); 〒2430123 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: 弁理士法人後藤特許事務所, 外(GOTOH & PARTNERS et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目3番1号 尚友会館 Tokyo (JP).

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides an all-solid-state battery including: a porous sheet with an electrolyte region; and a negative electrode structure layer and a positive electrode layer stacked to be in contact with the porous sheet. The outlines of the positive electrode layer and the negative electrode structure layer are aligned. The electrolyte region broadens proceeding from the positive electrode layer side toward the negative electrode structure layer side. At the interface between the negative electrode structure layer and the electrolyte region, the edges of the electrolyte region are located farther inward than the edges of the negative electrode structure layer.

(57) 要約: 全固体電池は、電解質領域を有する多孔質シートと、多孔質シートに接するように積層された正極層及び負極構造層とを有する。正極層の外形と負極構造層の外形とは揃っている。電解質領域は、正極層側から負極構造層側に向かって広がっている。負極構造層と電解質領域との界面において、電解質領域の端部は、負極構造層の端部よりも内側に位置している。

(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, 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：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 全固体電池は、電解質層を含めて固体の材料により構成される二次電池である。全固体電池では、固体電解質層を挟むように、正極と負極とが設けられる。全固体電池では、一般に、正極と負極との間でリチウムイオンが移動することにより、充放電が行われる。このような全固体電池として、固体電解質が多孔質シートに担持された構成を有するものが知られている。多孔質シートに固体電解質を担持させることにより、薄くても自立した電解質層を得ることができる。

[0003] 上記に関連する技術が、例えば、特許文献1（JP2021-53354 2号A）に記載されている。特許文献1には、第1保護層、フィルム状の第1固体電解質材料、多孔性基材、フィルム状の第2固体電解質材料、第2保護層を順次に積層して積層構造体を用意する段階と、この積層構造体を加圧して第1固体電解質材料及び第2固体電解質材料を多孔性基材の内部に押し込み、多孔性基材の気孔を固体電解質材料で充填させる段階と、第1保護層及び第2保護層を除去する段階と、を含み、加圧はロールプレス方法で行われる、全固体電池用固体電解質膜の製造方法が記載されている。この固体電解質膜は、不織布などの多孔質の高分子材料と固体電解質材料とが複合化しているため、優れた強度を有しながらも70 μ m以下の薄膜型で製造することができ、電池のエネルギー密度の向上に有利である。

発明の概要

[0004] ところで、全固体電池では、充電時に負極の端部においてリチウムが過剰に析出してしまうことがある。

[0005] 負極端部におけるリチウムの過剰な析出を防ぐために、負極の面積を正極

に比べて大きくすることが考えられる。しかしながら、全固体電池は、通常、所望の電池機能を発現させるために、製造時に強い力で加圧される。加圧は、例えばロールプレスにより行われる。負極の面積が正極に比べて大きいと、加圧時に負極側の端部に荷重が集中し、負極側の構造に割れや欠けが生じる場合がある。従って、加圧時の割れや欠けを防いだ上で、負極端部におけるリチウムの過剰な析出を防ぐことは、難しかった。

[0006] そこで、本発明の目的は、負極側の構造の割れや欠けを防ぐことができ、かつ、負極端部におけるリチウムの過剰な析出を防ぐことのできる全固体電池を提供することにある。

[0007] 一態様において、本発明に係る全固体電池は、固体電解質が担持された電解質領域を有する多孔質シートと、多孔質シートの一方の面上に、多孔質シートに接するように積層された正極層と、多孔質シートの他方の面上に、多孔質シートに接するように積層された負極構造層とを有している。正極層の外形と負極構造層の外形とは、積層方向に沿って見た場合に揃っている。電解質領域は、正極層側から負極構造層側に向かって、外形が拡大するように広がっている。負極構造層と電解質領域との界面における電解質領域の端部Aは、積層方向に沿って見た場合に、負極構造層の端部よりも内側に位置している。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、第1の実施形態に係る全固体電池を示す概略断面図である。

[図2]図2は、参考例に係る全固体電池を示す模式図である。

[図3]図3は、第2の実施形態に係る全固体電池を示す概略断面図である。

[図4]図4は、第3の実施形態に係る全固体電池を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、図面を参照しつつ、本発明の実施形態について説明する。

