

(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
2020年3月26日(26.03.2020)



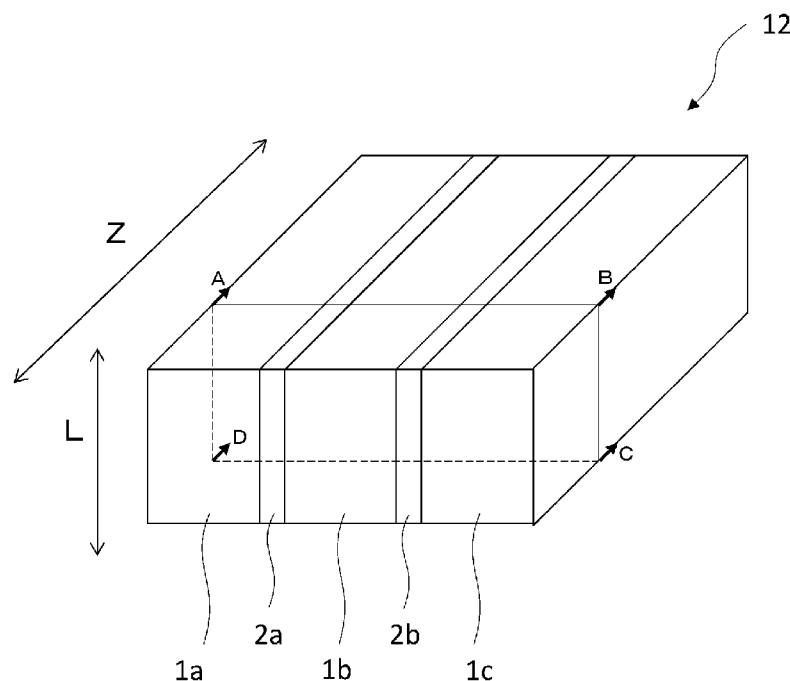
(10) 国際公開番号

WO 2020/059549 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/035315
- (22) 国際出願日: 2019年9月9日(09.09.2019)
- (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 2018-175752 2018年9月20日(20.09.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福永 昭人 (**FUKUNAGA, Akihito**); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 小澤 信 (**OZAWA, Shin**); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (**IIDA & PARTNERS et al.**); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** ALL-SOLID SECONDARY BATTERY AND ALL-SOLID SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE SHEET

(54) 発明の名称: 全固体二次電池及び全固体二次電池用負極シート



(57) **Abstract:** An all-solid secondary battery that has a layered structure in which are layered a negative electrode active material layer, a solid electrolyte layer, and a positive electrode active material layer. The negative electrode active material layer has: solid particle regions X; and polymer regions Y that are formed from a polymer that has a tensile elasticity of no more than 700 MPa. The X and Y regions are arranged within the negative electrode active material layer so as to be aligned in the layering direction of the layered structure and in



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

one direction that is orthogonal to the layering direction. In cross-sections of the negative electrode active material layer that are orthogonal to the one direction that is orthogonal to the layering direction, the X regions and the Y regions alternate and are in contact with each other. The relationship between the widths of X regions and Y regions that are adjacent to each other in the abovementioned cross-sections satisfies the following expression: $0.01 \leq Y^w/X^w \leq 1.00$, X^w being the width of the solid particle regions X, and Y^w being the width of the polymer regions Y.

(57) 要約: 負極活物質層と固体電解質層と正極活物質層とが積層された積層構造を有する全固体二次電池であって、負極活物質層が、固体粒子領域Xと、引張弾性率が700MPa以下のポリマーで形成されたポリマー領域Yとを有し、領域X及びYは、負極活物質層内を、上記積層構造の積層方向に並び、かつ、この積層方向に垂直な一方向にも並んで配され、負極活物質層の、上記の積層方向に垂直な一方向に対して垂直な断面において、領域Xと領域Yとが交互に、互いに接して配され、上記断面において、互いに隣り合う領域Xと領域Yの各幅の関係が下記式を満たす、全固体二次電池。 $0.01 \leq Y^w/X^w \leq 1.00$ X^w : 固体粒子領域Xの幅 Y^w : ポリマー領域Yの幅

明 細 書

発明の名称：全固体二次電池及び全固体二次電池用負極シート

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池及び全固体二次電池用負極シートに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電又は過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、安全性と信頼性の更なる向上が求められている。

このような状況下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は、負極、電解質及び正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性ないし信頼性を大きく改善することができ、また長寿命化も可能になるとされる。更に、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した積層構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べて高エネルギー密度化が可能となり、各種電子機器、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] 全固体二次電池の基本的な層構成は、正極層と固体電解質層と負極層とからなる積層構造である。全固体二次電池の正極は、一般的には、金属箔からなる正極集電体層と正極活物質層とが積層され、正極活物質層が固体電解質層と接する構成をとる。負極も同様に、金属箔からなる負極集電体層と負極活物質層とが積層された構造が一般的であり、負極活物質層が固体電解質層と接する構成をとる。

全固体二次電池の正極活物質層には、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオン（代表的にはリチウムイオン）を挿入及び放出できる材料が

