

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6607959号  
(P6607959)

(45) 発行日 令和1年11月20日(2019.11.20)

(24) 登録日 令和1年11月1日(2019.11.1)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 10 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2017-555961 (P2017-555961)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成28年11月29日(2016.11.29)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/085413		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02017/104405	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成29年6月22日(2017.6.22)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2015-245266 (P2015-245266)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成27年12月16日(2015.12.16)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100202898
			弁理士 植松 拓己
		(72) 発明者	望月 宏顕
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用材料、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質と、

周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質と、

周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属原子の少なくとも1種を有する導電助剤とを含み、

前記導電助剤の比表面積が  $1 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ、前記導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比が1.5以上である電極用材料。

【請求項2】

前記導電助剤が、前記周期律表第12族、第13族および第14族に属する金属原子の少なくとも1種の酸化物を含む請求項1に記載の電極用材料。

【請求項3】

前記周期律表第12族、第13族および第14族に属する金属原子がZn、Cd、Ga、In、Ge、SnまたはPbである請求項1または2に記載の電極用材料。

【請求項4】

前記硫化物系無機固体電解質が非晶性である請求項1～3のいずれか1項に記載の電極用材料。

【請求項5】

前記導電助剤の含有量が、全固形成分100質量%中0.01～10質量%である請求

項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電極用材料。

【請求項 6】

前記導電助剤の比表面積が  $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ、前記導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比が  $1.5 \sim 500$  である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電極用材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電極用材料の層を金属箔上に有する全固体二次電池用電極シート。

【請求項 8】

正極活物質層、負極活物質層および無機固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、該正極活物質層および該負極活物質層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電極用材料の層である全固体二次電池。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電極用材料を金属箔上に適用して、電極活物質層を製膜する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

【請求項 10】

正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池を、請求項 9 に記載の製造方法を介して製造する、全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極用材料、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン電池には、電解液が用いられてきた。その電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にした全固体二次電池とする試みが進められている。無機の固体電解質を利用する技術の利点として挙げられるのが、電池の性能全体を総合した信頼性である。例えば、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。このようなリチウムイオン二次電池においては、様々な安全対策が採られている。しかし、過充電時などに不具合を来たすおそれがあり、さらなる対応が望まれる。その抜本的な解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる全固体二次電池が位置づけられる。

30

全固体二次電池の利点としては、電極のスタックによる高エネルギー密度化に適していることが挙げられる。具体的には、電極と電解質を直接並べて直列化した構造を持つ電池にすることができる。このような構造において、電池セルを封止する金属パッケージ、電池セルをつなぐ銅線やバスバーを省略することができるので、電池のエネルギー密度を大幅に高めることができる。また、高電位化が可能な正極材料との相性の良さなども利点として挙げられる。

40

【0003】

上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池として全固体二次電池の開発が進められている（非特許文献 1）。例えば、特許文献 1 には、電極において、粒子状の電極活物質の表面に粒子状の固体電解質と粒子状の導電助剤とを結合させた、レート特性に優れた全固体二次電池を提供できることが記載されている。特許文献 2 には、リチウムイオン伝導性の結晶を含む固体電解質層と、正極層及び負極層の少なくとも一方に集電体層が積層された電池素子を含む、容量の大きい全固体リチウムイオン二次電池が記載されている。また、特許文献 3 には、特定の組成からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の固体電解質とを含有することにより、出力電圧が高く、且つ繰り返しの充放電によっても放電容量が低下し難い正極層を有する全固体リチウムイオン電池が記載されている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】国際公開第2013/121642号

【特許文献2】特開2011-165410号公報

【特許文献3】特開2012-243743号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2013」（平成25年8月）

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記特許文献1～3において、電極活物質層中に導電助剤を含有させることが記載されている。導電助剤は、電極活物質層中の電子伝導性を向上させるために用いられる。電極活物質と導電助剤が連続的に接触することで、電極活物質層の電子伝導性が向上する。しかし、導電助剤が電極活物質に接触する面積の分、電極活物質と固体電解質との接触面積が減り、イオン伝導性が低下する。すなわち、イオン伝導性の向上と、電子伝導性の向上はトレードオフの関係にある。それ故、電極活物質層中に導電助剤を含有させた場合に、出力特性を良好に保つためには、電極活物質層のイオン伝導性の低下を抑制する必要がある。また、導電助剤の添加量が多すぎる場合には、電極活物質層中の活物質の量が少なくなり、放電容量が低下する。

20

## 【0007】

そこで本発明は、全固体二次電池において、良好な放電容量および出力特性を実現できる電極用材料を提供することを課題とする。また、本発明は、上記電極用材料を用いた全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池を提供することを課題とする。さらに、本発明は、上記全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは上記問題に鑑み、硫化物系無機固体電解質を用いる場合に、リチウムイオン伝導性と電子伝導性を両立して向上させるために鋭意検討を行った。本発明者らは、導電助剤の比表面積と、導電助剤を構成する粒子の軸長さの比をとるとともに特定の範囲に設定することによって、イオン伝導性を低下させることなく、十分な電子伝導性を付与し、放電容量と出力特性を両立して向上させた全固体二次電池を作製することができることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

## 【0009】

<1>活物質と、

周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質と、

40

周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属原子の少なくとも1種を有する導電助剤とを含み、

導電助剤の比表面積が $1 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつ、導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比が1.5以上である電極用材料。

<2>導電助剤が、周期律表第12族、第13族および第14族に属する金属原子の少なくとも1種の酸化物を含む<1>に記載の電極用材料。

<3>周期律表第12族、第13族および第14族に属する金属原子がZn、Cd、Ga、In、Ge、SnまたはPbである<1>または<2>に記載の電極用材料。

<4>硫化物系無機固体電解質が非晶性である<1>～<3>のいずれか1つに記載の電

50

極用材料。

< 5 > 導電助剤の含有量が、全固形成分 100 質量%中 0.01 ~ 10 質量%である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の電極用材料。

< 6 >

導電助剤の比表面積が  $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ、前記導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比が  $1.5 \sim 500$  である < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の電極用材料。

< 7 > < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の電極用材料の層を金属箔上に有する全固体二次電池用電極シート。

< 8 > 正極活物質層、負極活物質層および無機固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも 1 層が、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の電極用材料の層である全固体二次電池。

< 9 > < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の電極用材料を金属箔上に適用して、電極活物質層を製膜する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

< 10 > 正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池を、< 9 > に記載の製造方法を介して製造する、全固体二次電池の製造方法。

10

#### 【0010】

本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

20

本明細書において、単に「アクリル」と記載するときは、メタアクリルおよびアクリルの両方を含む意味で使用する。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の電極用材料は、全固体二次電池の作製に用いることにより、放電容量を向上させ、良好な出力特性を示す全固体二次電池を実現することができる。また、本発明の全固体二次電池用電極シートは、全固体二次電池に用いることにより、放電容量を向上させ、良好な出力特性を示す全固体二次電池を実現することができる。さらに、本発明の全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法によれば、上記の優れた性能を有する全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池を製造することができる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池を模式化して示す縦断面図である。