[0010] 第1の実施形態

図1は、第1の実施形態に係る全固体電池1を示す概略断面図である。この全固体電池1は、正極と負極との間でリチウムイオンが移動することによ

り充放電が行われる二次電池である。

- [0011] 図1に示されるように、全固体電池1は、多孔質シート2と、正極層3と、負極構造層4と、正極集電体5と、負極集電体6とを有している。これらは、正極集電体5、正極層3、多孔質シート2、負極構造層4、及び負極集電体6の順に積層されている。
- [0012] 多孔質シート2には、固体電解質が担持された電解質領域7が設けられている。固体電解質を多孔質シート2に担持させることにより、電解質層を、薄くても自立した膜として取り扱うことができる。なお、電解質領域7は、多孔質シート2の中央部に設けられている。多孔質シート2の外周部は、固体電解質が担持されていない領域（非担持領域8）になっている。
- [0013] 正極層3は、多孔質シート2の一方の面上に、多孔質シート2に接して設けられている。負極構造層4は、多孔質シート2の他方の面上に、多孔質シート2に接して設けられている。正極層3及び負極構造層4は、積層方向において電解質領域7を挟むように配置されている。
- [0014] 正極層3は、電極として機能する層であり、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にリチウムを吸蔵するように構成されている。
- [0015] 一方、負極構造層4は、多孔質シート2の負極側に、多孔質シート2に接して設けられた層として定義される。負極構造層4は、充放電時に電池反応が進行する場となる電極（負極）そのものであってもよいが、負極そのものではなくてもよい。
- [0016] 例えば、全固体電池においては、負極層が、電解質層上に直接形成される場合がある。このような構成を有する全固体電池の場合、負極層そのものが、本実施形態における負極構造層4に相当する。
- [0017] 一方で、全固体電池の中には、電解質層の負極側に直接形成される構造が、「負極保護層」である場合もある。負極保護層は、例えば「全析出型」の電池において採用される構造である。「全析出型」の全固体電池とは、完全放電状態では負極側に負極活物質としてのリチウムが存在せず、充電により正極側から負極側にリチウムイオンが移動し、負極集電体上に金属リチウム

が析出するように構成された電池である。このような電池において、充電時に析出する金属リチウムが電解質層に接触すると、電解質層が損傷する場合がある。そこで、損傷防止のため、電解質層に接するように、負極保護層が設けられる場合がある。このような全固体電池においては、負極保護層自体は電極として機能しない場合もあるが、電解質層上に直接形成される層は負極保護層であるので、負極保護層が本実施形態における負極構造層 4 に相当する。

[0018] 正極集電体 5 及び負極集電体 6 は、それぞれ、正極層 3 及び負極構造層 4 の外側に設けられている。正極集電体 5 及び負極集電体 6 は、全固体電池 1 を外部に電氣的に接続するために設けられている。

[0019] ここで、本実施形態においては、積層方向に沿って見た場合における負極構造層 4 の外形（輪郭）が、正極層 3 のそれに揃っている。すなわち、正極層 3 と負極構造層 4 とは、積層方向に沿って見た場合に同一の形状を有しており、その外周端同士が一致するように配置されている。

[0020] 加えて、本実施形態においては、電解質領域 7 が、正極層 3 側から負極構造層 4 側に向かって外形が拡大するように、広がっている。具体的には、電解質領域 7 は、正極層 3 側から負極構造層 4 側に向かって、端面がテーパ状になるように広がっている。

[0021] 更に、本実施形態においては、負極構造層 4 と電解質領域 7 との界面における電解質領域 7 の端部 A が、積層方向に沿って見た場合に、負極構造層 4 の端部よりも内側に位置している。

[0022] 上述のような構成を採用することにより、負極構造層 4 の割れや欠けを防ぐことができるとともに、端部におけるリチウムの過剰な析出を防ぐことができる。以下に、この点について、参考例を参照しつつ説明する。

[0023] 図 2 は、参考例に係る全固体電池を示す模式図であり、ロールプレス時の様子を示す図である。一般的な全固体電池では、端部におけるリチウムの過剰な析出を防ぐために、積層方向に沿って見た場合に、正極の外形よりも、負極の外形を大きくすることが多い。その結果、図 2 に示す全固体電池のよ

うに、電解質領域7の負極側に設けられた構造（すなわち負極構造層4）の端部が、正極層3の端部よりも側方に突き出るような構成になる。ここで、多孔質シート2は通常柔軟性を有している。従って、負極構造層4の端部においては、ロールプレス時の荷重が負極構造層4に集中的に加わることとなり、割れや欠けが発生しやすい。

[0024] これに対して、本実施形態では、上述のように、正極層3の外形と負極構造層4の外形が揃っている。従って、ロールプレス時に負極構造層4の端部に荷重が集中し難くなり、負極構造層4の割れや欠けが防止できる。

[0025] その一方で、負極構造層4の外形が正極層3の外形に揃っていると、負極の端部と正極の端部の位置が揃うことになり、充電時に負極の端部にリチウムが析出しやすくなる。

[0026] しかしながら、本実施形態では、電解質領域7が、正極層3側から負極構造層4側に向かって、外形が拡大するように広がっている。よって、端部においては、充電時に正極側から負極側に向かうリチウムイオンの伝導量が分散し、リチウムの集中的な析出が防止される。

[0027] また、本実施形態では、負極構造層4と電解質領域7との界面において、電解質領域7の端部Aが、負極構造層4の端部よりも内側に位置している。従って、この観点からも、負極の端部にリチウムが析出し難くなる。