用いられる。電池の充電時には、正極と負極を繋ぐ外部回路には正極側から負極側に向けて電子が流れ、これに伴い正極活物質から上記の金属イオンが負極側へと放出され、この金属イオンは負極活物質に挿入される。負極活物質は金属イオンの挿入により膨張し、体積が増加する。

他方、放電時には充電により生じた電位差を解消するために、上記外部回路には負極側から正極側に向けて電子が流れる。これに伴い負極活物質から金属イオンが正極側へと放出され、放出された金属イオンは正極活物質に挿入されて電子と結合し、もとの状態へと還元される。負極活物質は金属イオンの放出により収縮し、体積が減少する（金属イオンが挿入される前の体積に戻る）。

[0004] 特許文献1には、非水電解質電池において、電池の充放電時に各活物質における外周縁部近傍に電流が集中しやすく、この電流集中が活物質の体積変化に面内分布を生じるという問題が記載されている。より詳細には、電池の充放電時における活物質層の外周縁部近傍の体積変化が中央部分に比べて大きいために、電池の充放電に伴って各活物質層の外周縁部近傍において各活物質層と固体電解質層との良好な接合が維持できなくなり、放電容量が大幅に低下してしまう問題が提起されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-16280号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のように負極活物質は、充電時には金属イオンが挿入されて膨張し、放電時には金属イオンを放出して収縮する。つまり、充放電に伴う体積変化が大きい。この体積変化は、金属イオンの吸蔵能の高い負極活物質ほど大きくなる。

充電時に負極活物質が膨張すると、その周りに存在する固体電解質は外側

へと押しやられる。他方、放電時に負極活物質が収縮して元の状態に戻っても、押しやられた固体電解質は負極活物質の収縮には追従しにくい。つまり、負極活物質層を構成する負極活物質と固体電解質との間には空隙が生じ、伝導パスが途切れて内部抵抗が上昇してしまう。この空隙の発生を抑えるために、全固体二次電池は一般に、高い拘束圧で筐体等に封入されて使用される。しかし、この高圧封入は、全固体二次電池の小型化、軽量化等の妨げとなる。

本発明は、負極活物質の膨張収縮によっても負極活物質層に空隙が生じにくく、充放電の繰り返しに伴う内部抵抗の上昇を十分に抑えることができる全固体二次電池、及びこの全固体二次電池の構成材料として好適な負極シートを提供することを課題とする。また本発明は、この全固体二次電池を有する電子機器及び電気自動車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

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

[1]

負極活物質層と固体電解質層と正極活物質層とがこの順に積層された積層構造を有する全固体二次電池であって、

上記負極活物質層が、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域Xと、引張弾性率が700MPa以下のポリマーにより形成されたポリマー領域Yとを有し、

上記固体粒子領域X及び上記ポリマー領域Yは、上記負極活物質層内を、上記積層構造の積層方向に並び、かつ、この積層方向に垂直な一方向にも並んで配され、

上記負極活物質層の、上記の積層方向に垂直な一方向に対して垂直な断面において、上記固体粒子領域Xと上記ポリマー領域Yとが交互に、互いに接して配され、上記断面において、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅の関係が下記式を満たす、全固体二次電池。

$$0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$$

X_w : 固体粒子領域 X の幅

Y_w : ポリマー領域 Y の幅

〔2〕

上記固体粒子領域 X が粒子状バインダーを含有する、〔1〕記載の全固体二次電池。

〔3〕

上記負極活物質がケイ素系負極活物質である、〔1〕又は〔2〕記載の全固体二次電池。

〔4〕

上記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、〔1〕～〔3〕のいずれか記載の全固体二次電池。

〔5〕

上記の引張弾性率が 700 MPa 以下のポリマーがエラストマーである、〔1〕～〔4〕のいずれか記載の全固体二次電池。

〔6〕

〔1〕～〔5〕のいずれか記載の全固体二次電池を有する電子機器。

〔7〕

〔1〕～〔5〕のいずれか記載の全固体二次電池を有する電気自動車。

〔8〕

負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シートであって、

上記負極活物質層が、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域 X と、引張弾性率が 700 MPa 以下のポリマーにより形成されたポリマー領域 Y とを有し、

上記固体粒子領域 X 及び上記ポリマー領域 Y は、上記負極活物質層内を、上記負極活物質層表面に対して垂直方向に並び、かつ、負極活物質層表面に平行な一方向にも並んで配され、

上記負極活物質層の、上記の負極活物質層表面に平行な一方向に対して垂直な断面において、上記固体粒子領域 X と上記ポリマー領域 Y とが交互に

、互いに接して配され、上記断面において、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅の関係が下記式を満たす、全固体二次電池用負極シート。

$$0.01 \leq Y_w / X_w \leq 1.00$$

X_w : 固体粒子領域Xの幅

Y_w : ポリマー領域Yの幅

[0008] 本発明の説明において、「～」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。

発明の効果

[0009] 本発明の全固体二次電池は、負極活物質の膨張収縮によっても負極活物質層に空隙が生じにくく、充放電の繰り返しに伴う内部抵抗の上昇を十分に抑えることができる。本発明の電子機器及び電気自動車は、これらが有する全固体二次電池が充放電の繰り返しに伴う内部抵抗の上昇が抑えられ、電池の長寿命化が実現される。本発明の全固体二次電池用負極シートは、本発明の全固体二次電池の負極層の形成材料として好適である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、全固体二次電池の基本的な積層構成を模式化して示す縦断面図である。