【図2】実施例で利用した試験装置を模式的に示す縦断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層、負極活物質層および無機固体電解質層を具備する。

40

本発明においては、活物質と、周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質と、周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属原子の少なくとも1種を有する導電助剤とを含んでおり、導電助剤の比表面積が  $1 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比が 1.5 以上である電極用材料を用いて電極活物質層を形成する。

本明細書において、正極活物質層と負極活物質層をあわせて電極層または電極活物質層と称することがある。また、本発明に用いられる電極活物質は、正極活物質層に含有される正極活物質と、負極活物質層に含有される負極活物質があり、いずれかまたは両方を合わせて示すのに単に活物質または電極活物質と称することがある。

50

以下、本発明の全固体二次電池の好ましい実施形態について説明する。

【0014】

<全固体二次電池>

図1は、本発明で規定する全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）の好ましい実施形態を模式化して示す断面図である。本実施形態で得られる全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に積層してなる構造を有しており、隣接する層同士は直に接触している。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ $e^-$ ）が供給され、そこにリチウムイオン（ $Li^+$ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたリチウムイオン（ $Li^+$ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。以下、図1の層構成を有する全固体二次電池を全固体二次電池シートと称することもある。

10

【0015】

正極活物質層4、固体電解質層3、負極活物質層2の厚さは特に限定されない。なお、一般的な電池の寸法を考慮すると、上記各層の厚さは10～1,000 $\mu m$ が好ましく、20 $\mu m$ 以上500 $\mu m$ 未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層4、固体電解質層3および負極活物質層2の少なくとも1層の厚さが、50 $\mu m$ 以上500 $\mu m$ 未満であることがさらに好ましい。

【0016】

- 電極用材料 -

以下、本発明の電極用材料の含有成分を説明する。

本発明の電極用材料は、二次電池、好ましくは全固体二次電池が備える電極活物質層を形成する材料として用いられる。本発明の電極用材料により形成される電極活物質層は、特に限定されず、目的とする電極活物質層に応じて、含有成分が適宜に設定される。例えば、以下のように、正極形成用材料（正極用材料）又は負極形成用材料（負極用材料）とすることができる。

20

本発明の電極用材料は、正極活物質を含有させることにより正極用材料として用いることができる。一方、負極活物質を含有させることにより負極用材料として用いることができる。本発明の電極用材料は正極用材料であることが好ましい。

【0017】

以下、正極活物質を含有する本発明の電極用材料を本発明の正極用材料と称する。本発明の正極用材料は、本発明の全固体二次電池を構成する正極活物質層の成形材料として好ましく適用される。

30

一方、負極活物質を含有する本発明の電極用材料を本発明の負極用材料と称する。本発明の負極用材料は、本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層の成形材料として好ましく適用される。

本発明の全固体二次電池が具備する正極活物質層は、本発明の正極用材料を用いて作製することが好ましく、本発明の全固体二次電池が具備する負極活物質層は、本発明の負極用材料を用いて作製することが好ましい。

【0018】

- 正極活物質 -

正極用材料に用いられる正極活物質について説明する。正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限されず、遷移金属酸化物や、硫黄などのLiと複合化できる元素などでもよい。中でも、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素としてCo、Ni、Fe、Mn、CuおよびVから選択される1種以上の元素を有することがより好ましい。

40

遷移金属酸化物の具体例としては、(MA)層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、(MB)スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、(MC)リチウム含有遷移金属リン酸化合物、(MD)リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物、(ME)リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

50

## 【0019】

(MA)層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム [LCO])、 $\text{LiNi}_2\text{O}_2$  (ニッケル酸リチウム)  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

(MB)スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$  が挙げられる。

(MC)リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  等のオリビン型リン酸鉄塩、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  等のピロリン酸鉄類、 $\text{LiCoPO}_4$  等のリン酸コバルト類、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD)リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$  等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  等のフッ化リン酸マンガン塩、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME)リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  等が挙げられる。

## 【0020】

本発明で使用する正極活物質の形状は特に制限されないが、粒子状が好ましい。本発明で使用する正極活物質の体積平均粒子径 (球換算平均粒子径) は特に限定されない。例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  が好ましい。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の体積平均粒子径 (球換算平均粒子径) は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-920 (商品名、HORIBA社製) を用いて測定することができる。

## 【0021】

正極活物質の含有量は特に限定されないが、正極用材料中の固形成分 100 質量%において、10 ~ 95 質量% が好ましく、20 ~ 90 質量% がより好ましい。

## 【0022】

正極活物質層の単位面積 ( $\text{cm}^2$ ) 当たりの正極活物質の質量 (mg) (目付量) は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、任意に決めることができる。

## 【0023】

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0024】

- 負極活物質 -

以下、本発明の負極用材料に用いられる負極活物質について説明する。

負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、Sn や Si、In 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及び/又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

## 【0025】

負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及び PAN (ポリアクリロニトリル) 系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を

10

20

30

40

50

挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

【0026】

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料と黒鉛系炭素質材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

10

【0027】

負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、2 $\theta$ 値で20°~40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

20

【0028】

上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13（IIIB）族~15（VB）族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBiの1種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、SnO、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SnSiO<sub>3</sub>、GeS、SnS、SnS<sub>2</sub>、PbS、PbS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、SnSiS<sub>3</sub>などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>であってよい。

30

【0029】

負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子サイズは、0.1 $\mu$ m~60 $\mu$ mが好ましい。所定の粒子サイズにするには、通常の粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、巡回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

40

【0030】

負極活物質の含有量は特に限定されないが、本発明の負極用材料中、固形成分100質量%において、10~95質量%であることが好ましく、20~90質量%であることがより好ましい。

【0031】

負極活物質層の単位面積（cm<sup>2</sup>）当たりの負極活物質の質量（mg）（目付量）は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、任意に決めることができる。

【0032】

上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

50

- 無機固体電解質 -

無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiFSI、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性（以下、金属のイオン伝導性とも称する。）を有するものであれば特に限定されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

10

【0034】

本発明において、無機固体電解質は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質（すなわち、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンを伝導可能な無機固体電解質）である。無機固体電解質は硫化物系無機固体電解質と酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明においては、硫化物系無機固体電解質を用いる。以下、硫化物系無機固体電解質を単に無機固体電解質と称することもある。

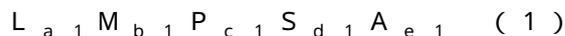
【0035】

20

- 硫化物系無機固体電解質 -

硫化物系無機固体電解質は、硫黄（S）を含有し、かつ、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、SおよびPを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、目的または場合に応じて、Li、SおよびP以外の他の元素を含んでもよい。

例えば下記式（1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。



30

式（1）中、LはLi、NaおよびKから選択される元素を示し、Liが好ましい。

Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。なかでもMは、B、Sn、Si、Al又はGeが好ましく、Sn、Al又はGeがより好ましい。Aは、I、Br、Cl又はFを示し、I又はBrが好ましく、Iが特に好ましい。a<sub>1</sub>～e<sub>1</sub>は各元素の組成比を示し、a<sub>1</sub>：b<sub>1</sub>：c<sub>1</sub>：d<sub>1</sub>：e<sub>1</sub>は1～12：0～1：1：2～12：0～5を満たす。a<sub>1</sub>は1～9が好ましく、1.5～4がより好ましい。b<sub>1</sub>は0～0.5が好ましい。d<sub>1</sub>は3～7が好ましく、3.25～4.5がより好ましい。e<sub>1</sub>は0～3が好ましく、0～1がより好ましい。