[0028] なお、本実施形態では、既述の通り、正極層3の外形と負極構造層4の外形とが、積層方向に沿って見た場合に「揃っている」。ここで、本発明でいう「揃っている」とは、外形同士が「実質的」に揃っていることをいう。すなわち、製造時に負極構造層4に割れや欠けが発生しない程度に、外形同士が揃っていればよい。具体的には、正極層3の面積を100%とした場合に、負極構造層4の面積が90～100%であり、かつ、正極層3の面積の85%以上の領域が負極構造層4に重なっていれば、外形同士が実質的に揃っているといえる。好ましくは、正極層3の面積を100%とした場合に、負極構造層4の面積は95～100%であり、かつ、正極層3の面積の90%以上の領域が負極構造層4に重なっている。より好ましくは、正極層3の面

積を100%とした場合に、負極構造層4の面積は98~100%であり、かつ、正極層3の面積の95%以上の領域が負極構造層4に重なっている。さらに好ましくは、正極層3の面積の100%の領域が負極構造層4に重なっている。

[0029] また、好ましい態様においては、図1に示されるように、正極層3と電解質領域7の界面における電解質領域7の端部を端部Bとした場合に、積層方向に沿って見た場合における端部Aと端部Bとの間の距離Dは、電解質領域7における多孔質シート2の厚さtの3倍以上である。このような構成によれば、負極側においてリチウムイオンを受け入れる部分の面積が十分に大きくなるから、負極端部におけるリチウムの析出量が十分に減少する。そのため、負極端部におけるリチウムの集中的な析出を防ぐことができ、短絡をより確実に防止できる。

[0030] また、本実施形態では、図1に示すように、多孔質シート2、正極層3、負極構造層4、負極集電体6、および正極集電体5からなる積層構造単位（以下、ユニットという）が単一の場合について説明した。しかし、全固体電池1におけるユニット数は、複数であってもよい。例えば、全固体電池1は、積層された複数のユニットを有し、複数のユニットが電氣的に接続された構成を有する組電池として提供されてもよい。

[0031] 続いて、本実施形態に係る全固体電池1を構成する各部分の材質等について説明する。

[0032] （多孔質シート）

多孔質シート2を構成する材料は、固体電解質を担持することができるようなものであればよく、特に限定されない。例えば、連通孔を有する多孔質材料であれば、固体電解質を担持することができる。連通孔を有する多孔質材料としては、例えば、不織布、多孔質セパレータ、及びリソグラフィ加工により連通孔を形成したシート等が挙げられる。不織布としては、例えば、ポリエステル不織布、ポリエチレン不織布、およびセルロース繊維製の不織布等を用いることができる。

- [0033] なお、多孔質シート2の厚みは特に限定されるものではない。例えば、多孔質シート2の厚みは、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 60\mu\text{m}$ である。
- [0034] 多孔質シート2に固体電解質を担持させる方法も、特に限定されない。例えば、固体電解質を含むスラリーを調製し、調製したスラリーを多孔質シート2に塗布し、乾燥させることにより、固体電解質を担持させることができる。
- [0035] テーパ状の端面を有する電解質領域7の作製方法も、特に限定されない。例えば、多孔質シート2上でノズルを移動させつつ、ノズルからスラリーを多孔質シート2に供給する。この際、電解質領域7の端部になる予定の領域において、スラリーの供給量を変化させながらノズルを移動させることにより、テーパ状の端面を有する電解質領域7を得ることができる。
- [0036] なお、多孔質シート2の電解質領域7における固体電解質の含有量は、特に限定されないが、例えば25質量%以上99質量%以下である。固体電解質の含有量が25質量%以上であれば、電解質領域7が二次電池の電解質層として十分に機能する。一方、固体電解質の含有量が99質量%以下であれば、多孔質シート2の柔軟性が十分に維持され、ロールプレス時等において多孔質シート2が損傷し難くなる。
- [0037] 電解質領域7に担持される固体電解質は、固体であり電解質として機能するものであればよい。例えば、固体電解質として、硫化物固体電解質及び酸化物固体電解質などを用いることができる。好ましくは、固体電解質は、硫化物固体電解質である。硫化物固体電解質としては、例えばLPS系（例えばアルジロナイト ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)）、およびLGPS系（例えば $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ）の材料が挙げられる。
- [0038] (正極層)
- 正極層3は、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材料により形成されていればよい。正極層3は、例えば、樹脂バインダーと、樹脂バインダー中に分散した正極活物質とを含む

材料により形成される。正極活物質としては、例えば、リチウム金属複合酸化物などを用いることができる。リチウム金属複合酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、及び $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 等の層状岩塩型化合物、 LiMn_2O_4 、及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型化合物、 LiFePO_4 、及び LiMnPO_4 等のオリビン型化合物、あるいは、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、及び $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有化合物等が挙げられる。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ なども用いることができる。

[0039] 正極層3の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば10～500 μm 、好ましくは50～200 μm である。

[0040] (負極構造層)