[図2]図2は、本発明の全固体二次電池の負極活物質層の構成を模式化して示す斜視図である。

[図3]図3は、図2に示したA B C D面断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の全固体二次電池の好ましい実施形態を説明するが、本発明は、本発明で規定すること以外は、これらの形態に限定されるものではない。

[0012] [全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、負極活物質層と固体電解質層と正極活物質層とがこの順に積層された積層構造を有する。図1に、本発明の全固体二次電池における各機能層の積層構成の一例を示す。図1は、全固体二次電池を模

式化して示す断面図であり、筐体等の記載は省略している。全固体二次電池 101 は、負極側からみて、負極集電体層 11、負極活物質層 12、固体電解質層 13、正極活物質層 14、正極集電体層 15 を、この順に有する。隣り合う各層はそれぞれ接触している。このような構造を採用することにより、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、負極に蓄積されたりチウムイオン (Li^+) が正極側に戻され、作動部位 16 に電子が供給される。図示した例では、作動部位 16 に電球をモデル的に採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

なお、図 1 には、負極集電体層 11、負極活物質層 12、固体電解質層 13、正極活物質層 14、及び正極集電体層 15 からなる 5 層の積層構造を示したが、本発明の全固体二次電池はこの形態に限定されるものではない。例えば、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層をこの順で積層した積層体と、この積層体の正極活物質層又は負極活物質層に接して配された集電体層とから構成される積層構造を 1 ユニットとして、このユニットを、金属箔等の集電体上に、集電体層同士が接しないように複数段積み上げた複数ユニットの構成の全固体二次電池（モノポーラ型又はバイポーラ型の積層構造を有する全固体二次電池）も、本発明の全固体二次電池の好ましい形態である。この場合、複数存在する負極活物質層の少なくとも 1 つが本発明で規定する負極活物質層の構成であれば、本発明の全固体二次電池である。モノポーラ型又はバイポーラ型の積層構造を有する全固体二次電池は、すべての負極活物質層が、本発明で規定する負極活物質層の構成であることが好ましい。

[0013] <負極活物質層>

本発明の全固体二次電池において、負極活物質層は、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域 X（以下、単に「領域 X」とも称す）と、引張弾性率が 700 MPa 以下のポリマー領域 Y（以下、単に「領域 Y」とも称す）とを有する。領域 X と領域 Y は、負極活物質層中において交互に、隣

り合って存在する。この領域Xと領域Yの配置について、図2を参照して説明する。

図2は、図1に示した本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層の一形態を示す斜視図である。領域X（1a、1b、1c）と領域Y（2a、2b）はいずれも、負極活物質層内を、図1に示した全固体二次電池の積層構造における積層方向（L方向）に並んでいる（積層方向（L方向）に貫通している）。これにより、領域XをL方向に移動するイオンの伝導パスをより確実に確保することができる。また、領域Xと領域Yはいずれも、負極活物質層の奥行方向（Z方向）にも並んで配されている（奥行方向（Z方向）にも貫通している）。これにより、領域Xにおける負極活物質の充電時の膨張をより確実に吸収することができる。図2に示すように、領域Xと領域Yは交互に、互いに接して配されている。

このように、本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層は、領域X及び領域Yが、負極活物質層内を、各機能層の積層方向（L方向）に並び、かつ、この積層方向に垂直な一方向（図2ではZ方向）にも並んで配された構造をとる。また、上記負極活物質層の、各機能層の積層方向（L方向）に垂直な一方向（図2ではZ方向）に対して垂直な断面（例えばABCD面）において、上記固体粒子領域Xと上記ポリマー領域Yとは交互に、互いに接して配されている。

なお、図2は、負極活物質層が直方体の形状を示しているが、本発明はこの形態に限られず、例えば円柱形等の所望の形状とすることができる。

[0014] 図2のZ方向に対して垂直な断面を図3に示す。図3に示す断面において、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅の関係は、 $0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$ を満たす。ここで、 X^w は図3の断面における固体粒子領域X（1a、1b、1c）の幅であり、 Y^w は図3の断面におけるポリマー領域Y（2a、2b）の幅である。 X^w と Y^w は、Z方向に対して垂直なすべての断面（ABCD面と、ABCD面に平行なすべての断面）において、 $0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$ を満たす。また、互いに隣り合う固体

粒子領域Xとポリマー領域Yの組み合わせ（ペア）は通常複数存在するが（図2及び3では、1aと2a、2aと1b、1bと2b、2bと1cの4ペア）、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yのすべての組み合わせにおいて、 $0.01 \leq Y_w / X_w \leq 1.00$ を満たす。

X_w と Y_w は次のように決定する。

負極活物質層の、Z方向に対して垂直な断面（図3に示す断面）をL方向に6等分してこの断面を6つの領域に区切った場合を想定する。このとき、6つの各領域を分ける5つの境界部分が存在する。この5つの境界部分について、固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅を測定し、固体粒子領域Xとポリマー領域Yのそれぞれについて、得られた5つの測定値の平均を、 X_w と Y_w とする。この測定は、走査型電子顕微鏡により断面を観察し、5つの境界部分の幅を測定することにより行うことができる。