【0036】

40

式（1）において、L、M、P、S及びAの組成比は、好ましくはb<sub>1</sub>、e<sub>1</sub>が0であり、より好ましくはb<sub>1</sub>=0、e<sub>1</sub>=0で且つa<sub>1</sub>、c<sub>1</sub>及びd<sub>1</sub>の比がa<sub>1</sub>：c<sub>1</sub>：d<sub>1</sub>=1～9：1：3～7であり、さらに好ましくはb<sub>1</sub>=0、e<sub>1</sub>=0で且つa<sub>1</sub>：c<sub>1</sub>：d<sub>1</sub>=1.5～4：1：3.25～4.5である。各元素の組成比は、後述するように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

【0037】

上記硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、PおよびSを含有するLi-P-S系ガラス、またはLi、PおよびSを含有するLi-P-S系ガ

50

ラスセラミックスを用いることができる。

上記硫化物系無機固体電解質は、[ 1 ] 硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と硫化リン (例えば五硫化二磷 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ))、[ 2 ] 硫化リチウムと単体燐および単体硫黄の少なくとも一方、または [ 3 ] 硫化リチウムと硫化リン (例えば五硫化二磷 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ )) と単体燐および単体硫黄の少なくとも一方、の反応により製造することができる。

【 0 0 3 8 】

$\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスおよび  $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  のモル比で、好ましくは  $65:35\sim 85:15$ 、より好ましくは  $68:32\sim 77:23$  である。 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度をより高めることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは  $1\times 10^{-4}\text{ S/cm}$  以上、より好ましくは  $1\times 10^{-3}\text{ S/cm}$  以上とすることができる。上限は特にないが、 $1\times 10^{-1}\text{ S/cm}$  以下であることが実際的である。

10

【 0 0 3 9 】

具体的な化合物例としては、例えば  $\text{Li}_2\text{S}$  と、第 13 族～第 15 族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が、高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

20

30

【 0 0 4 0 】

結晶質 (結晶性) の硫化物系無機固体電解質は、非結晶 (非晶性) の硫化物系無機固体電解質と比較して、硬く、接触形状が変形しにくく、導電助剤との界面に、空隙が残るおそれがある。そのため、本発明に用いられる硫化物系無機固体電解質は、非結晶 (非晶性) の硫化物系無機固体電解質が好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

無機固体電解質の体積平均粒子径は特に制限されないが、 $0.01\ \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質の形状は粒子が好ましく、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水 (水に不安定な物質の場合はヘプタン) を用いて  $20\ \text{mL}$  サンプル瓶中で  $1$  質量% の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、 $1\ \text{kHz}$  の超音波を  $10$  分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折 / 散乱式粒度分布測定装置  $\text{LA}-920$  (商品名、 $\text{HORIBA}$  社製) を用いて、温度  $25$  で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを  $50$  回行い、体積平均粒子径を得る。その

50

他の詳細な条件等は必要により「JIS Z 8828:2013「粒子径解析 - 動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

【0042】

無機固体電解質の電極用材料中の固形成分における含有量は、電池性能と、界面抵抗の低減と維持効果の両立を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

なお、本明細書において固形成分とは、170℃で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後述の分散媒体以外の成分を指す。

10

【0043】

固体電解質層の単位面積( $\text{cm}^2$ )当たりの固体電解質の質量(mg)(目付量)は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、任意に決めることができる。

【0044】

上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

(導電助剤)

本発明の電極用材料は、導電助剤を含む。本発明に用いられる導電助剤は、周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属原子の少なくとも1種を有し、比表面積が $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ導電助剤を構成する粒子の長軸長と短軸長の比(アスペクト比)が1.5以上である。

20

【0046】

本発明に用いられる導電助剤が周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属原子を有することで、十分な電子伝導性と、コストなど、入手適性の両立が可能となる。

【0047】

本発明に用いられる導電助剤の比表面積は、 $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

30

導電助剤の比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、導電助剤の比重が小さくなりすぎる。そのため、同質量の比表面積 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える導電助剤を用いると、電極層において単位体積当たりの導電助剤の占める体積が大きくなる。その結果、電極活物質と無機固体電解質との接触面積が少なくなり、全固体二次電池の放電容量が低下する。

一方、導電助剤の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電極活物質層において単位体積当たりの導電助剤の占める体積が少なくなる。その結果、電極活物質と導電助剤との接触面積が小さくなり、全固体二次電池の出力特性が低下する。

本発明に用いられる導電助剤の比表面積の下限は、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。一方、上限は、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。

40

本発明に用いられる導電助剤の比表面積は、実施例の項に記載の測定方法を参照して測定することができる。

【0048】

上述のように比表面積を特定の値とすることにより、導電助剤の含有量に起因する全固体二次電池の出力特性および放電容量の低下を防止することができる。本発明では全固体二次電池のさらなる性能向上のため、特定のアスペクト比を有する導電助剤を採用する。

本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子のアスペクト比は、1.5以上である。アスペクト比が1.5未満であると、活物質と導電助剤との電子伝導パスの連続的な接続が不十分であり、電極活物質層中の電子伝導性が低く、全固体二次電池の出力特性を向上さ

50

せることができない。

【0049】

本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子のアスペクト比の上限は特に制限されないが、10,000以下が好ましく、5,000以下がより好ましく、1,000以下がより好ましく、500以下がより好ましく、300以下がより好ましく、100以下がさらに好ましい。上限値以下であることにより、活物質層内での分散が容易であり、導電助剤が活物質層を突き抜けることによる短絡を効率的に防止することができる。

本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子のアスペクト比は、実施例の項に記載の測定方法を参照して測定することができる。

【0050】

本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子の短軸長の上限は特に制限されないが、10 μm以下が好ましく、8 μm以下がより好ましく、5 μm以下が特に好ましい。一方、本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子の短軸長の下限は特に制限されないが、1 nm以上が好ましく、3 nm以上がより好ましく、5 nm以上が特に好ましい。

また、本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子の短軸長の平均値の上限は特に制限されないが、8 μm以下が好ましく、5 μm以下がより好ましく、3 μm以下が特に好ましい。一方、本発明に用いられる導電助剤を構成する粒子の短軸長の平均値の下限は特に制限されないが、1 nm以上が好ましく、2 nm以上がより好ましく、3 nm以上が特に好ましい。

ここで、「導電助剤を構成する粒子の短軸長の平均値」とは、実施例の項に記載の測定方法で算出される50個の導電助剤を構成する粒子の最小長（短軸長）のうち、上下1割を除いた導電助剤の短軸長の平均値を意味する。