負極構造層4は、既述の通り、負極層である場合もあれば、負極保護層などである場合もあり得る。負極構造層4の厚みは、例えば1～100 μm 、好ましくは5～80 μm である。

[0041] 負極層は、充電時にリチウムを吸蔵し（あるいはリチウムを析出させ）、放電時にリチウムイオンを放出することができるように構成された層であればよい。例えば、負極層は、樹脂バインダーと、樹脂バインダーに分散させた負極活物質とを含む材料により、形成することができる。負極活物質としては、例えば、リチウム金属、ケイ素材料（シリコン）、スズ材料、ケイ素やスズを含む化合物（酸化物、窒化物、他の金属との合金）、および炭素材料（グラファイト等）を用いることができる。

[0042] 負極保護層は、負極側に析出するリチウム金属から電解質領域7を保護することができる層であればよい。

[0043] 例えば、負極保護層として、グラファイト等の炭素材料、及び銀等の金属材料からなる群から選択される1種または2種以上の材料を含有する層を用いることができる。このような材料は、負極保護層としての機能に加えて、リチウムイオンを吸蔵及び放出する電極としての機能をも果たす場合がある。

[0044] あるいは、負極保護層として、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））、リチウムイオン伝導性ポリマー、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少なくとも1種を挙げることできる。これらの材料はいずれも、リチウム金属との接触による還元分解について特に安定であるから、電解質層を保護する観点から好ましい。なお、負極保護層は、これらの材料が樹脂バインダー中に分散した構成を有していてもよい。負極保護層の厚みは、例えば、1~100μm、好ましくは5~80μmである。

[0045] （正極集電体及び負極集電体）

正極集電体5及び負極集電体6は、全固体電池1を外部の装置の電氣的に接続するために設けられている。正極集電体5及び負極集電体6は、それぞれ、導電性の薄膜により形成される。正極集電体5としては、例えばアルミニウム箔などを用いることができる。負極集電体6としては、例えば、ステンレス薄膜、及び銅薄膜などを用いることができる。

[0046] （製造方法）

本実施形態に係る全固体電池1の製造方法は、特に限定されない。例えば次に説明するような方法を用いて、全固体電池1を製造することができる。

[0047] まず、正極活物質を含むスラリーを調製する。そして、調製したスラリーを、正極集電体5上に塗布し、乾燥させる。これにより、正極層3が形成された正極集電体5を得る。

[0048] また、既述のように、連通孔を有する多孔質シートに、固体電解質を含むスラリーを部分的に塗布し、乾燥させる。これにより、電解質領域7および非担持領域8を有する多孔質シート2を得る。

[0049] また、負極構造層4を構成する材料のスラリーを調製し、調製したスラリーを、負極集電体6上に塗布する。塗布後、乾燥させる。これにより、負極

構造層 4 が形成された負極集電体 6 を得る。

[0050] その後、正極層 3 が形成された正極集電体 5 と、電解質領域 7 が形成された多孔質シート 2 と、負極構造層 4 が形成された負極集電体 6 とを重ねるように配置する。そして、ロールプレスにより加圧し、積層体を得る。この際、既述のように、本実施形態においては、正極層 3 の外形と負極構造層 4 の外形とが揃っているから、負極構造層 4 の割れや欠けが防止される。

[0051] その後、必要に応じて、上述の積層体を複数枚重ねる。更に、正極集電体 5 及び負極集電体 6 に、それぞれ、正極タブ及び負極タブを接続する。更に、積層体をアルミ製のラミネートフィルム内に収容し、真空封止する。これにより、全固体電池 1 が得られる。

[0052] 以上、第 1 の実施形態について説明した。なお、本実施形態に係る全固体電池 1 の主な構成と作用効果の関係を要約すると、以下の通りである。

[0053] 本実施形態に係る全固体電池 1 は、固体電解質が担持された電解質領域 7 を有する多孔質シート 2 と、多孔質シート 2 の一方の面上に、多孔質シート 2 に接するように積層された正極層 3 と、多孔質シート 2 の他方の面上に、多孔質シート 2 に接するように積層された負極構造層 4 とを有している。正極層 3 の外形と負極構造層 4 の外形とは、積層方向に沿って見た場合に揃っている。電解質領域 7 は、正極層 3 側から負極構造層 4 側に向かって、外形が拡大するように広がっている。負極構造層 4 と電解質領域 7 との界面における電解質領域 7 の端部 A は、積層方向に沿って見た場合に、負極構造層 4 の端部よりも内側に位置している。このような構成によれば、正極層 3 の外形と負極構造層 4 の外形とが揃っているから、ロールプレス等の加圧時における負極構造層 4 の損傷が防止される。また、電解質領域 7 が正極層 3 側から負極構造層 4 側に向かって広がるような形状を有しているから、負極端部におけるリチウムイオンの伝導量が分散し、端部におけるリチウムの過剰な析出が防止される。また、電解質領域 7 の負極側の端部（端部 A）は、負極構造層 4 の端部よりも内側に位置しているから、負極の端面にリチウムが析出することが防止される。

