

(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9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/180579 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/006951

(22) 国際出願日:

2023年2月27日(27.02.2023)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 土井 将太郎(DOI, Shotaro); 〒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). 箱田 貴志(HAKODA, Takashi); 〒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). 池川 英輝(IKEGAWA, Hideki); 〒2430123 神奈川県厚

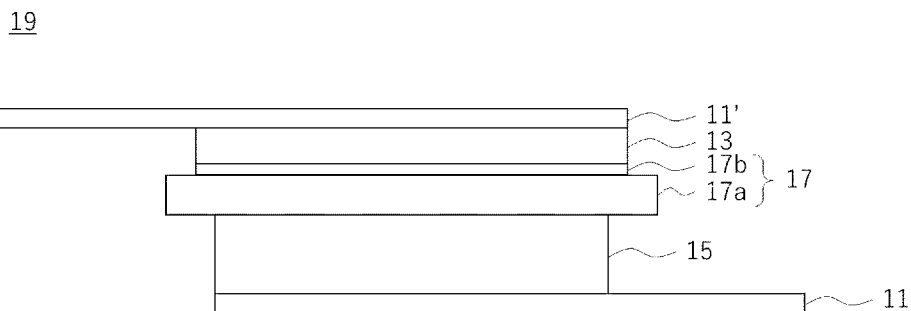
木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: I B C 一番町弁理士法人(IBC); 〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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.

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池



(57) Abstract: Provided, in an all-solid-state battery provided with a solid electrolyte layer, is a means which can suppress short-circuiting to a greater degree while suppressing a decrease in energy density. Provided is an all-solid-state battery provided with an electric power generation element including a positive electrode which has a positive electrode active material layer, a negative electrode which has a negative electrode active material layer, and a solid electrolyte layer which is interposed between the positive electrode and the negative electrode and contains a solid electrolyte. The solid electrolyte layer includes a first solid electrolyte layer which is adjacent to the positive electrode active material layer and includes a first solid electrolyte and a first binder and a second solid electrolyte layer which is adjacent to the negative electrode active material layer and includes a second solid electrolyte and a second binder. Each of the first binder and the second binder includes a specific binder. At least a part of an outer peripheral end of the positive electrode active material layer is positioned inside an outer peripheral end of the first solid electrolyte layer or an outer peripheral end of the second solid electrolyte layer in a plan view of the electric power generation element.

WO 2024/180579 A1

(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))

(57) 要約: 固体電解質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下を抑制しつつ、短絡をよりいっそう抑制しうる手段を提供する。正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、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た、全固体電池であって、前記固体電解質層は、前記正極活物質層に隣接し、第1固体電解質および第1バインダを含む第1固体電解質層と、前記負極活物質層に隣接し、第2固体電解質および第2バインダを含む第2固体電解質層とを有し、前記第1バインダおよび前記第2バインダは、それぞれ特定のバインダを含み、前記発電要素を平面視した際に、前記正極活物質層の外周端の少なくとも一部が、前記第1固体電解質層の外周端または前記第2固体電解質層の外周端よりも内側に位置する、全固体電池である。

## 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] 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のような全固体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、全固体電池においては、従来の液系リチウム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] 全固体電池において、正極と負極との間には、固体電解質を含有する固体電解質層が配置される。ここで、エネルギー密度を向上させる観点からは、固体電解質層の厚さを薄くすることが望ましいが、厚さを薄くすると固体電解質にピンホールが形成されやすくなり、短絡が生じやすくなることが知られている。

[0004] 国際公開第2014/010043号には、全固体電池の電解質層（固体電解質層）を、硫化物固体電解質を含有する第1固体電解質層と、当該硫化物固体電解質を含有する前記第1固体電解質層とは異なる第2固体電解質層とを積層させた構成とすることが開示されている。当該文献によれば、上記構成を採用することにより、第1固体電解質層および第2固体電解質層にピンホールが形成されても、電解質層（固体電解質層）の厚さ方向を貫通するようにこれらピンホールがつながる可能性は極めて低いため、短絡を抑制できるとされている。

### 発明の概要

[0005] しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記文献に記載された技術を採用しても、短絡を十分に抑制できない場合があることが判明した。

- [0006] そこで本発明は、固体電解質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下を抑制しつつ、短絡をよりいっそう抑制しうる手段を提供することを目的とする。
- [0007] 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、固体電解質層を第1固体電解質および第2固体電解質層が積層した構成とした上で、それぞれの層に含まれるバインダの種類と、それぞれの層のサイズとを制御することによって、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。
- [0008] すなわち、本発明の一形態は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、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た、全固体電池であって、前記固体電解質層は、前記正極活物質層に隣接し、第1固体電解質および第1バインダを含む第1固体電解質層と、前記負極活物質層に隣接し、第2固体電解質および第2バインダを含む第2固体電解質層とを有し、前記第1バインダは、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンからなる群から選択される少なくとも1種を含み、前記第2バインダは、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、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、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、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、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、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スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種を含み、前記発電要素を平面視した際に、前記正極活物質層の外周端の少なくとも一部が、前記第1固体電解質層の外周端または前記第2固体電解質層の外周端よりも内側に位置する、全固体電池である。