【0051】

なお、導電助剤を構成する粒子の形状は、上記特性を満たす限り、特に制限されないが、固体粒子からの剥がれの防止と、固体粒子との接触点の確保の観点から、例えば、針状、筒状、ダンベル状、円盤状、楕円球状が好ましい。

【0052】

本発明に用いられる導電助剤の比表面積が1~500 m<sup>2</sup>/gであり、かつアスペクト比が1.5以上であることにより、活物質と導電助剤とが十分に接触し、電子伝導パスが効率的に形成でき、電極層中における電子伝導性を高くすることができる。そのため、加圧によらずに、全固体二次電池の放電容量と出力特性を共に高くすることができる。さらに、硫化物系無機固体電解質は、本発明の規定を満たさない導電助剤と併用すると、接触が十分に取れず、固体粒子界面における電子伝導性を十分に得ることができない。しかし、本発明では、上記導電助剤を使用することにより、上記利点を得ることができる。

【0053】

ここで、「加圧によらずに」とは、電極間に加圧をせずに全固体二次電池を駆動する場合または1 MPa以下の圧力をかけて全固体二次電池を駆動する場合を意味する。大気圧0.1 MPaおよび、大気圧以上の圧力がかかる場合（1 MPaまで）においても電池のシート化処理（例えばラミネート処理）に伴う加圧目的ではない1 MPa以下の圧力の印加による場合は加圧には該当しない。

【0054】

本発明に用いられる導電助剤は、電極活物質の表面性との一致による、濡れ性の向上が期待できること、および、高い剛性を有し、電極活物質層内での電子伝導パス形成に有利であることから、酸化物であることが好ましい。

【0055】

周期律表第12族、第13族または第14族に属する金属元素の具体例として、Al、Zn、Cd、Ga、In、Ge、SnおよびPbが挙げられ、Zn、Cd、Ga、In、Ge、SnおよびPbが十分な電子伝導性と、コストなどの入手適性、また電気化学的安定にバランスがとれているので好ましい。

なお、これらの金属は合金として本発明の電極用材料に含まれていてもよく、そのよう

10

20

30

40

50

な合金として、周期律表第 12 族、第 13 族または第 14 族に属する金属元素同士からなる合金が挙げられる。

【0056】

本発明の電極用材料における導電助剤の含有量は特に制限されないが、電極用材料の固形成分 100 質量%中、0.01 ~ 10 質量%であることが好ましく、0.05 ~ 8 質量%であることがより好ましく、0.1 ~ 7 質量%であることがさらに好ましく、0.1 ~ 3 質量%であることがさらに好ましく、0.1 ~ 2.5 質量%であることがさらに好ましく、0.1 ~ 2.0 質量%であることがさらに好ましい。上記の範囲であれば、本発明の電極用材料を用いて作製される電極活物質層中の電子伝導度が良好であり、かつ電極活物質層中の電極活物質の組成比も高い水準で確保できるためである。なお、本発明の電極用材料における導電助剤の含有量は、放電容量の観点から、電極用材料の固形成分 100 質量%中、0.1 ~ 1.5 質量%としてもよく、好ましくは 0.1 ~ 0.8 質量%としてもよい。

10

【0057】

本発明に用いられる導電助剤は、上記所定範囲の、比表面積および導電助剤を構成する粒子のアスペクト比を満たす市販品を用いることができる。具体例としては、FT-1000 (商品名、石原産業製、比表面積  $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、アスペクト比 13)、FT-2000 (商品名、石原産業製、比表面積  $13 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、アスペクト比 14)、FT-3000 (商品名、石原産業製、比表面積  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、アスペクト比 19) および FS-10P (商品名、石原産業製、比表面積  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、アスペクト比 70) が挙げられる。

20

【0058】

また、本発明に用いられる導電助剤は、常法により合成することもできる。

【0059】

- 分散剤 -

本発明の電極用材料は、分散剤を含有してもよい。

分散剤を含有することで、電極活物質等の固体粒子同士の凝集を抑制し、固体粒子が均一に分散した電極活物質層を形成することができ、全固体二次電池の出力向上に寄与する。

【0060】

分散剤は、分子量 200 以上 3000 未満の低分子またはオリゴマーからなり、下記官能基群 (I) から選択される少なくとも 1 種の官能基と、炭素数 8 以上のアルキル基または炭素数 10 以上のアリール基を同一分子内に含有することが好ましい。

30

官能基群 (I) : 酸性基、塩基性窒素原子を有する基、(メタ)アクリル基、(メタ)アクリルアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、シアノ基、チオール基及びヒドロキシ基

【0061】

分散剤の分子量として、より好ましくは 300 以上 2000 未満であり、特に好ましくは 500 以上 1000 未満である。上記上限値未満であると、粒子の凝集が生じにくくなり、出力の低下を効果的に抑制することができる。また上記下限値以上であると、全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーを塗布し乾燥する段階で揮発しにくくなる。

40

【0062】

官能基群 (I) のなかでも酸性基 (例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基)、塩基性窒素原子を有する基 (例えば、アミノ基)、シアノ基が好ましく、酸性基がより好ましい。酸性基のなかでもカルボキシ基が特に好ましい。

【0063】

粒子分散剤は炭素数 8 以上のアルキル基又は炭素数 10 以上のアリール基を有する。

【0064】

炭素数 8 以上のアルキル基は、総炭素数が 8 以上のアルキル基であればよく、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよく、炭化水素である場合に限らず炭素-炭素結合間にヘテロ原子を含有してもよい。また、炭素数 8 以上のアルキル基は、無置換でもよく、

50

さらに置換基を有していてもよく、置環基を有する場合、置換基がハロゲン原子であることが好ましい。さらに途中に不飽和炭素 炭素結合を有していても良い。

【 0 0 6 5 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【 0 0 6 6 】

炭素数 8 以上のアルキル基としては、炭素数 8 以上 5 0 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 8 以上 3 0 以下のアルキル基がより好ましく、炭素数 8 以上 2 0 以下のアルキル基がさらに好ましく、炭素数 8 以上 1 8 以下のアルキル基が特に好ましい。

具体的には、ノルマルオクチル基、ノルマルデシル基、ノルマルドデシル基、ノルマルテトラデシル基、ノルマルヘキサデシル基、ステアリル基、ラウリル基、リノール基、リノレン基、2 - エチルヘキシル基、2 - エチルオクチル基、2 - エチルドデシル基、ポリエチレングリコールモノメチル基、パーフルオロオクチル基またはパーフルオロドデシル基等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

これらの中でも、ノルマルオクチル基、2 - エチルヘキシル基、ノルマルノニル基、ノルマルデシル基、ノルマルウンデシル基、ノルマルドデシル基、ノルマルテトラデシル基またはノルマルオクタデシル基（ステアリル基）が好ましい。

【 0 0 6 8 】

炭素数 8 以上のアルキル基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、フェニル基またはナフチル基等の炭素数 6 以上アリアル基、またはハロゲン原子等が挙げられる。例えば、アリアル基で置換されたアルキル基、ハロゲンで置換されたハロゲン化アルキル基であってもよい。