- [0054] 好ましい一態様において、電解質領域7における固体電解質の含有量は、25質量%以上、99質量%以下である。このような構成によれば、電解質領域7が、二次電池の電解質としての機能を十分に果たすことができる。また、多孔質シート2の柔軟性も維持される。
- [0055] 好ましい一態様において、正極層3と電解質領域7の界面における電解質領域7の端部を端部Bとしたときに、積層方向に沿って見た場合における端部Aと端部Bとの間の距離Dが、電解質領域7における多孔質シート2の厚さtの3倍以上である。このような構成によれば、負極側においてリチウムイオンを受け入れる部分の面積が十分に広がるから、端部におけるリチウムイオンの伝導量が十分に分散する。その結果、リチウムの集中的な析出をより確実に防ぐことが可能になる。
- [0056] 第2の実施形態
- 続いて、第2の実施形態について説明する。なお、第1の実施形態と同様の構成を採用することができる点については、詳細な説明を省略する。
- [0057] 図3は、本実施形態に係る全固体電池1を示す概略断面図である。本実施形態では、多孔質シート2における非担持領域8の構成が工夫されている。具体的には、非担持領域8に、連通領域12と非連通領域11が設けられている。
- [0058] 非連通領域11は、厚み方向における多孔質シート2の両側が連通していない領域である。非連通領域11は、電解質領域7を取り囲む位置に設けられ、電解質領域7に連続している。
- [0059] 本実施形態によれば、リチウムデンドライトによる正極と負極との短絡が、より確実に防止される。仮に、多孔質シート2において、電解質領域7の外側の領域に連通孔が存在していると、負極の端部から、連通孔を介して、電解質領域7の端部を回りこむようにリチウムデンドライトが成長する可能性がある。これに対して、本実施形態によれば、電解質領域7の外側に非連通領域11が設けられているから、電解質領域7の端部を回りこむようなりチウムデンドライトの成長が阻害される。

[0060] なお、非連通領域 11 は、例えば、連通孔を有する多孔質シート 2 において、連通孔を塞ぐことにより形成することができる。例えば、多孔質シート 2 の上面及び／又は下面に、被覆材を配置することにより、連通孔を塞ぎ、非連通領域 11 を形成することができる。被覆材としては、ポリイミドフィルムなどのテープ材、コーティング剤、及び無機粒子材等を用いることができる。

[0061] あるいは、多孔質シート 2 として、熱により溶融するような材質のものを選択した場合には、加熱により多孔質シート 2 の一部を熱溶融させることにより、連通孔を塞ぐことができる。

[0062] あるいは、樹脂材料等を多孔質シート 2 の連通孔に充填することにより、連通孔を塞ぐこともできる。

[0063] 一方、連通領域 12 は、厚み方向における多孔質シート 2 の両側が連通した領域である。連通領域 12 は、存在していても、存在していなくてもよい。言い換えれば、非担持領域 8 の全域が非連通領域 11 であってもよい。

[0064] 第 3 の実施形態

続いて、第 3 の実施形態について説明する。なお、既述の実施形態と同様の構成を採用することができる点については、詳細な説明を省略する。

[0065] 図 4 は、本実施形態に係る全固体電池 1 を示す概略断面図である。本実施形態においては、既述の実施形態に対して、電解質領域 7 の端面の形状が変更されている。具体的には、電解質領域 7 は、正極層 3 側から負極構造層 4 側に向かって、端面が階段状になるように広がっている。

[0066] 本実施形態のような構成を採用しても、既述の実施形態と同様に、負極側におけるリチウムイオンを受け入れる領域の面積が広がるから、端部におけるリチウムの析出集中を防ぐことができる。

[0067] なお、階段状の端面を有する電解質領域 7 は、例えば、次に説明する方法により、得ることができる。まず、複数の多孔質シート要素を準備する。そして、それぞれの多孔質シート要素上に、固体電解質の層を配置する。この際に、異なる多孔質シート要素に、異なるサイズで固体電解質の層を配置す

る。そして、これらを、固体電解質の層のサイズの順に、積層する。得られた積層体をプレス等によって一体化する。これにより、各多孔質シート要素に固体電解質が入り込み、全体として階段状の端面を有する電解質領域7が設けられた多孔質シート2を得ることができる。

[0068] 以上、本発明の実施形態について説明したが、上記実施形態は本発明の適用例の一部を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲を上記実施形態の具体的な構成に限定する趣旨ではない。

[0069] 本願は2022年7月13日に日本国特許庁に出願された特願2022-112193に基づく優先権を主張し、この出願の全ての内容は参照により本明細書に組み込まれる。