## 図面の簡単な説明

[0009] [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、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。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一形態は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、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た、全固体電池であって、前記固体電解質層は、前記正極活物質層に隣接し、第1固体電解質および第1バインダを含む第1固体電解質層と、前記負極活物質層に隣接し、第2固体電解質および第2バインダを含む第2固体電解質層とを有し、前記第1バインダは、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンからなる群から選択される少なくとも1種を含み、前記第2バインダは、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、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、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、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、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、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スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種を含み、前記発電要素を平面視した際に、前記正極活物質層の外周端の少なくとも一部が、前記第1固体電解質層の外周端または前記第2固体電解質層の外周端よりも内側に位置する、全固体電池である。本形態によれば、固体電解質層を備えた全固体電池において、エネルギー密度の低下を抑制しつつ、短絡がよりいっそう抑

制されうる。

- [0011] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、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。
- [0012] 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。
- [0013] 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。
- [0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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と、負極集電体11'およびその表面に配置された負極活物質層13から構成される負極とを有している。正極と負極との間には、第1固体電解質層17aおよび第2固体電解質層17bの2層が積層された構成を有する固体電解質層17が配置されており、第1固体電解質層17aは正極活物質層15と、第2固体電解質層17bは負極活物質層13と、それぞれ隣接している。ここで、図2に示す実施形態において、単電池層19を平面視した際に、正極活物質層15の外周端は、その全周にわたって、第1固体電解質層17aの外周端よりも内側に位置している（言い換えれば、第1固体電解質層17aは正極活物質層15よりも一回り大きいサイズである）。このような構成とすることにより、負極活物質層13の外周端からのデンドライトの成長やそれに起因する当該デンドライトと正極活物質層15との接触による短絡を防止できる。なお、本実施形態の第2固体電解質層17bの外周端は、その全周にわたって、第1固体電解質層17aの外周端よりも内側に位置する。また、本実施形態の負極活物質層13の外周端は、その全周にわたって、第2固体電解質層17bの外周端と一致している。

[0017] また、図2に示す実施形態において、第1固体電解質層17aは、第1固体電解質としての $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ および第1バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む。第1固体電解質層17aにおいては、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ はフィブリル化されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に絡まって保持されており、第1固体電解質層17aは自立膜として存在しうる程度の高い機械的強度を有する。これにより、第1固体電解質層17aを正極活物質層15よりも一回り大きいサイズとした場合に、第1固体電解質層17aの外周端部の割れや欠けが抑制され、本発明の作用効果がより顕著に発現しうる。さらに、図2に示す実施形態において、負極活物質層13と隣接する第2固体電解質層17bは、第2固体電解質としての $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ および第2バインダとしてのスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を含む。第2バインダとして、このような負極の還元電位によっても分解しにくい材料を採用することによって、充放電を繰り返すことによる固体電解質層の劣化が抑制され、容量維持率を向上させることができる。

[0018] 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。

[0019] [集電体]

集電体(負極集電体11'および正極集電体11'')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10~100 $\mu\text{m}$ である。

[0020] [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、図1および図2に示すように、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0.1～1000μmである。

[0021] [固体電解質層]

固体電解質層17は、第1固体電解質および第1バイндаを含む第1固体電解質層17aと、第2固体電解質および第2バイндаを含む第2固体電解質層17bとが積層された構成を有する。図2に示す本実施形態に係る積層型二次電池10aにおいて、固体電解質層17は、第1固体電解質層17aが正極活物質層15と隣接するように、第2固体電解質層17bが負極活物質層13と隣接するように配置される。

[0022] (第1固体電解質および第2固体電解質)

第1固体電解質層を構成する第1固体電解質および第2固体電解質層を構成する第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。

[0023] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 $m$ 、 $n$ は正の数であり、 $Z$ は、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}$ のいずれかである）、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 $x$ 、 $y$ は正の数であり、 $M$ は、 $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ のいずれかである）等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。

[0024] 硫化物固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨格を有していてもよい。 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ が挙げられる。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LPS}$ と称される $\text{Li-P-S}$ 系固体電解質（例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）が挙げられる。また、硫化物固体電解質として、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ （ $x$ は、 $0 < x < 1$ を満たす）で表される $\text{LGPS}$ 等を用いてもよい。なかでも、 $\text{P}$ 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（ $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ）を含有していてもよく、その一例としては $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ （ここで、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ もしくは $\text{I}$ であり、好ましくは $\text{Cl}$ である）が挙げられる。

[0025] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{NASICON}$ 型構造を有する化合物等が挙げられる。 $\text{NASICON}$ 型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 2$ ）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。

[0026] 固体電解質層のリチウムイオン伝導性をよりいっそう向上させる観点から、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く、第1固体電解質および第2固体電解質のいずれも、 $Li_6PS_5X$  (ここで、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ もしくは $I$ であり、好ましくは $Cl$ である) であることがより好ましい。ただし、第1固体電解質と第2固体電解質とは互いに異なる種類のものであってもよい。

[0027] 固体電解質の形状は、粒子状であることが好ましい。固体電解質が粒子状である場合、その平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、特に限定されないが、 $0.01 \mu m$ 以上 $40 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.01 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上 $1 \mu m$ 以下であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、固体電解質の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などの観察手段を用い、数〜数十視野中に観察される固体電解質の粒子径の平均値として算出される値を採用する。

[0028] (第1バインダ)

第1固体電解質層に含まれるバインダ (第1バインダ) は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルアルコール (PVA) およびポリエチレン (PE) からなる群から選択される少なくとも1種を含む。これらのバインダは、せん断力を加えることによりフィブリル化し、固体電解質を絡めて保持しうる。このようなバインダを用いることで、第1固体電解質層は、自立膜として存在しうる程度の高い機械的強度を有する。これにより