X_w と Y_w との関係は、 $0.02 \leq Y_w / X_w \leq 0.80$ を満たすことが好ましく、 $0.02 \leq Y_w / X_w \leq 0.70$ を満たすことがより好ましい。

[0015] 負極活物質層をこのような構成とすることにより、引張弾性率が700 MPa以下のやわらかなポリマー領域が、充電時における負極活物質層の膨張を効果的に吸収し、放電時には負極活物質の収縮に追従してポリマー領域が元の形状へと戻るため、負極活物質層を構成する固体粒子間には空隙が生じにくい。結果、充放電の繰り返しに伴う内部抵抗の上昇を十分に抑えることができる。また、ポリマー領域の大きさも限られているため、放電容量も十分に確保することができる。

負極活物質層は、通常は図2及び3に示すように、領域Yにより分断された領域Xを複数有し、同様に領域Xにより分断された領域Yも複数有する。これら複数の領域Xは、互いにサイズ及び組成が同じでもよく、異なってもよい。また、複数の領域Yもまた、互いにサイズ及び組成が同じでもよく、異なってもよい。複数の領域Xは互いにサイズ及び組成が同じであることが好ましい。同様に、複数の領域Yも互いにサイズ及び組成が同じであることが好ましい。

負極活物質層は、図2及び3に示されるように、固体粒子領域Xとポリマー領域YとがZ方向に対して垂直な断面において交互に配される。この交互の並びにおけるもっとも外側の領域は、固体粒子領域Xとすることが好ましい。

[0016] 上記負極活物質層において、 X_w と Y_w の大きさは、上記関係式を満たせば特に制限はない。例えば、 X_w を0.01～1000mmとすることができ、0.1～100mmが好ましく、1～50mmがより好ましい。

[0017] 続いて、上記負極活物質層の構成材料について説明する。

[0018] [領域X]

本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層において、領域Xは、固体粒子として負極活物質と無機固体電解質とを含む。

[0019] (負極活物質)

上記負極活物質は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質である。

負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、金属若しくは半金属元素の酸化物（複合酸化物を含む。）、リチウム単体、リチウム合金、又は、リチウムと合金化（リチウムとの合金を形成）可能な活物質等が挙げられる。中でも、信頼性の点では、炭素質材料、半金属元素の酸化物、金属複合酸化物又はリチウム単体が好ましい。全固体二次電池の大容量化が可能となる点では、リチウムと合金化可能な活物質が好ましい。

[0020] 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、アセチレンブラック（AB）等のカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等）、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂若しくは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挙げることができる。更に、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、ガラス状炭素繊維及び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にもできる。

[0021] 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（ハードカーボンともいう。）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又は密度、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。

炭素質材料としては、ハードカーボン又は黒鉛が好ましく用いられ、黒鉛がより好ましく用いられる。

[0022] 負極活物質として適用される金属若しくは半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物（金属酸化物）、金属元素の複合酸化物若しくは金属元素と半金属元素との複合酸化物（纏めて金属複合酸化物という。）、半金属元素の酸化物（半金属酸化物）が挙げられる。これらの酸化物としては、非晶質酸化物が好ましく、更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トも好ましく挙げられる。本発明において、半金属元素とは、金属元素と非半金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの6元素を含み、更にはセレン、ポロニウム及びアスタチンの3元素を含む。また、非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 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。 2θ 値で 40° ～ 70° に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° ～ 40° 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。

[0023] 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中でも、半金属元素の非晶質酸化物又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13 (III B) 族～15 (VB) 族の元素 (例えば、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBi) から選択される1種単独若しくはそれらの2種以上の組み合わせからなる (複合) 酸化物、又は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_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 SnSiO_3 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 又は SnSiS_3 が好ましく挙げられる。

[0024] Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び／又は放出できる炭素質材料、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金化可能な活物質が好適に挙げられる。

[0025] 金属若しくは半金属元素の酸化物、とりわけ金属 (複合) 酸化物及び上記カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方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。リチウムを含有する金属複合酸化物 (リチウム複合金属酸化物) としては、例えば、酸化リチウムと上記金属 (複合) 酸化物若しくは上記カルコゲナイドとの複合酸化物、より具体的には、 Li_2SnO_2 が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン原子を含有すること (チタン酸化物) も好ましく挙げられる。具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (チタン酸リチウム [LTO]) がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

[0026] 負極活物質としてのリチウム合金としては、二次電池の負極活物質として通常用いられる合金であれば特に制限されず、例えば、リチウムアルミニウム

ム合金が挙げられる。

[0027] リチウムと合金化可能な活物質としては、二次電池の負極活物質として通常用いられるものであれば特に制限されず、例えば、Sn、Si、Al及びIn等の各金属若しくは半金属、更には、構成元素にSi元素を含むケイ素系負極活物質（例えばSi若しくはSiO）が挙げられる。SiOは、それ自体を負極活物質（半金属酸化物）として用いることができ、また、全固体二次電池の稼働によりSiを生成するため、リチウムと合金化可能な活物質（その前駆体物質）として用いることができる。中でも、ケイ素系負極活物質が好ましく、Siがより好ましい。