請求の範囲

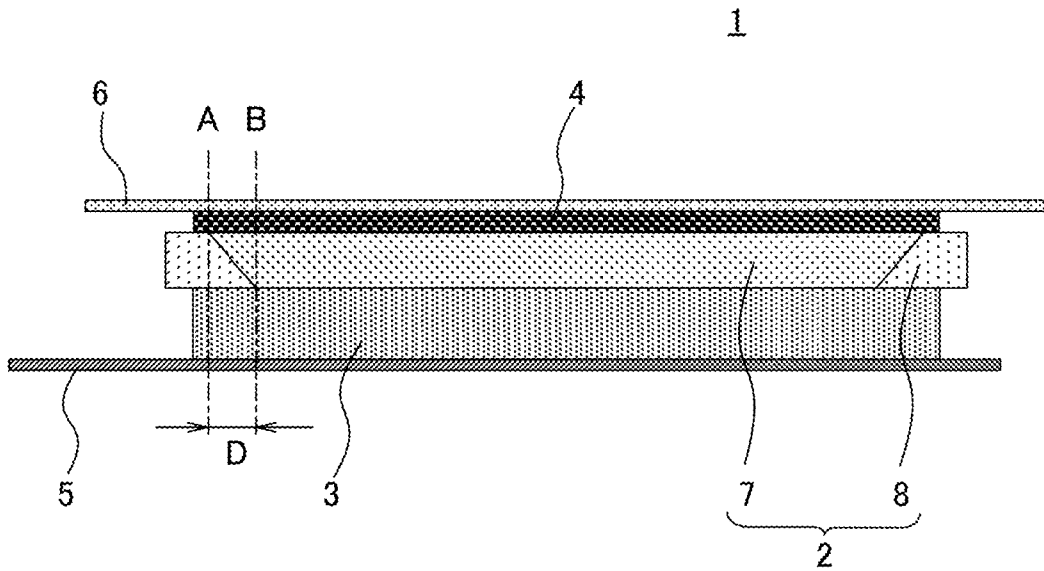
- [請求項1] 固体電解質が担持された電解質領域を有する多孔質シートと、
前記多孔質シートの一方向の面上に、前記多孔質シートに接するよう
に積層された正極層と、
前記多孔質シートの他方の面上に、前記多孔質シートに接するよう
に積層された負極構造層とを有し、
前記正極層の外形と前記負極構造層の外形とは、積層方向に沿って
見た場合に揃っており、
前記電解質領域は、前記正極層側から前記負極構造層側に向かって
、外形が拡大するように広がっており、
前記負極構造層と前記電解質領域との界面における前記電解質領域
の端部Aは、積層方向に沿って見た場合に、前記負極構造層の端部よ
りも内側に位置している、
全固体電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の全固体電池であって、
前記多孔質シートは、更に、前記固体電解質が担持されていない領
域である非担持領域を有し、
前記非担持領域は、厚み方向における前記多孔質シートの両側が連
通していない非連通領域を有し、
前記非連通領域は、前記電解質領域を取り囲む位置に設けられ、前
記電解質領域に連続している、
全固体電池。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の全固体電池であって、
前記電解質領域は、前記正極層側から前記負極構造層側に向かって
、端面が階段状になるように広がっている、
全固体電池。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の全固体電池であって、
前記電解質領域は、前記正極層側から前記負極構造層側に向かって

、端面がテーパ状になるように広がっている、
全固体電池。

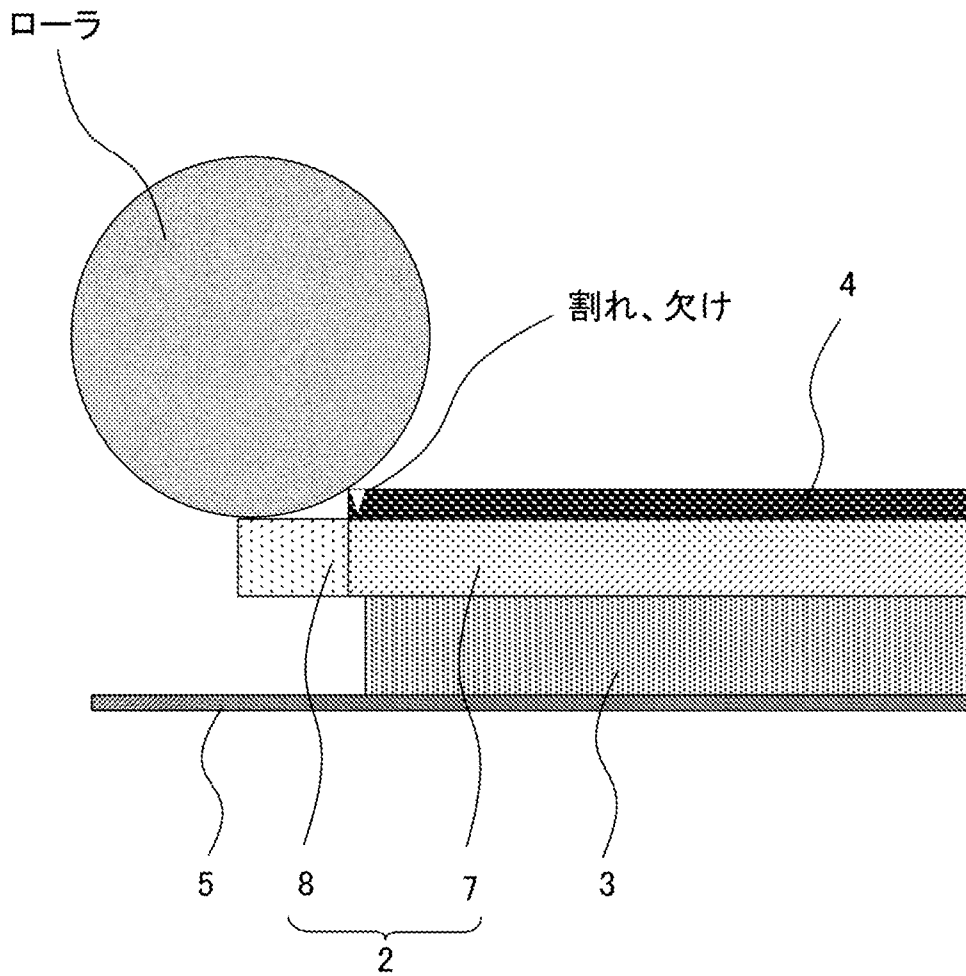
[請求項5] 請求項 1 又は 2 に記載の全固体電池であって、
前記電解質領域における前記固体電解質の含有量は、2.5 質量%以上、9.9 質量%以下である、
全固体電池。