【 0 0 6 9 】

炭素数 1 0 以上のアリアル基は、総炭素数が 1 0 以上のアリアル基であればよく、炭化水素である場合に限らず炭素 - 炭素結合間にヘテロ原子を含有してもよい。また、炭素数 1 0 以上のアリアル基は、無置換でもよく、さらに置換基を有していてもよく、置環基を有する場合、置換基がハロゲン原子であることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

炭素数 1 0 以上のアリアル基としては、炭素数 1 0 以上 5 0 以下のアリアル基が好ましく、炭素数 1 0 以上 3 0 以下のアリアル基がより好ましく、炭素数 1 0 以上 2 0 以下のアリアル基がさらに好ましく、炭素数 1 0 以上 1 8 以下のアリアル基が特に好ましい。

具体的には、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、ターフェニル基、ナフタセニル基、ペンタセニル基、ベンゾピレニル基、クリセニル基、トリフェニレニル基、コランニユレニル基、コロネニル基、オパレニル基等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

これらの中でも、縮環式芳香族炭化水素基が好ましい。

【 0 0 7 2 】

炭素数 1 0 以上のアリアル基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、置換基としては、ノルマルオクチル基等の炭素数 8 以上のアルキル基またはハロゲン原子等が挙げられる。例えば、アルキル基に置換したアリアル基であってもよい。

【 0 0 7 3 】

特に好ましい組み合わせとしては、同一分子内にカルボキシ基と炭素数 8 以上のアルキル基を有する組み合わせであり、具体的には長鎖飽和脂肪酸、長鎖不飽和脂肪酸がより好適に用いることができる。

【 0 0 7 4 】

同一分子内に官能基群 ( I ) で表される基を 2 つ以上有し、かつ、炭素数 8 以上のアルキル基または炭素数 1 0 以上のアリアル基を 2 つ以上有することがより好ましい。

分散剤の含有量は、特に制限されないが、電極用材料の固形成分 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % が好ましく、0 . 1 ~ 1 0 質量 % がより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0075】

- リチウム塩 -

本発明の電極用材料は、リチウム塩を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はなく、例えば、特開2015-088486号公報の段落0082~0085記載のリチウム塩が好ましい。

## 【0076】

リチウム塩の含有量は、無機固体電解質100質量部に対して0質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

## 【0077】

- バインダー -

本発明の電極用材料はバインダーを含有してもよい。

本発明で使用するバインダーは、有機ポリマーであれば特に限定されない。

本発明に用いることができるバインダーは、通常、電池材料の正極または負極用結着剤として用いられるバインダーが好ましく、特に制限はなく、例えば、以下に述べる樹脂からなるバインダーが好ましい。

## 【0078】

含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニルジフルオライド(PVdF)、ポリビニルジフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(PVdF-HFP)が挙げられる。

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム(SBR)、水素添加スチレンブタジエンゴム(HSBR)、ブチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレンが挙げられる。

アクリル樹脂としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソプロピル、ポリ(メタ)アクリル酸イソブチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸ヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸オクチル、ポリ(メタ)アクリル酸ドデシル、ポリ(メタ)アクリル酸ステアシル、ポリ(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル、ポリ(メタ)アクリル酸グリシジル、ポリ(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、およびこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体が挙げられる。

またそのほかのビニル系モノマーとの共重合体も好適に用いられる。例えばポリ(メタ)アクリル酸メチル-ポリスチレン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-スチレン共重合体が挙げられる。

これらは1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0079】

本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの水分濃度は、100ppm(質量基準)以下が好ましい。

また、本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーは、晶析させて乾燥させてもよく、ポリマー溶液をそのまま用いてもよい。金属系触媒(ウレタン化、ポリエステル化触媒=スズ、チタン、ピスマス)は少ない方が好ましい。共重合体中の金属濃度は、100ppm(質量基準)以下が好ましい。

## 【0080】

本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの質量平均分子量は10,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましく、50,000以上がさらに好ましい。上限としては、1,000,000以下が好ましく、200,000以下がより好ましく、100,000以下がさらに好ましい。

## 【0081】

バインダーの電極用材料中での濃度は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗

10

20

30

40

50

の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

本発明では、バインダーの質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量+活物質の質量）/バインダーの質量〕は、1,000~1の範囲が好ましい。この比率はさらに500~2がより好ましく、100~10がさらに好ましい。

【0082】

（分散媒体）

本発明の電極用材料は、上記の各成分を分散させる分散媒体を含有してもよい。分散媒体の具体例としては下記のもの挙げられる。

【0083】

アルコール化合物溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールが挙げられる。

【0084】

エーテル化合物溶媒としては、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンが挙げられる。

【0085】

アミド化合物溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 $\gamma$ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどが挙げられる。

【0086】

アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

【0087】

ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。

【0088】

芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0089】

脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどが挙げられる。

【0090】

ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、イソブチロニトリルなどが挙げられる。

【0091】

10

20

30

40

50

非水系分散媒体としては、上記芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒等が挙げられる。

【0092】

分散媒体は常圧（1気圧）での沸点が50以上であることが好ましく、70以上であることがより好ましい。上限は250以下であることが好ましく、220以下であることがさらに好ましい。上記分散媒体は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0093】

本発明において、これらの中でもニトリル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒および脂肪族化合物溶媒が好ましく、イソブチロニトリルおよびヘプタンがより好ましい。

【0094】

電極用材料の全質量100質量部に対する分散媒体の含有量は、10～10,000質量部が好ましく、30～5,000質量部が好ましく、50～1,000質量部がさらに好ましい。

【0095】

- 固体電解質組成物 -

以下、本発明の全固体二次電池を構成する固体電解質層の成形材料として好ましく適用される固体電解質組成物について説明する。

固体電解質組成物は、上記無機固体電解質を含有し、上記分散剤、リチウム塩、バインダーおよび上記分散媒体を含有してもよい。なお、上記固体電解質組成物は、硫化物系無機固体電解質に代えて、酸化物系無機固体電解質を含有してもよい。

【0096】

分散剤の含有量は、無機固体電解質100質量部に対して0質量部以上が好ましく、0.01質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

【0097】

リチウム塩の含有量は、無機固体電解質100質量部に対して0質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

【0098】

バインダーの固体電解質組成物中での含有量は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

本発明では、バインダーの質量に対する、無機固体電解質の合計質量（総量）の質量比〔無機固体電解質の質量/バインダーの質量〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率はさらに500～2がより好ましく、100～10がさらに好ましい。

【0099】

固体電解質組成物の全質量100質量部に対する分散媒体の含有量は、10～10,000質量部が好ましく、30～5,000質量部が好ましく、50～1,000質量部がさらに好ましい。

【0100】

（固体電解質組成物の含水率）

本発明の電極用材料および上記固体電解質組成物の含水率、すなわち分散媒体を含有する電極用材料または固体電解質組成物としての含水率は、50ppm以下が好ましく、40ppm以下がより好ましく、30ppm以下がさらに好ましい。含水率の下限値は特に制限されないが、0.001ppm以上が実際的である。

なお、電極用材料および固体電解質組成物の含水率は、カールフィッシャー法により測定することができる。測定装置は、例えば、微量水分測定装置CA-200（商品名、三菱化学アナリティック（株）製）、カールフィッシャー液はアクアミクロンAX（商品名、