、第1固体電解質層を正極活物質層よりも一回り大きいサイズとしても、第1固体電解質層の外周端部の割れや欠けが抑制されうる。第1固体電解質層の機械的強度をよりいっそう向上させる観点から、第1バイндаは、PTFEを含むことが好ましく、PTFEのみからなることがより好ましい。なお、ポリテトラフルオロエチレンは、末端または側鎖の一部が他の置換基により置換（修飾）されたものを含みうる。末端または側鎖の一部が他の置換基により置換（修飾）された形態である場合における全構成単位100モル%に占める、末端または側鎖が他の置換基により置換（修飾）された構成単位の割合は、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

[0029] 第1バイндаは、上記以外の他のバイндаを含んでも構わないが、第1固体電解質層の機械的強度をよりいっそう向上させる観点から、他のバイндаの割合は、第1バイндаの総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下であり、最も好ましくは0質量%（すなわち、他のバイндаを含まない）である。

[0030] 第1バイндаがPTFEを含む場合における、第1固体電解質層におけるPTFEの量は、第1固体電解質層に含まれる全固形分に対して、3質量%以上50質量%以下であることが好ましく、5質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。上記割合が3質量%以上であれば、第1固体電解質層の引張強度が向上することで、ハンドリング性に優れた第1固体電解質層とすることができる。上記割合が50質量%以下であれば、第1固体電解質層のイオン伝導度が向上することで、レート特性に優れた積層型二次電池とすることができる。

[0031] （第2バイнда）

第2固体電解質層に含まれるバイнда（第2バイнда）は、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリブチレ

ンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリブテン（PB）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリアミドイミド（PAI）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、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スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種を含む。これらのバインダは、負極電位により還元分解しにくいため、充放電を繰り返すことによる第2固体電解質層の劣化を抑制することができる。第2固体電解質層の劣化をよりいっそう抑制する観点から、第2バインダは、SBRまたはPVdFを含むことが好ましく、SBRおよびPVdFの少なくとも一方のみからなることがより好ましく、SBRのみからなることがさらに好ましい。

[0032] 第2バインダは、上記以外の他のバインダを含んでも構わないが、負極電位による第2固体電解質層の還元分解をよりいっそう抑制する観点から、他のバインダの割合は、第2バインダの総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下であり、最も好ましくは0質量%（すなわち、他のバインダを含まない）である。

[0033] 第2固体電解質層における第2バインダの量は、第2固体電解質層に含まれる全固形分に対して、1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上10質量%以下であることがさらに好ましい。上記割合が1質量%以上であれば、第2固体電解質層の機械的強度がよりいっそう向上することで、短絡がより効果的に抑制されうる。上記割合が30質量%以下であれば、第2固体電解質層のイオン伝導度が向上することで、レート特性に優れた積層型二次

電池とすることができる。

[0034] 本実施形態に係る積層型二次電池においては、発電要素を平面視した際に、正極活物質層の外周端の少なくとも一部（好ましくは全周）が、第1固体電解質層の外周端または第2固体電解質層の外周端よりも内側に位置する（言い換えれば、第1固体電解質層および第2固体電解質層の少なくとも一方は正極活物質層よりも一回り大きいサイズである）ことが必須である。このような構成とすることにより、負極活物質層の外周端からのデンドライトの成長やそれに起因する当該デンドライトと正極活物質層との接触による短絡を防止できる。

[0035] 上述したような短絡をよりいっそう防止するという観点からは、発電要素を平面視した際に、第2固体電解質層の外周端の少なくとも一部（好ましくは全周）が、第1固体電解質層の外周端よりも内側に位置する（言い換えれば、第1固体電解質層が第2固体電解質層よりも一回り大きいサイズである）ことが好ましい。

[0036] 第1固体電解質層の厚さは、特に制限されないが、例えば、 $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ である。当該厚さが $1\mu\text{m}$ 以上であれば、第1固体電解質層の機械的強度をよりいっそう向上できる。当該厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であれば、電池のエネルギー密度をよりいっそう向上できる。

[0037] 第2固体電解質層の厚さも、特に制限されないが、例えば、 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.5\sim 50\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ である。当該厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以上であれば、第1固体電解質層の負極活物質層との接触がよりいっそう抑制されるため、第1固体電解質層の劣化がより効果的に抑制されうる。当該厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であれば、電池のエネルギー密度をよりいっそう向上できる。

[0038] 第2固体電解質層のイオン伝導度をより向上させる観点からは、第2固体電解質層の厚さは、第2固体電解質の最大粒子径以上とすることが好ましい

。なお、本明細書において、第2固体電解質の最大粒子径は、以下の手法により測定するものとする。まず、測定対象の第2固体電解質をガラス瓶に入れ、第2固体電解質の濃度が0.5質量%となるように1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）で希釈する。得られた希釈液をスライドガラス中央に1滴滴下する。滴下した希釈液の上にカバーガラスを被せ、カバーガラスを上から指で押さえて、はみ出した希釈液を拭き取る。カバーガラスの4辺にマニキュアを刷毛で塗布することでシールし、検体（プレパラート）を作製する。粒子画像分析装置（モフォロギ4、Malvern Panalytical社製）に検体を投入し、第2固体電解質の最大粒子径を測定する。

[0039] [正極活物質層]

正極活物質層15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。

[0040] 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、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 等の層状岩塩型活物質、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ である。

[0044] 以上、本発明の二次電池の一実施形態を説明したが、本発明は上述した実施形態において説明した構成のみに限定されることはなく、特許請求の範囲の記載に基づいて適宜変更することが可能である。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に記載の全固体電池；請求項3の特徴を有する請求項1または2に記載の全固体電池；請求項4の特徴を有する請求項3に記載の全固体電池；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全固体電池。