リチウムと合金化可能な活物質を用いて形成した負極活物質層は、上述のように充放電による膨張収縮が大きくなる。その一方で、一般的に、黒鉛及びアセチレンブラック等の炭素系材料を用いて形成した負極活物質層（炭素負極）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができ、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

[0028] 本発明において、焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0029] ー負極活物質の被覆ー

負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等が挙げられる。

また、負極活物質を含む電極表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。

更に、負極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていてもよい。

[0030] 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径は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の平均粒径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様にして測定できる。負極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は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、旋回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉砕時には水又はメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級は、特に限定はなく、篩、風力分級機などを用いて行うことができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。

[0031] 領域Xには、負極活物質を1種又は2種以上含有させることができる。

[0032] 領域X中の負極活物質の含有量は、特に制限されず、 $10 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 85$ 質量%がより好ましく、 $30 \sim 80$ 質量%であることがより好ましく、 $40 \sim 75$ 質量%であることが更に好ましい。

[0033] （無機固体電解質）

本発明の負極活物質層は領域Xに無機固体電解質を含有する。

本発明において、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、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液、又は、ポリマ

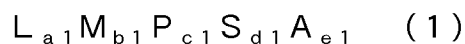
一中でカチオン及びアニオンに解離若しくは遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば、特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。本発明の全固体二次電池がリチウムイオン電池の場合、無機固体電解質は、リチウムイオンのイオン伝導性を有することが好ましい。

[0034] 上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（i）硫化物系無機固体電解質と（ii）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、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができる観点から、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0035] （i）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第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 及び 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、目的又は場合に応じて、 Li 、 S 及び P 以外の他の元素を含んでもよい。

[0036] 硫化物系無機固体電解質としては、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。



式中、 L は Li 、 Na 及び 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。 A は、 I 、 Br 、 Cl 及び F から選択される元素を示す。 $a1 \sim e1$ は各元素の組成比を示し、 $a1 : b1 : c1 : d1 : e1$ は $1 \sim 12 : 0 \sim 5 : 1 : 2 \sim 12 : 0 \sim 10$ を満たす。 $a1$ は $1 \sim 9$ が好まし

く、 $1.5 \sim 7.5$ がより好ましい。 b_1 は $0 \sim 3$ が好ましく、 $0 \sim 1$ がより好ましい。 d_1 は $2.5 \sim 10$ が好ましく、 $3.0 \sim 8.5$ がより好ましい。 e_1 は $0 \sim 5$ が好ましく、 $0 \sim 3$ がより好ましい。

[0037] 各元素の組成比は、下記のように、硫化物系無機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。

[0038] 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 及び S を含有する $Li-P-S$ 系ガラス、又は Li 、 P 及び S を含有する $Li-P-S$ 系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム (Li_2S)、硫化リン（例えば五硫化二磷 (P_2S_5)）、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム（例えば LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ ）及び上記 M で表される元素の硫化物（例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2 ）の中の少なくとも 2 つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0039] $Li-P-S$ 系ガラス及び $Li-P-S$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $Li_2S : P_2S_5$ のモル比で、好ましくは $60 : 40 \sim 90 : 10$ 、より好ましくは $68 : 32 \sim 78 : 22$ である。 Li_2S と P_2S_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高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} S/cm$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} S/cm$ 以下であることが实际的である。

[0040] 具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl$ 、 $Li_2S-LiI-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiBr-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2-$

LiCl 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。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、溶液法及び熔融急冷法を挙げられる。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。

[0041] (i i) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第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。

酸化物系無機固体電解質は、イオン伝導度として、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0042] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [x_a は $0.3 \leq x_a \leq 0.7$ を満たし、 y_a は $0.3 \leq y_a \leq 0.7$ を満たす。] (LLT) ; $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}_{m_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} は Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Ge 、 In 及び Sn から選ばれる1種以上の元素である。 x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。) ; $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}_{z_c}\text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} は C 、 S 、 Al 、 Si 、 Ga 、 Ge 、 In 及び Sn から選ばれる1種以上の元素である。 x_c は0

$0 < x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 < y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 < z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 < n_c \leq 6$ を満たす。) ; $Li_{x_d}(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ (x_d は $1 \leq x_d \leq 3$ を満たし、 y_d は $0 \leq y_d \leq 1$ を満たし、 z_d は $0 \leq z_d \leq 2$ を満たし、 a_d は $0 \leq a_d \leq 1$ を満たし、 m_d は $1 \leq m_d \leq 7$ を満たし、 n_d は $3 \leq n_d \leq 13$ を満たす。) ; $Li_{(3-2x_e)}M^{ee}_{x_e}D^{ee}O$ (x_e は 0 以上 0.1 以下の数を表し、 M^{ee} は 2 価の金属原子を表す。 D^{ee} はハロゲン原子又は 2 種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。) ; $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ (x_f は $1 \leq x_f \leq 5$ を満たし、 y_f は $0 < y_f \leq 3$ を満たし、 z_f は $1 \leq z_f \leq 10$ を満たす。) ; $Li_xS_{y_g}O_{z_g}$ (x_g は $1 \leq x_g \leq 3$ を満たし、 y_g は $0 < y_g \leq 2$ を満たし、 z_g は $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $Li_3BO_3-Li_2SO_4$; $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$; Li_2O-SiO_2 ; $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w は $w < 1$) ; LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$; ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$; NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$; $Li_{1+x_h+y_h}(Al, Ga)_{x_h}(Ti, Ge)_{2-x_h}Si_{y_h}P_{3-y_h}O_{12}$ (x_h は $0 \leq x_h \leq 1$ を満たし、 y_h は $0 \leq y_h \leq 1$ を満たす。) ; ガーネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