10

20

30

40

50

三菱化学（株）製）を使用することができる。

上記好ましい範囲にあることで、無機固体電解質として硫化物系無機固体電解質を用いる場合に、硫化物系無機固体電解質と水との反応を抑制することができる。

#### 【0101】

<集電体（金属箔）>

正・負極の集電体は、電子伝導体が好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

10

#### 【0102】

上記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

#### 【0103】

<全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によって行うことができる。具体的には、本発明の電極用材料を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成した全固体二次電池用電極シートとする方法が挙げられる。

20

例えば、正極集電体である金属箔上に正極用材料を塗布し、正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を塗布し、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、負極用材料を塗布し、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極側の集電体（金属箔）を重ねることで、正極活物質層と負極活物質層の間に、固体電解質層が挟まれた、図1に示す構造の全固体二次電池を得ることができる。

#### 【0104】

本発明の全固体二次電池において、電極層は活物質を含有する。イオン伝導性を向上させる観点から、電極層は上記無機固体電解質を含有することが好ましい。また、固体粒子間、電極活物質層 - 固体電解質層間および電極 - 集電体間の結着性向上の観点から、電極層はバインダーを含有することが好ましい。

30

固体電解質層は、無機固体電解質を含有する。固体粒子間および層間の結着性向上の観点から、固体電解質層はバインダーを含有することが好ましい。

#### 【0105】

なお、上記の電極用材料および固体電解質組成物の塗布方法は常法によって行うことができる。このとき、正極活物質層を形成するための正極用材料、無機固体電解質層を形成するための固体電解質組成物および負極活物質層を形成するための負極用材料は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に限定されない。なお、下限は30以上が好ましく、60以上がより好ましく、上限は、300以下が好ましく、250以下がより好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒体を除去し、固体状態にすることができる。

40

#### 【0106】

<全固体二次電池の用途>

本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯

50

テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源などが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

#### 【0107】

なかでも、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い信頼性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の信頼性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

10

#### 【0108】

本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

(1) バインダーを含有する正極用材料。

(2) 上記正極用材料を金属箔上に適用し、正極活物質層を形成してなる全固体二次電池用電極シート。

(3) 上記正極用材料を金属箔上に適用して正極活物質層を形成し、正極活物質層上に固体電解質組成物を適用して固体電解質層を形成し、固体電解質層上に負極用材料を適用して負極活物質層を形成してなる全固体二次電池用電極シート。

20

(4) 上記正極用材料を金属箔上に適用し、製膜する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

(5) 電極活物質層が、分散媒体によって硫化物系無機固体電解質が分散されたスラリーを湿式塗布し製膜される全固体二次電池の製造方法。

なお、金属箔上に電極用材料または固体電解質組成物を適用する方法には、例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布、パーコート塗布が挙げられる。

#### 【0109】

全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のLi-P-S等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質粒子のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

30

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のLi-P-Sが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Liイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Liイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがあるが、上記のイオン輸送材料としての電解質と区別するときにはこれを「電解質塩」または「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては例えばLiTFSI（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）が挙げられる。

40

本発明において「電極用材料」または「組成物」というときには、2種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0110】

以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において「部」および「%」という

50

ときには、特に断らない限り質量基準である。また、「室温」は25℃を意味する。

【0111】

- 導電助剤の比表面積の測定方法 -

導電助剤の比表面積の測定は、比表面積測定装置BELSORP mini（商品名、BEL JAPAN社製）を用いて行った。定容量法により吸脱着等温線を測定し、比表面積（BET）を算出した。

【0112】

- 導電助剤を構成する粒子のアスペクト比の測定方法 -

導電助剤を構成する粒子のアスペクト比の測定は、電子顕微鏡像を画像処理することにより、以下のようにして算出した。

走査型電子顕微鏡（SEM）（PHILIPS社製XL30（商品名））を用いて1000～3000倍にて撮影した任意の3視野のSEM像を、BMP（ビットマップ）ファイルに変換し、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PC（商品名）の統合アプリケーションである「A像くん」で50個の導電助剤の粒子の画像を取り込み、画像中で重なりなく、粒子が見えている状態で、各粒子の長さの最大値と最小値を読み取り、下記の手順で算出した。「粒子の長さの最大値」とは、粒子の外周のある点から他の点までの距離のうち、最大のものを意味する。一方、「粒子の長さの最小値」とは、粒子の外周のある点から他の点までの線分であって、上記最大値を示す線分と直交するもののうち、距離が最小のものを意味する。

50個の粒子の最大長（長軸長）のうち、上下5点を除く40点の平均値（A）を求めた。次に、50個の粒子の最小長（短軸長）のうち、上下5点を除く40点の平均値（B）を求めた。平均値（A）を平均値（B）で割り、アスペクト比を算出した。

【0113】

- 導電助剤の合成 -

（合成例1）

室温で、耐圧容器に、スズ（IV）テトライソプロポキシドの10%イソプロパノール/トルエン混合溶液を50mLとトリエタノールアミン4.2gを投入し、混合した。続いて耐圧容器に、1N水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ滴下し、液のpHを11.2とした。続いて、100℃に加熱し、100℃で24時間保持した後、140℃に昇温し、140℃で72時間保持した。得られたゾルを乾燥後、大気圧下400℃にて4時間焼成し、導電助剤（サンプルA）を得た。比表面積は55m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値は25nm、アスペクト比は1.5であった。

【0114】

（合成例2）

スズ（IV）テトライソプロポキシドの10%イソプロパノール/トルエン混合溶液を50mL、トリエタノールアミン4.2gに加えて、エチレンジアミン0.3gを投入したこと以外は、合成例1と同様にして、導電助剤（サンプルB）を得た。比表面積は65m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値は23nm、アスペクト比は1.8であった。

【0115】

（合成例3）

500mLの三口フラスコに、シュウ酸スズ二水和物0.5g、ポリビニルピロリドン2.5g、エチレングリコール110mLを加え、室温で攪拌した。ポリビニルピロリドンが溶解した後に、195℃に昇温し、3時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、遠心分離機（株式会社トミー精工製、商品名MX-305）により、回転数10,000rpm、15分の条件で遠心分離し、沈殿物を捕集した。得られた沈殿物をエタノールで洗浄し、乾燥させた後、耐熱容器に移し、大気圧下500℃にて1時間焼成し、導電助剤（サンプルC）を得た。比表面積は80m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値は50nm、アスペクト比は2.5であった。

【0116】

（合成例4）

ポリビニルピロリドンを用い、大気下900にて15時間焼成を行った以外は、合成例3と同様にして、導電助剤(サンプルD)を得た。比表面積は $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、短軸長の平均値は800nm、アスペクト比は5であった。

【0117】

サンプルA～Cが本発明の規定を満たす導電助剤であり、サンプルDが比較用の導電助剤である。

【0118】

- 硫化物系無機固体電解質(Li-P-S系ガラス)の合成 -

硫化物系無機固体電解質は、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp 231-235およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp 872-873の非特許文献を参考にして合成した。