[請求項6] 請求項 1 又は 2 に記載の全固体電池であって、
前記正極層と前記電解質領域の界面における前記電解質領域の端部が端部 B と定義され、
積層方向に沿って見た場合における前記端部 A と前記端部 B との間の距離 D が、前記電解質領域における前記多孔質シートの厚さ t の 3 倍以上である、
全固体電池。

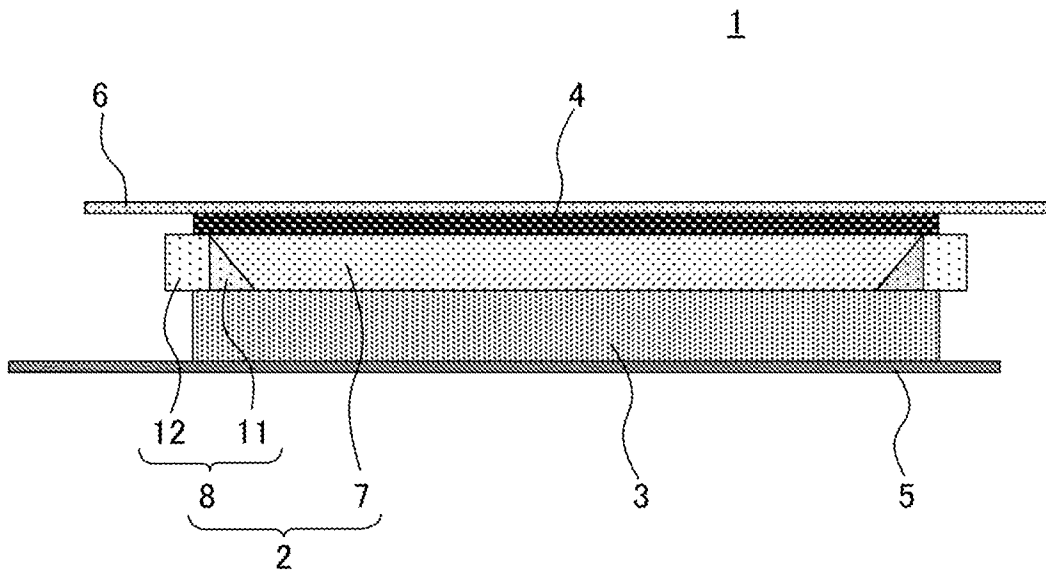
[図1]