また Li 、 P 及び O を含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム (Li_3PO_4) ; リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した $LiPON$; $LiPOD^1$ (D^1 は、好ましくは、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Pt 及び Au から選ばれる 1 種以上の元素である。) 等が挙げられる。

更に、 LiA^1ON (A^1 は、 Si 、 B 、 Ge 、 Al 、 C 及び Ga から選ばれる 1 種以上の元素である。) 等も好ましく用いることができる。

[0043] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、無機固体電解質

の平均粒径（体積平均粒子径）は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径の測定は、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 mL サンプル瓶中で $1\text{ 質量}\%$ の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、 1 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LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度 25°C 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。

[0044] 領域X中の無機固体電解質の含有量は、例えば、 $10\sim90\text{ 質量}\%$ とすることができ、 $15\sim80\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $20\sim70\text{ 質量}\%$ がより好ましく、 $35\sim60\text{ 質量}\%$ がさらに好ましい。

[0045] （バインダー）

本発明の負極活物質層は領域Xにバインダーを有していても良い。

上記負極活物質層に含まれるバインダーは、各種の有機高分子化合物（ポリマー）で構成することができる。バインダーは、無機固体電解質や活物質といった固体粒子間の結着性を高めて、機械強度、イオン伝導性等の向上に寄与する。バインダーを構成する有機高分子化合物は、粒子状のものを含んでもよいし、非粒子状のものを含んでもよい。イオン伝導性をより高める観点からは、粒子状バインダーが好ましい。粒子状バインダーは、粒径（体積平均粒子径）が $10\sim1000\text{ nm}$ が好ましく、 $20\sim750\text{ nm}$ がより好ましく、 $30\sim500\text{ nm}$ がさらに好ましく、 $50\sim300\text{ nm}$ がさらに好ましい。

[0046] バインダーは、例えば、以下に述べる有機高分子化合物で構成することができる。

[0047] ー含フッ素樹脂ー

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リド（PVdF）、ポリビニルジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（PVdF-HFP）が挙げられる。

[0048] ー炭化水素系熱可塑性樹脂ー

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、ポリイソプレンが挙げられる。

[0049] ー（メタ）アクリル樹脂ー

（メタ）アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルアミドモノマー、及びこれらモノマーの2種以上の共重合体が挙げられる。

また、その他のビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、（メタ）アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、（メタ）アクリル樹脂はマクロモノマー由来の構成成分を有してもよい。本願明細書において、コポリマーは、統計コポリマー及び周期コポリマーのいずれでもよく、ランダムコポリマーが好ましい。

[0050] ーその他の樹脂ー

その他の樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース誘導体樹脂等が挙げられる。

[0051] 領域Xがバインダーを含む場合、領域X中のバインダーの含有量は1～20質量%とすることができ、2～15質量%が好ましく、3～10質量%が

さらに好ましい。

[0052] 上記の中でも、含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂及びセルロース誘導体樹脂が好ましく、無機固体電解質との親和性が良好であり、また、樹脂自体の柔軟性が良好で、固体粒子とのより強固な結着性を示し得る点で、（メタ）アクリル樹脂又はポリウレタン樹脂が特に好ましい。

上記各種の樹脂は、市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

バインダーを構成する高分子の数平均分子量は、固体粒子間の結着性向上の観点から、 $1000 \sim 1000000$ であることが好ましく、 $10000 \sim 500000$ がより好ましい。

なお、上記で説明した有機高分子化合物は一例であり、本発明におけるバインダーはこれらの形態に限定されるものではない。

[0053] [領域Y]

本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層において、領域Yは引張弾性率が 700MPa 以下のポリマーにより構成される。領域Yは、引張弾性率が 700MPa 以下の、1種又は2種以上のポリマーで構成することができる。また、領域Yは、本発明の効果を損なわない範囲で、エア領域を含有してもよい。

[0054] (引張弾性率が 700MPa 以下のポリマー)

引張弾性率が 700MPa 以下のポリマー（以下、「ポリマーY」とも称す。）は、柔らかな物性を有し、領域Xにおける充電時の負極活物質層の膨張を吸収する。

ポリマーYの引張弾性率は 700MPa 以下であれば特に制限されない。例えばポリマーYの弾性率を $10 \sim 700\text{MPa}$ とすることができ、 $20 \sim 600\text{MPa}$ とすることが好ましく、 $30 \sim 550\text{MPa}$ とすることがさらに好ましく、 $50 \sim 500\text{MPa}$ とすることが特に好ましい。