## 実施例

[0045] 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、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。

[0046] <評価用セルの作製例>

[実施例1]

(タブ付き正極の作製)

露点 $-68^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、正極活物質としてのNMC複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ )70質量部と、導電助剤としてのアセチレンブラック10質量部と、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径(D50)1 $\mu\text{m}$ )20質量部とを、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合粉体100質量部に対して、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)2質量部を加え、軽く混練したのち、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。バインダがフィブリル化したことを確認した後、得られた混練物を、ハンドローラーを用いて厚さ200 $\mu\text{m}$ のシート状に成形した。得られたシート状成形体を卓上ロールプレス機に通して、厚さ100 $\mu\text{m}$



mのシート状正極活物質層を得た。正極集電体としてのエッチングアルミニウム箔上にシート状正極活物質層を配置し、卓上ロールプレス機を用いて貼り合わせた。得られた積層体を、正極活物質層が2.0cm×2.0cmのサイズの正方形となるように、正極集電体が2.0cm×3.0cmのサイズの長方形となるように（この際、正極活物質層の未塗工部分が2.0cm×1.0cmのサイズの長方形となるように）裁断した。そして、正極集電体の正極活物質層未塗工部分に、タブリード（アルミニウム製）を溶接し、タブ付き正極を得た。

[0047] （第1固体電解質層の作製）

露点−68℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径（D50） $3\mu\text{m}$ ）80質量部と、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）20質量部とを、メノウ乳鉢を用いて混合した後、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。バインダがフィブリル化したことを確認した後、得られた混練物を2枚のSUS304箔（厚さ $50\mu\text{m}$ ）で挟み、80℃のホットプレートで加熱しながらハンドローラーを用いて厚さ $200\mu\text{m}$ のシート状に成形した。SUS箔で挟んだシート状に成形体を、加熱機構の付いた卓上ロールプレス機でロール表面温度が80℃の状態、 $20\mu\text{m}$ ずつギャップを小さくしながら厚さが $50\mu\text{m}$ になるまで展伸した後、 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ のサイズの正方形となるように裁断し、第1固体電解質層を得た。

[0048] （第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体の作製）

露点−68℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）95質量部と、バインダとしてのスチレン・ブタジエンゴム（SBR）5質量部とを、溶媒として1,3,5-トリメチルベンゼンを用いて固形分が47質量%となるように分散させた。なお、上記バインダはあらかじめ1,3,5-トリメチルベンゼンを用いて6質量%の濃度になるよう調整

したものを用いた。得られた分散物を自転公転ミキサーを用いて1000 rpmで3分間攪拌し、スラリーを調製した。得られたスラリーを負極集電体（SUS430製、厚さ10 $\mu$ m）の上に乾燥後の膜厚が10 $\mu$ mとなるように塗布し、80 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で30分間溶媒を乾燥した。得られた積層体を、第2固体電解質層が2.2cm $\times$ 2.2cmのサイズの正方形となるように、負極集電体が2.2cm $\times$ 3.2cmのサイズの長方形となるように（この際、第2固体電解質層の未塗工部分が2.2cm $\times$ 1.0cmのサイズの長方形となるように）裁断した。そして、負極集電体の第2固体電解質層未塗工部分に、タブリード（銅にニッケルめっきを施したもの）を溶接し、第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体を得た。

[0049] （評価用セル）

上記で作製した、「タブ付き正極」、「第1固体電解質層」ならびに「第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体」を、正極活物質層と第1固体電解質層の一方の面とが隣接するように、第1固体電解質層の他方の面と第2固体電解質層とが隣接するように積層し、発電要素とした。当該発電要素をラミネートフィルムで覆い、タブ部をシーラーで溶着した。ラミネートフィルムの一辺を残し、真空シーラーを用いて封止した。得られたセルを、ラミネートフィルムで覆い、2枚のアルミ板（厚さ5mm）で挟んだ状態で80 $^{\circ}$ C500MPaの条件で1分間静水圧プレス（CIP）を行った。これにより、正極集電体、正極活物質層、第1固体電解質層（CIP後の厚さ35 $\mu$ m）、第2固体電解質層（CIP後の厚さ5 $\mu$ m）および負極集電体の界面を接合し、本実施例の評価用セルを得た。

[0050] [実施例2]

上記（タブ付き正極の作製）における裁断を、正極活物質層が2.2cm $\times$ 2.2cmのサイズの正方形となるように、正極集電体が2.2cm $\times$ 3.2cmのサイズの長方形となるように（この際、正極活物質層の未塗工部分が2.2cm $\times$ 1.0cmのサイズの長方形となるように）行った。上記（第1固体電解質層の作製）における裁断を、第1固体電解質層が2.2c

m×2.2cmのサイズの正方形となるように行った。上記（第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体の作製）における裁断を、第2固体電解質層が2.4cm×2.4cmのサイズの正方形となるように、負極集電体が2.4cm×3.4cmのサイズの長方形となるように（この際、第2固体電解質層の未塗工部分が2.4cm×1.0cmのサイズの長方形となるように）行った。これら以外は、実施例1と同様の方法で、本実施例の評価用セルを得た。

[0051] [実施例3]

上記（第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体の作製）において、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いたことおよび溶媒として酢酸ブチルを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、本実施例の評価用セルを得た。

[0052] [比較例1]