10

【0119】

具体的には、アルゴン雰囲気下(露点-70)のグローブボックス内で、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ 、Aldrich社製、純度>99.98%)2.42g、五硫化ニリン( $\text{P}_2\text{S}_5$ 、Aldrich社製、純度>99%)3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳鉢を用いて、5分間混合した。なお、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ はモル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

20

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを66個投入し、上記硫化リチウムと五硫化ニリンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7(商品名)に容器をセットし、温度25、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物固体電解質材料(Li-P-S系ガラス)6.20gを得た。

【0120】

[実施例、比較例]

電極用材料、固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池を下記の通り作製した。

【0121】

- 正極用材料(P-1)の調製 -

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成したLi-P-S系ガラス3.0g、分散媒体としてヘプタン12.3gを投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7(商品名)に容器をセットし、温度25、回転数300rpmで2時間混合した。その後、活物質として $\text{LiCoO}_2$ (日本化学工業(株)製)6.8gと導電助剤としてFT-1000(商品名、石原産業社製)0.2gを容器に投入し、同様に、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25、回転数100rpmで10分間混合を続け、正極用材料(P-1)を調製した。

30

【0122】

- 正極用材料(P-2)～(P-9)および(CP-1)～(CP-3)の調製 -

下記表1に記載の組成に変えた以外は、上記正極用材料(P-1)と同様の方法で、正極用材料(P-2)～(P-9)および(CP-1)～(CP-3)を調製した。

なお、分散媒体はいずれも上記正極用材料(P-1)と同様に12.3g使用した。

40

【0123】

後述の表1に、正極用材料の成分をまとめて記載する。

ここで、正極用材料(P-1)～(P-9)が本発明の規定を満たす正極用材料であり、(CP-1)～(CP-3)が比較の正極用材料である。

【0124】

- 負極用材料(N-1)の調製 -

50

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成したLi-P-S系ガラス4.0g、分散媒体としてヘプタン12.3gを投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25、回転数300rpmで2時間混合した。その後、活物質としてCGB20(商品名、日本黒鉛(株)製)5.0gと導電助剤として上記で合成したサンプルB1.0gを容器に投入し、同様に、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25、回転数200rpmで15分間混合を続け負極用材料を調製した。

【0125】

- 負極用材料(N-2)、(CN-1)および(CN-2)の調製 -

下記表1に記載の組成に変えた以外は、上記負極用材料(N-1)と同様の方法で、負極用材料(N-2)、(CN-1)および(CN-2)を調製した。

なお、分散媒体はいずれも上記負極用材料(N-1)と同様に12.3g使用した。

【0126】

下記表1に、負極用材料の成分をまとめて記載する。

ここで、負極用材料(N-1)および(N-2)が本発明の規定を満たす負極用材料であり、(CN-1)および(CN-2)が比較の負極用材料である。

下記表1において、正極用材料および負極用材料は電極用材料と記載してある。

【0127】

【表1】

電極用材料	固体電解質		活物質		導電助剤		分散媒体
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類
P-1	Li-P-S	30	LCO	68	FT-1000	2	ヘプタン
P-2	Li-P-S	30	LCO	68	FT-2000	2	ヘプタン
P-3	Li-P-S	30	NMC	68	FT-3000	2	ヘプタン
P-4	Li-P-S	30	NMC	68	FS-10P	2	ヘプタン
P-5	Li-P-S	30	NCA	68	サンプルA	2	ヘプタン
P-6	Li-P-S	30	NCA	68	サンプルB	2	ヘプタン
P-7	Li-P-S	30	NCA	68	サンプルC	2	イソブチロニトリル
P-8	Li-P-S	30	NCA	69	サンプルC	1	ヘプタン
P-9	Li-P-S	30	NCA	69.5	サンプルC	0.5	ヘプタン
N-1	Li-P-S	40	CGB20	50	サンプルB	10	ヘプタン
N-2	Li-P-S	30	Sn	65	サンプルC	5	イソブチロニトリル
CP-1	Li-P-S	30	LCO	65	AB	5	ヘプタン
CP-2	Li-P-S	30	LCO	65	パストラン6010	5	イソブチロニトリル
CP-3	Li-P-S	30	LCO	65	サンプルD	5	ヘプタン
CN-1	Li-P-S	40	Si	50	AB	10	ヘプタン
CN-2	Li-P-S	40	CGB20	60	-	-	イソブチロニトリル

【0128】

<表1の注>

(1) Li-P-S: 上記で合成したLi-P-S系ガラス

(2) LCO:  $\text{LiCoO}_2$  コバルト酸リチウム、日本化学工業(株)製

(3) NMC:  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  ニッケルマンガンコバルト酸リチウム

(4) NCA:  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム

(5) CGB20: 商品名、日本黒鉛社製負極活物質

(6) FT-1000: 商品名、石原産業製、酸化チタン母材にSbドーパ $\text{SnO}_2$ を被覆したもの、比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、短軸長の平均値(平均値(B)):  $130\text{nm}$ 、アスペクト比13

(7) FT-2000 : 商品名、石原産業製、酸化チタン母材にSbドーブSnO<sub>2</sub>を被覆したものの、比表面積13m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値(平均値(B)) : 210nm、アスペクト比14

(8) FT-3000 : 商品名、石原産業製、酸化チタン母材にSbドーブSnO<sub>2</sub>を被覆したものの、比表面積5m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値(平均値(B)) : 270nm、アスペクト比19

(9) FS-10P : 商品名、石原産業製、酸化チタン母材にSbドーブSnO<sub>2</sub>を被覆したものの、比表面積30m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値(平均値(B)) : 15nm、アスペクト比70

(10) サンプルA~D : 上記で合成した導電助剤

(11) AB : アセチレンブラック

(12) パストラン6010 ; 商品名、三井金属鉱業製SnO<sub>2</sub>、比表面積55m<sup>2</sup>/g、短軸長の平均値(平均値(B)) : 800nm、アスペクト比1

#### 【0129】

- 固体電解質組成物の調製 -

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成したLi-P-S系ガラス10.0g、分散媒体としてイソブチロニトリル15.0gを投入した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25、回転数300rpmで2時間攪拌を続け、固体電解質組成物を調製した。

#### 【0130】

- 全固体二次電池用負極シートの作製 -

上記で調製した負極用材料(CN-2)を厚み20μmの銅箔上に、アプリーター(商品名:SA-201ペーカース式アプリーター、テスター産業社製)により塗布し、80で1時間加熱後、さらに110で1時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱(120)しながら加圧し(10MPa、1分間)、負極活物質層/銅箔の積層構造を有する全固体二次電池用負極シートを作製した。

#### 【0131】

上記で作製した負極活物質層上に、上記で調製した固体電解質組成物を、アプリーターにより塗布し、80で1時間加熱後、さらに110で6時間加熱した。負極活物質層上に固体電解質層を形成したシートをヒートプレス機を用いて、加熱(120)しながら加圧(10MPa、1分)し、全固体二次電池用負極シートを作製した。