ポリマーYはエラストマー（常温（ 25°C ）でゴム弾性を示すポリマー）

であることが好ましい。

ポリマーYの種類も特に制限はなく、例えば、ポリウレタン系エラストマー、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、シリコン系エラストマー、及びフッ素系エラストマーを挙げることができる。

[0055] ポリウレタン系エラストマー

ポリウレタン系エラストマーは、ハードセグメントがポリウレタン構造を有するエラストマーである。ポリウレタン系エラストマーとしては、例えば、低分子のグリコール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオールおよびジイソシアネートからなるソフトセグメントとの構造単位を含むエラストマーなどが挙げられる。

高分子（長鎖）ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1，4－ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン－1，4－ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1，6－ヘキシレンカーボネート）、ポリ（1，6－ヘキシレン・ネオペンチレンアジペート）などが挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、500以上10,000未満が好ましい。

低分子のグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、ビスフェノールA等の短鎖ジオールを用いることができる。短鎖ジオールの数平均分子量は、48以上～500未満が好ましい。

[0056] スチレン系エラストマー

スチレン系エラストマーは、ハードセグメントがポリスチレン構造を有するエラストマーである。スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン－ブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレン－ブタジエンブロック共重合体（SEB、スチレン－エチレン／ブチレンブロック共重合体）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（SBS）、水

素添加スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SEBS、スチレンーエチレン／ブチレンーすチレンブロック共重合体）、スチレンーイソプレネブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーイソプレネブロック共重合体（SEP、スチレンーエチレン／プロピレンブロック共重合体）、スチレンーイソプレネーすチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーイソプレネーすチレンブロック共重合体（SEPS、スチレンーエチレン／プロピレンーすチレンブロック共重合体）等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0057] ーオレフィン系エラストマーー

オレフィン系エラストマーはポリオレフィン構造からなる、架橋又は非架橋構造のエラストマーである。オレフィン系エラストマーとしては、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー1ーブテン共重合体、エチレンー α ーオレフィン共重合体、プロピレンー1ーブテン共重合体、プロピレンー α ーオレフィン共重合体、1ーブテンー α ーオレフィン共重合体、プロピレンー1ーブテンーエチレン共重合体、プロピレンー α ーオレフィンーエチレン共重合体、プロピレンー α ーオレフィンー1ーブテン共重合体、1ーブテンー α ーオレフィンーエチレン共重合体、イソプレングム（IR）、シスー1，4ーポリブタジエン（BR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ポリプロピレンの中にエチレンープロピレンゴムを分散させたエラストマー、ポリプロピレンの中にエチレンープロピレンージエンゴムを分散させたエラストマー等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0058] ー塩化ビニル系エラストマーー

塩化ビニル系エラストマーは、ハードセグメントがポリ塩化ビニル構造を有するエラストマーである。塩化ビニル系エラストマーとしては、例えば、高重合度のポリ塩化ビニルが挙げられる。また、部分架橋のポリ塩化ビニルを用いることにより、架橋部がハードセグメント、直鎖部がソフトセグメントとして機能するエラストマーが挙げられる。

[0059] ポリエステル系エラストマー

ポリエステル系エラストマーは、ハードセグメントがポリエステル構造を有するエラストマーである。例えば、特開平 1 1 - 9 2 6 3 6 号公報などに記載された高融点ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量 4 0 0 ~ 6 , 0 0 0 程度の低融点ポリマーセグメント（ソフトセグメント）とからなるブロックコポリマーを用いることができる。高融点ポリエステルセグメントとしては、例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等を挙げることができる。また、低融点ポリマーセグメントとしては、例えば、ガラス転移温度が - 7 0 °C の非晶性ポリエーテル、例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）等を挙げることができる。

[0060] ポリアミド系エラストマー

ポリアミド系エラストマーは、ハードセグメントがポリアミド構造を有するエラストマーである。例えば、ハードセグメントがポリアミドであり、ソフトセグメントがポリエーテルやポリエステルを用いたマルチブロックコポリマーを挙げることができる。ハードセグメントとしては、例えば、ポリアミド 6 , 6 6 , 6 1 0 , 1 1 , 1 2 等が挙げられる。ソフトセグメントにおけるポリエーテルは、ポリエチレングリコール、ジオールポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール等が挙げられ、ポリエステルは、ポリ（エチレンアジペート）グリコール、ポリ（ブチレン - 1 , 4 - アジペート）グリコール等が挙げられる。

[0061] シリコン系エラストマー

シリコン系エラストマーとしては、オルガノポリシロキサン構造を有するエラストマーである。オルガノポリシロキサンに架橋構造を導入したものであり、例えば、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、及びポリジフェニルシロキサン系のエラストマーが知られている。シリコンシリコン系エラストマーの市販品の具体例としては、KE シリーズ（信越化学工業社製）、SE シリーズ、CY シリーズ、SH シリーズ（いずれも東レダウコーニングシリコン社製）などが挙げられる。

[0062] フッ素系エラストマー

フッ素系エラストマーは、ハードセグメントがフッ素樹脂で形成されたエラストマーである。フッ素系エラストマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリビニリデンフロライド、ポリビニルフロライド、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフロライドーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフロライドープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。