上記（タブ付き正極の作製）における裁断を、正極活物質層が2.0cm×2.0cmのサイズの正方形となるように、正極集電体が2.0cm×3.0cmのサイズの長方形となるように（この際、正極活物質層の未塗工部分が2.0cm×1.0cmのサイズの長方形となるように）行った。上記（第1固体電解質層の作製）における裁断を、第1固体電解質層が2.0cm×2.0cmのサイズの正方形となるように行った。上記（第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体の作製）における裁断を、第2固体電解質層が2.0cm×2.0cmのサイズの正方形となるように、負極集電体が2.0cm×3.0cmのサイズの長方形となるように（この際、第2固体電解質層の未塗工部分が2.0cm×1.0cmのサイズの長方形となるように）行った。これら以外は、実施例1と同様の方法で、本比較例の評価用セルを得た。

[0053] [比較例2]

上記（第1固体電解質層の作製）において、第1固体電解質層の厚さを60μmとしたこと、上記（第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積

層体の作製)において、負極集電体の上に第2固体電解質層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で、本比較例の評価用セルを得た。なお、CIP後の第1固体電解質層の厚さは40 $\mu$ mであった。

[0054] [比較例3]

上記(第1固体電解質層の作製)を以下の手法により行った。露点-68 $^{\circ}$ C以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロナイト型硫化物固体電解質(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl、平均粒子径(D50)1 $\mu$ m)80質量部と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)20質量部とを、溶媒として酢酸ブチルを用いて固形分が47質量%となるように分散させた。なお、上記バインダはあらかじめ酢酸ブチルを用いて6質量%の濃度になるよう調整したものをを用いた。得られた分散物を自転公転ミキサーを用いて1000rpmで3分間攪拌し、スラリーを調製した。得られたスラリーをSUS430箔(厚さ10 $\mu$ m)の上に乾燥後の膜厚が50 $\mu$ mとなるように塗布し、80 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で30分間溶媒を乾燥した。得られた積層体からSUS430箔を剥離した後、2.5cm $\times$ 2.5cmのサイズの正方形となるように裁断し、第1固体電解質層を得た。これら以外は、実施例1と同様の方法で、本比較例の評価用セルを得た。

[0055] [比較例4]

上記(第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体の作製)を以下の手法により行った。露点-68 $^{\circ}$ C以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロナイト型硫化物固体電解質(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl、平均粒子径1 $\mu$ m)95質量部と、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)5質量部とを、メノウ乳鉢を用いて混合した後、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。バインダがフィブリル化したことを確認した後、得られた混練物を2枚のSUS430箔(厚さ50 $\mu$ m)で挟み、80 $^{\circ}$ Cのホットプレートで加熱しながらハンドローラーを用いて厚さ200 $\mu$ mのシート状に成形した。SUS箔で挟んだシート状に成形体を、加熱機構の付いた卓上ロールプレス機でロール表面温度が80 $^{\circ}$ Cの状

態で、 $20\mu\text{m}$ ずつギャップを小さくしながら厚さが $50\mu\text{m}$ になるまで展伸した。得られた積層体を、第2固体電解質層が $2.2\text{cm}\times 2.2\text{cm}$ のサイズの正方形となるように、負極集電体が $2.2\text{cm}\times 3.2\text{cm}$ のサイズの長方形となるように（この際、第2固体電解質層の未塗工部分が $2.2\text{cm}\times 1.0\text{cm}$ のサイズの長方形となるように）裁断した。そして、負極集電体の第2固体電解質層未塗工部分に、タブリード（銅にニッケルめっきを施したもの）を溶接し、第2固体電解質層およびタブ付き負極集電体の積層体を得た。これ以外は、実施例1と同様の方法で、本比較例の評価用セルを得た。

[0056] [比較例5]

上記（第1固体電解質層の作製）を以下の手法により行った。露点 $-68^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径（ $D_{50}$ ） $1\mu\text{m}$ ）80質量部と、バインダとしてのスチレン・ブタジエンゴム（SBR）20質量部とを、溶媒として1, 3, 5-トリメチルベンゼンを用いて固形分が47質量%となるように分散させた。なお、上記バインダはあらかじめ1, 3, 5-トリメチルベンゼンを用いて6質量%の濃度になるよう調整したものをを用いた。得られた分散物を自転公転ミキサーを用いて $1000\text{rpm}$ で3分間攪拌し、スラリーを調製した。得られたスラリーをSUS430箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）の上に乾燥後の膜厚が $50\mu\text{m}$ となるように塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で30分間溶媒を乾燥した。得られた積層体からSUS430箔を剥離した後、 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ のサイズの正方形となるように裁断し、第1固体電解質層を得た。これ以外は、実施例1と同様の方法で、本比較例の評価用セルを得た。

[0057] <評価用第1固体電解質層の作製例>

[比較参考例1-1]

露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径

(D50) 3  $\mu$ m) をセラミックス製の円筒チューブ治具 ( $\phi$  10.2 mm) に入れ、25°C、100 MPaで一軸プレス成型し、厚さ50  $\mu$ mの評価用第1固体電解質層を作製した。

[0058] [比較参考例1-2]

露点-68°C以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロナイト型硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径 (D50) 3  $\mu$ m) 99質量部と、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 1質量部 (第1固体電解質層の固形分に対するバインダ量の割合は1質量%) とを、メノウ乳鉢を用いて混合した後、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。得られた混練物を2枚のSUS304箔 (厚さ50  $\mu$ m) で挟み、80°Cのホットプレートで加熱しながらハンドローラーを用いて厚さ200  $\mu$ mのシート状に成形した。SUS箔で挟んだシート状に成形体を、加熱機構の付いた卓上ロールプレス機でロール表面温度が80°Cの状態、20  $\mu$ mずつギャップを小さくしながら厚さが50  $\mu$ mになるまで展伸することで、本比較例の評価用第1固体電解質層を得た。