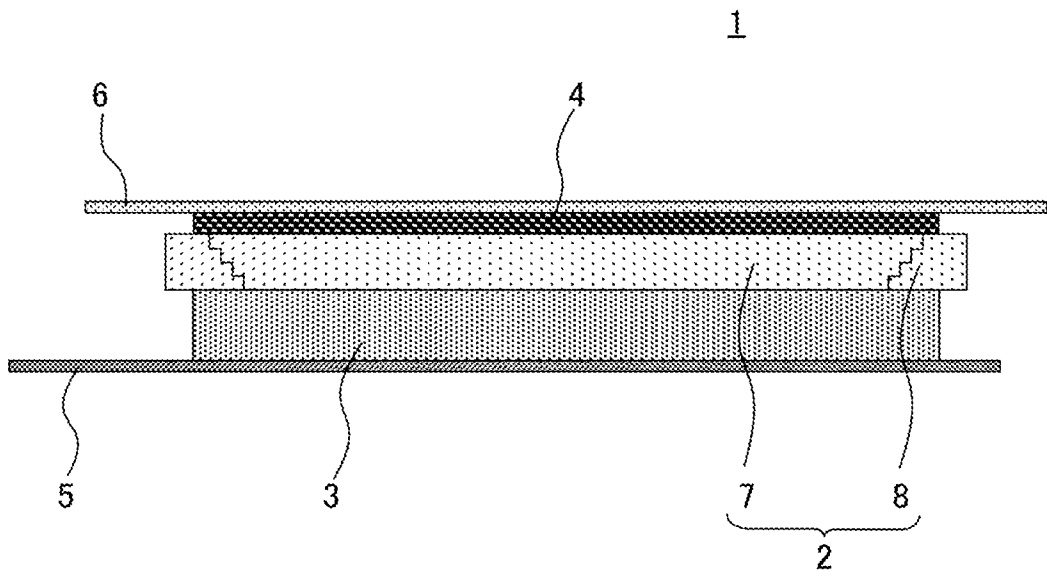
[図2]



[圖3]



[圖4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2023/000405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0585</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01M10/0585; H01M10/052; H01M10/0562		
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) H01M10/0585; H01M10/052; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 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 2021-533542 A (LG CHEM, LTD.) 02 December 2021 (2021-12-02)	1-6
A	JP 2021-534564 A (LG CHEM, LTD.) 09 December 2021 (2021-12-09)	1-6
A	JP 2015-153460 A (FURUKAWA CO., LTD.) 24 August 2015 (2015-08-24)	1-6
A	JP 2015-69775 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 13 April 2015 (2015-04-13)	1-6
A	JP 2017-183120 A (HITACHI ZOSEN CORP.) 05 October 2017 (2017-10-05)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 October 2023		Date of mailing of the international search report 24 October 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/IB2023/000405

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-533542	A	02 December 2021	US	2021/0336294	A1	
				WO	2020/130695	A1	
				EP	3843194	A1	
				KR	10-2020-0078181	A	
				CN	112534620	A	

JP	2021-534564	A	09 December 2021	US	2021/0328260	A1	
				WO	2020/226361	A1	
				EP	3819975	A1	
				KR	10-2020-0127894	A	
				CN	112585796	A	

JP	2015-153460	A	24 August 2015	(Family: none)			

JP	2015-69775	A	13 April 2015	(Family: none)			

JP	2017-183120	A	05 October 2017	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M10/0585; H01M10/052; H01M10/0562</p>																														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0585; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p>			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																													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-533542 A (エルジー・ケム・リミテッド) 02.12.2021 (2021-12-02)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-534564 A (エルジー・ケム・リミテッド) 09.12.2021 (2021-12-09)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-153460 A (古河機械金属株式会社) 24.08.2015 (2015-08-24)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-69775 A (株式会社村田製作所) 13.04.2015 (2015-04-13)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-183120 A (日立造船株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>“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</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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </table>			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 2021-533542 A (エルジー・ケム・リミテッド) 02.12.2021 (2021-12-02)	1-6	A	JP 2021-534564 A (エルジー・ケム・リミテッド) 09.12.2021 (2021-12-09)	1-6	A	JP 2015-153460 A (古河機械金属株式会社) 24.08.2015 (2015-08-24)	1-6	A	JP 2015-69775 A (株式会社村田製作所) 13.04.2015 (2015-04-13)	1-6	A	JP 2017-183120 A (日立造船株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05)	1-6	“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	“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	“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	“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	“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）	“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	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2021-533542 A (エルジー・ケム・リミテッド) 02.12.2021 (2021-12-02)	1-6																												
A	JP 2021-534564 A (エルジー・ケム・リミテッド) 09.12.2021 (2021-12-09)	1-6																												
A	JP 2015-153460 A (古河機械金属株式会社) 24.08.2015 (2015-08-24)	1-6																												
A	JP 2015-69775 A (株式会社村田製作所) 13.04.2015 (2015-04-13)	1-6																												
A	JP 2017-183120 A (日立造船株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05)	1-6																												
“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	“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																													
“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	“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																													
“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）	“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																													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	“&” 同一パテントファミリー文献																													
“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																														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.10.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.10.2023</p>																													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 利永子 4X 4491</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																													

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/IB2023/000405

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-533542	A	02.12.2021	US	2021/0336294	A1	
				WO	2020/130695	A1	
				EP	3843194	A1	
				KR	10-2020-0078181	A	
				CN	112534620	A	

JP	2021-534564	A	09.12.2021	US	2021/0328260	A1	
				WO	2020/226361	A1	
				EP	3819975	A1	
				KR	10-2020-0127894	A	
				CN	112585796	A	

JP	2015-153460	A	24.08.2015	(ファミリーなし)			

JP	2015-69775	A	13.04.2015	(ファミリーなし)			

JP	2017-183120	A	05.10.2017	(ファミリーなし)			