#### 【0132】

- 全固体二次電池用正極シートの作製 -

上記で調製した正極用材料(P-1)を厚み20μmのアルミ箔上に、アプリーターにより塗布し、80で1時間加熱後、さらに110で1時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱(120)しながら加圧(10MPa、1分)し、正極活物質層/アルミ箔の積層構造を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

#### 【0133】

- 全固体二次電池の製造 -

上記で製造した全固体二次電池用負極シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、直径13.0mmの円板状に切り出した全固体二次電池用正極シートの正極用材料の塗布面と固体電解質層が向かい合うように、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の2032型コインケースに入れた。このようにして、下記表2に記載の試験No.101の全固体二次電池(図2の構成を有するコイン電池)を製造した。同様にして、下記表2に記載のNo.102~111およびc11~c13を製造した。

#### 【0134】

2032型コインケース中の全固体二次電池用シートは、図1の構成を有し、全固体二次電池用負極シート(銅箔/負極活物質層)/固体電解質層/全固体二次電池用正極シート(正極活物質層/アルミ箔)の積層構造を有する。正極活物質層、負極活物質層および

10

20

30

40

50

固体電解質層の層厚は、それぞれ順に  $45\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $40\ \mu\text{m}$ であった。

上記で製造した試験 No. 101 ~ 111 および c11 ~ c13 の全固体二次電池について、以下の評価を行った。

【0135】

- 放電容量の測定 -

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名）により測定した。

充電は電池電圧が  $4.2\ \text{V}$  になるまで、電流値  $0.2\ \text{mA}$  で行ない、放電は電池電圧が  $3.0\ \text{V}$  になるまで、電流値  $0.2\ \text{mA}$  で行なった。これを1サイクルとして同様の充放電を繰り返し、3サイクル目の放電容量を電池の放電容量とした。正極面積  $100\ \text{cm}^2$  での放電容量を下記表2において、「容量」と記載した。なお、放電容量  $120\ \text{mAh}$  以上が本試験の合格レベルである。

10

【0136】

- 出力特性の評価 -

上記で製造した全固体二次電池の出力特性を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名）により測定した。

電池電圧が  $3.8\ \text{V}$  になるまで、電流値  $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  で充電を行ない、その後放電を  $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  で10秒間行い、10秒間放電後の電圧値を読み取った。

同様にして、電流値  $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  で充電を行い、 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  のそれぞれの電流値で放電を行い、10秒間放電後の電圧値を読み取った。

20

縦軸を電圧、横軸を電流量として、上記各電流値（ $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ）および上記各電流値で10秒間放電後に読み取った各電圧値を基に、「電池電圧が  $3.8\ \text{V}$  になるまで電流値  $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  で充電を行ない、10秒放電後に電圧が  $2.5\ \text{V}$  となるときの電流量」を、外挿して求めた。出力は（ $2.5\ \text{V}$ ）×（外挿で求めた電流量）から算出し、電極面積当りでの以下の基準で評価した。なお、評価「C」以上が本試験の合格レベルである。

【0137】

（評価基準）

A： $25\ \text{mW}/\text{cm}^2$  以上

B： $20\ \text{mW}/\text{cm}^2$  以上  $25\ \text{mW}/\text{cm}^2$  未満

C： $15\ \text{mW}/\text{cm}^2$  以上  $20\ \text{mW}/\text{cm}^2$  未満

D： $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$  以上  $15\ \text{mW}/\text{cm}^2$  未満

E： $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$  未満

30

【0138】

【表 2】

試験 No.	正極活物質層		固体電解質層		負極活物質層		電池評価	
	種類	目付量 (mg/cm <sup>2</sup> )	種類	目付量 (mg/cm <sup>2</sup> )	種類	目付量 (mg/cm <sup>2</sup> )	容量 (mAh)	出力 特性
101	P-1	20	Li-P-S	60	CN-2	11	130	B
102	P-2	20	Li-P-S	60	CN-2	11	120	B
103	P-3	20	Li-P-S	60	CN-2	13	160	A
104	P-4	20	Li-P-S	60	CN-2	13	140	A
105	P-5	20	Li-P-S	60	CN-2	13	160	A
106	P-6	20	Li-P-S	60	CN-2	16	170	A
107	P-7	20	Li-P-S	60	CN-2	16	180	A
108	P-8	20	Li-P-S	60	CN-2	16	185	A
109	P-9	20	Li-P-S	60	CN-2	16	200	A
110	P-5	20	Li-P-S	60	N-1	13	180	A
111	CP-1	20	Li-P-S	60	N-1	13	120	C
c11	CP-1	20	Li-P-S	60	CN-2	11	90	E
c12	CP-2	20	Li-P-S	60	CN-2	11	110	E
c13	CP-3	20	Li-P-S	60	CN-2	11	100	E

10

## 【0139】

20

&lt;表 2 の注&gt;

目付量（活物質層）：活物質層の単位面積（ $\text{cm}^2$ ）当たりの活物質の質量（ $\text{mg}$ ）を意味する。

目付量（固体電解質層）：固体電解質層の単位面積（ $\text{cm}^2$ ）当たりの硫化物系無機固体電解質の質量（ $\text{mg}$ ）を意味する。

## 【0140】

表 2 から明らかなように、本発明の規定を満たす試験 No. 101 ~ 111 の全固体二次電池は、放電容量が大きく、出力特性に優れることが分かる。

これに対して、本発明の規定を満たさない導電助剤を用いて作製した試験 No. c11 ~ c13 の全固体二次電池は、放電容量および出力特性がいずれも合格レベルに達しなかつた。

30

## 【0141】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えている。

## 【0142】

本願は、2015年12月16日に日本国で特許出願された特願2015-245266に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 【符号の説明】

40

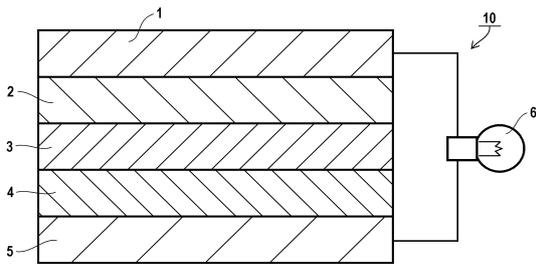
## 【0143】

- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 10 全固体二次電池
- 11 2032型コインケース
- 12 全固体二次電池用電極シート

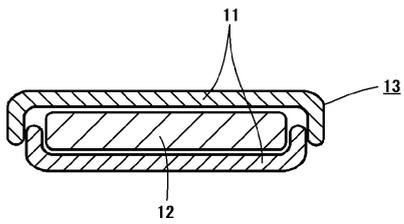
50

1 3 コイン電池

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 加賀 洋史

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 阿川 寛樹

(56)参考文献 特開2014-035818(JP,A)  
特開平10-255764(JP,A)  
特開2013-051171(JP,A)  
国際公開第2014/020654(WO,A1)  
特開2013-157195(JP,A)  
特開2001-068150(JP,A)  
特開2001-068116(JP,A)  
特開2001-126757(JP,A)  
特開平11-007942(JP,A)  
特開平07-211320(JP,A)  
特開2010-262764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587, 10/36 - 10/39

H01M 4/00 - 4/62