[0059] [参考例1-1~1-6および比較参考例1-3]

第1固体電解質層の固形分に対するバインダ量の割合を下記表3に示すように変更したこと以外は、比較参考例1-2と同様の方法で、各例の評価用第1固体電解質層を得た。

[0060] <充放電試験>

上記で作製した評価用セルについて、以下の充放電試験を行った。充放電試験は、加圧部材を用いて評価用セルの積層方向に3 MPaの拘束圧力を印加しながら行った。まず、評価用セルを5秒間0.01 Cで充電した後、60°Cの恒温槽に5時間静置し、セルの温度を60°Cにした。0.05 C相当の一定電流でセルを充電し、セル電圧が4.2 Vとなった時点で充電を一定電圧モードに切り替えて電流値が0.01 C相当になった後、0.5時間の休止を行った。その後、0.05 C相当の一定電流でセルを放電し、セル電圧が2.5 Vとなるまで放電を行った後、0.5時間の休止を行った。この

サイクルを1サイクルとして、10サイクルの充放電を行った。1サイクル目の充電容量および放電容量を計測し、充電容量に対する放電容量の百分率(%)を算出し、得られた値を充放電効率とした。また、10サイクル目の放電容量を計測し、1サイクル目の放電容量に対する10サイクル時の放電容量の百分率(%)を算出し、得られた値を容量維持率とした。結果を下記表1および表2に示す。

[0061] <短絡評価>

上記充放電試験を  $n = 5$  で行い、得られた充放電効率の算術平均値を平均充放電効率とした。そして、以下の判断基準に基づき、短絡を評価した。結果を下記表1および表2に示す。

- (短絡なし) : 平均充放電効率が90%以上
- △ (微短絡) : 平均充放電効率が80%以上90%未満
- × (短絡あり) : 平均充放電効率が80%未満。

[0062] <ハンドリング性評価>

上記で作製した評価用第1固体電解質層、ならびに、上記実施例および比較例の(第1固体電解質層の作製)に記載の方法で作製した第1固体電解質層について、JIS K 6251:2017「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じて、引張試験を行い、破断強度を計測した。試験片はダンベル状6号形とし、引張速度は10mm/分、温度は室温(25度)で測定を行った。そして、以下の判断基準に基づき、ハンドリング性を評価した。なお、比較参考例1-1の評価用第1固体電解質層は、自立膜としての強度を有していなかったため、「×(悪い)」と評価した。結果を下記表2および表3に示す。

- (良好) : 破断強度が0.2N/mm<sup>2</sup>以上
- △ (不十分) : 破断強度が0.1N/mm<sup>2</sup>以上0.2N/mm<sup>2</sup>未満
- × (悪い) : 破断強度が0.1N/mm<sup>2</sup>未満または自立膜製膜不可。

[0063] <イオン伝導度評価>

上記で作製した評価用第1固体電解質層について、以下の手法でイオン伝

導度を測定した。露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、評価用第1固体電解質層を $\phi 10\text{mm}$ に打ち抜いた。セラミックス製の円筒チューブ治具( $\phi 10.2\text{mm}$ )に打ち抜いた評価用第1固体電解質層を挿し入れ、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$ で一軸プレス成型し、 $\text{Al}/$ 評価用第1固体電解質層/ $\text{Al}$ のブロッキングセルを作製した。なお、比較参考例1-1の評価用第1固体電解質層については、自立膜を製膜できなかったため、評価用第1固体電解質層に代えて、固体電解質としてのアルジロナイト型硫化物固体電解質( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径( $D_{50}$ ) $3\mu\text{m}$ )を粉体の状態で上記円筒チューブ治具に入れ、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$ で一軸プレス成型し、 $\text{Al}/$ 評価用第1固体電解質層/ $\text{Al}$ のブロッキングセルを作製した。当該ブロッキングセルについて、電気化学インピーダンス分光法(EIS)(測定装置:ソーラートロン社製、1260)により、振幅 $10\text{mV}$ 、 $1\text{MHz}\sim 0.1\text{Hz}$ でのインピーダンスを測定した。コール・コールプロットにおけるX軸との切片から抵抗を算出し、サンプルの断面積および厚みから規格化し、イオン伝導度を求めた。比較参考例1-1(バインダ量0質量%)のイオン伝導度を100としたときの各イオン伝導度の相対値を、下記表3に示す。

[0064]



[表1]

表 1

	正極活物質層		第1固体電解質層		第2固体電解質層		負極活物質層		短絡	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
	サイズ (cm)	サイズ (cm)	サイズ (cm)	バインダ	サイズ (cm)	バインダ	サイズ (cm)	バインダ			
実施例 1	2.0×2.0	2.5×2.5	PTFE	PTFE	2.2×2.2	SBR	2.2×2.2	2.2×2.2	○	100	99
実施例 2	2.2×2.2	2.2×2.2	PTFE	PTFE	2.4×2.4	SBR	2.4×2.4	2.4×2.4	○	85	60
比較例 1	2.0×2.0	2.0×2.0	PTFE	PTFE	2.0×2.0	SBR	2.0×2.0	2.0×2.0	×	70	35
比較例 2	2.0×2.0	2.5×2.5	PTFE	PTFE	なし	なし	2.2×2.2	2.2×2.2	×	75	30

[0065] [表2]

表2

	正極活物質層		第1固体電解質層		第2固体電解質層		（負極活物質層）		ハンドリング	短絡	初期容量 （相対値）	容量維持率 （%）
	サイズ	サイズ	サイズ	バインダ	サイズ	バインダ	サイズ	バインダ				
実施例1	2.0×2.0	2.5×2.5	2.5×2.5	PTFE	2.2×2.2	SBR	2.2×2.2	2.2×2.2	○	○	100	99
実施例3	2.0×2.0	2.5×2.5	2.5×2.5	PTFE	2.2×2.2	PVdF	2.2×2.2	2.2×2.2	実施例1 と同様	○	95	90
比較例3	2.0×2.0	2.5×2.5	2.5×2.5	PVdF	2.2×2.2	SBR	2.2×2.2	2.2×2.2	△	△	85	60
比較例4	2.0×2.0	2.5×2.5	2.5×2.5	PTFE	2.2×2.2	PTFE	2.2×2.2	2.2×2.2	○	×	70	35
比較例5	2.0×2.0	2.5×2.5	2.5×2.5	SBR	2.2×2.2	SBR	2.2×2.2	2.2×2.2	×	○	95	64

[0066] [表3]

表3

	バインダ量 (質量%)	イオン伝導度 (相対値)	ハンドリング	備考
比較参考例1-1	0	100	×	
比較参考例1-2	1	99	△	
参考例1-1	3	98	○	
参考例1-2	5	97	○	
参考例1-3	10	96	○	
参考例1-4	20	90	○	実施例1の 第1固体電解質層 と同じ
参考例1-5	30	85	○	
参考例1-6	50	75	○	
比較参考例1-3	55	50	○	

[0067] 表1および表2に示す結果から、本発明によれば、固体電解質層を備えた全固体電池において、短絡をよりいっそう抑制できることがわかる。なお、比較例3および5は、第1固体電解質層のハンドリング性（引張強度）が不十分であるため、外周部の割れや欠けを防ぐための保護部材等が必要となり、エネルギー密度の低下を招くことなく短絡を抑制することができない場合があることが判明した。

### 符号の説明

- [0068] 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 正極、  
 15 正極活物質層、  
 17 固体電解質層、  
 17a 第1固体電解質層、  
 17b 第2固体電解質層、

- 1 9 単電池層、
- 2 1 発電要素、
- 2 5 負極集電板、
- 2 7 正極集電板、
- 2 9 ラミネートフィルム。

## 請求の範囲

[請求項1]

正極活物質層を有する正極と、  
負極活物質層を有する負極と、  
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た、全固体電池であって、

前記固体電解質層は、前記正極活物質層に隣接し、第1固体電解質および第1バインダを含む第1固体電解質層と、前記負極活物質層に隣接し、第2固体電解質および第2バインダを含む第2固体電解質層とを有し、

前記第1バインダは、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンからなる群から選択される少なくとも1種を含み、

前記第2バインダは、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、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、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、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、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、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スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種を含み、

前記発電要素を平面視した際に、前記正極活物質層の外周端の少なくとも一部が、前記第1固体電解質層の外周端または前記第2固体電解質層の外周端よりも内側に位置する、全固体電池。

[請求項2]

前記発電要素を平面視した際に、前記第2固体電解質層の外周端の少なくとも一部が、前記第1固体電解質層の外周端よりも内側に位置

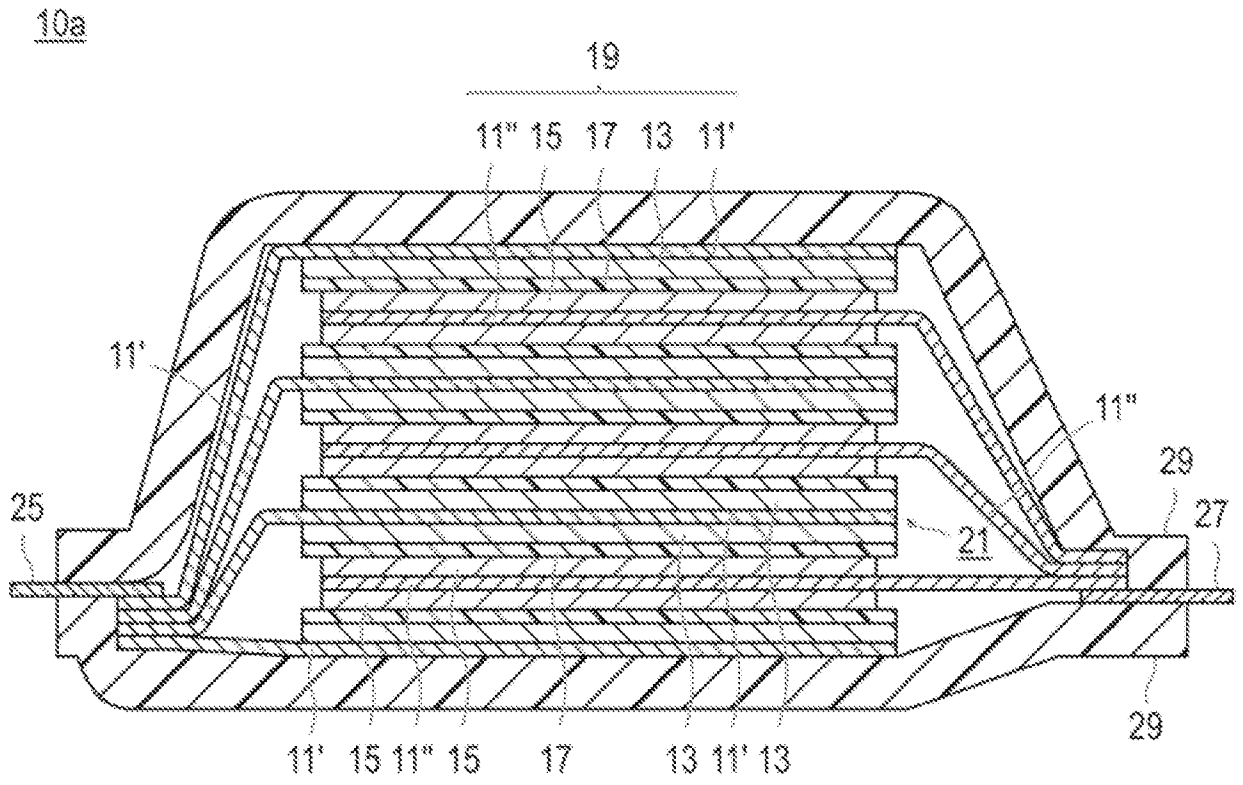
する、請求項 1 に記載の全固体電池。

[請求項3] 前記第 1 バインダは、ポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 1 に記載の全固体電池。

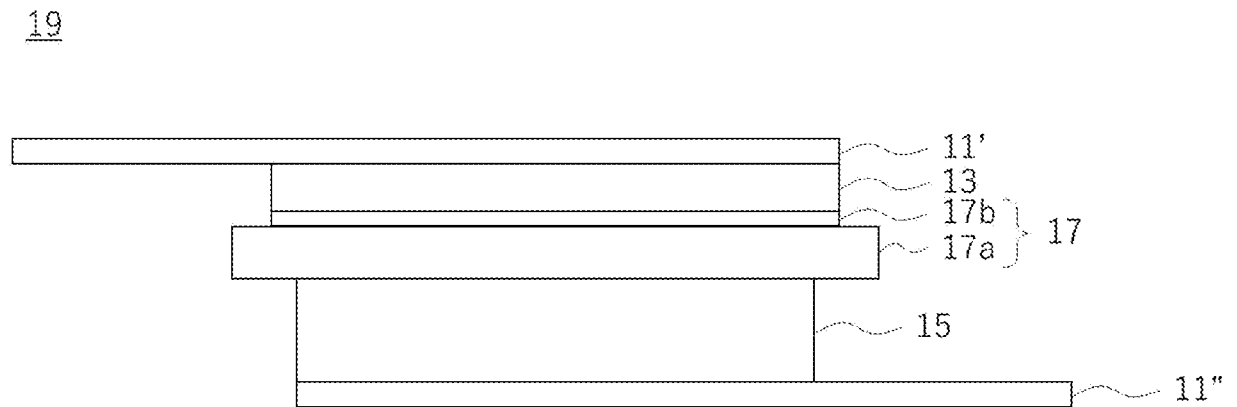
[請求項4] 前記第 1 固体電解質層における前記ポリテトラフルオロエチレンの量が、前記第 1 固体電解質層に含まれる全固形分に対して、3 質量%以上 50 質量%以下である、請求項 3 に記載の全固体電池。

[請求項5] 前記第 2 バインダは、スチレン・ブタジエンゴムまたはポリフッ化ビニリデンを含む、請求項 1 に記載の全固体電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006951

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01B 1/10</i> (2006.01)i FI: H01M10/0562; H01B1/10  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/0562; H01B1/10		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-069967 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 13 April 2015 (2015-04-13) claims 1, 2, paragraph [0009], examples	1, 3-5 2
Y A	JP 2020-129519 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 27 August 2020 (2020-08-27) paragraph [0018]	1, 3-5 2
A	JP 2022-040100 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 March 2022 (2022-03-10) paragraph [0053]	1-5
A	JP 2022-132739 A (TDK CORP.) 13 September 2022 (2022-09-13) claims	1-5
<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 <b>17 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 April 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/006951**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-069967	A	13 April 2015	US 2016/0226096 A1 claims 1, 2, paragraph [0011], examples CN 105531864 A	
JP	2020-129519	A	27 August 2020	US 2020/0259216 A1 paragraphs [0054], [0055]	
JP	2022-040100	A	10 March 2022	US 2022/0069338 A1 paragraph [0067] EP 3961782 A1 KR 10-2022-0028450 A CN 114122506 A	
JP	2022-132739	A	13 September 2022	(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; H01B 1/10(2006.01)i FI: H01M10/0562; H01B1/10		
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; H01B1/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023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		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2015-069967 A (トヨタ自動車株式会社) 13.04.2015 (2015-04-13) 請求項1, 2, [0009], 実施例	1, 3-5 2
Y A	JP 2020-129519 A (トヨタ自動車株式会社) 27.08.2020 (2020-08-27) [0018]	1, 3-5 2
A	JP 2022-040100 A (三星エスディアイ株式会社) 10.03.2022 (2022-03-10) [0053]	1-5
A	JP 2022-132739 A (TDK株式会社) 13.09.2022 (2022-09-13) 特許請求の範囲	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17. 04. 2023	25. 04. 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）  富士 美香 4X 9271  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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/JP2023/006951

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-069967 A	13.04.2015	US 2016/0226096 A1 請求項1, 2, [0011], 実施例 CN 105531864 A	
JP 2020-129519 A	27.08.2020	US 2020/0259216 A1 [0054]-[0055]	
JP 2022-040100 A	10.03.2022	US 2022/0069338 A1 [0067] EP 3961782 A1 KR 10-2022-0028450 A CN 114122506 A	
JP 2022-132739 A	13.09.2022	(ファミリーなし)	