[0063] なかでもポリマーYはポリウレタン系エラストマーが好ましい。

[0064] ポリマーの引張弾性率は、JIS K6251:2010「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム」に従い、ダンベル状試験片は1号形として測定される。

[0065] <負極活物質層の形成>

続いて、負極活物質層の形成について説明する。

本発明の全固体二次電池を構成する負極活物質層の形成は、本発明の規定を満たす負極活物質層を形成できれば特に制限されない。例えば、領域Xの構成材料と分散媒とを含む領域X形成用塗布液（スラリー）と、領域Yの構成材料（ポリマー）を溶解した領域Y形成用塗布液を調製し、これらの塗布液を、基材（負極集電体又は固体電解質層、すなわち、全固体二次電池において負極活物質層と接する層）上に塗布し、必要により乾燥して形成することができる。これらの塗布液は逐次に塗布することができる。また、製造効率、塗布精度等を考慮すると、同時に塗布することが好ましい。この同時塗布は、例えば、形成する領域Xと領域Yの数に応じた数のノズルを一行に並べた塗布装置を用意し、各ノズルから領域X形成用塗布液と領域Y形成用塗布液を交互に、互いに接するように同時に吐出させながら、一行に並べたノ

ズルを、基材上を移動させることにより行うことができる。

また、上記負極活物質層は、自己組織化、エッチング処理、光インプリント、インクジェット等の方法を単独で、又は組み合わせて形成することもできる。

[0066] 領域X形成用塗布液に用いる分散媒として、例えば、アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、アミノ化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、及びニトリル化合物溶媒が挙げられる。

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-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、1, 3-ブタンジオール、及び1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

[0067] エーテル化合物溶媒としては、例えば、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ジメチルエーテル、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ジブチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等）、テトラヒドロフラン、及びジオキサン（1, 2-, 1, 3-及び1, 4-の各異性体を含む）が挙げられる。

[0068] 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、ε-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、及びヘキサメチルホ

スホリックトリアミドが挙げられる。

[0069] アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、及びトリブチルアミンが挙げられる。

[0070] 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、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、及びジイソブチルケトンが挙げられる。

[0071] エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸ブチル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、及びカプロン酸ブチル等が挙げられる。

[0072] 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、及びメシチレンが挙げられる。

[0073] 脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、オクタン、ペンタン、シクロペンタン、及びシクロオクタンが挙げられる。

[0074] 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、及びブチロニトリルが挙げられる。

[0075] 上記の領域X形成用塗布液それ自体は、常法により調製することができる。具体的には、領域Xの構成材料と分散媒とを混合し、調製することができる。この混合は、各種の混合機を用いて行うことができる。例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー、ディスクミル等が挙げられる。塗布液中の各構成材料の含有量は、所望の機能を発現する塗膜を形成できれば特に制限されず、膜厚、分散性等を考慮して適宜に設定される。

[0076] 領域Y形成用塗布液は、例えば、領域Yを構成する上述の、引張弾性率が

700 MPa以下のポリマーを溶媒に溶解し、あるいは溶媒中に分散させて調製することができる。領域Y形成用塗布液に用いる溶媒は、用いるポリマーの種類、溶解性等に応じて適宜に選択することができる。また、領域Y形成用塗布液中のポリマーの含有量も、形成する層の厚さ等を考慮して、目的に応じて適宜に設定することができる。

[0077] 形成した塗布膜の乾燥温度は特に制限されず、好ましくは30℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。また、乾燥温度は300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。

[0078] 本発明の全固体二次電池の積層構造を構成する、負極活物質層以外の層について説明する。

[0079] <固体電解質層>

本発明の全固体二次電池を構成する固体電解質層は、上述した無機固体電解質を含有し、必要により上記の領域Xにおいて説明したバインダーを含有する。固体電解質層の各成分含有量は、目的に応じて適宜に調整できる。例えば、固体電解質層中、無機固体電解質の含有量を50質量%以上とすることが好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。

固体電解質層がバインダーを含む場合、固体電解質組成物固形分中、バインダーの含有量は1～20質量%とすることができ、2～15質量%が好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。

本発明の全固体二次電池を構成する固体電解質層は、例えば、上記無機固体電解質と、必要によりバインダーと、上述した分散媒とを含む固体電解質層形成用塗布液（スラリー）を塗布し、形成することができる。

[0080] 固体電解質層は、リチウム塩（支持電解質）を含有してもよい。

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の段落0082～0085記載のリチウム塩が好ましい。

固体電解質含有層がリチウム塩を含む場合、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、0.1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。

[0081] 固体電解質層は、イオン伝導度をより向上させるため、イオン液体を含有してもよい。イオン液体としては、特に限定されないが、イオン伝導度を効果的に向上させる観点から、上述したリチウム塩を溶解するものが好ましい。例えば、下記のカチオンと、アニオンとの組み合わせよりなる化合物が挙げられる。

[0082] <正極活物質層>

本発明の全固体二次電池を構成する正極活物質層は、全固体二次電池において用いられる通常の構成材料で形成することができる。正極活物質層には正極活物質が含まれる。正極活物質層は、正極活物質を含むこと以外は、上述した固体電解質層の構成と同じ構成とすることができる。

正極活物質層中の各成分含有量は、目的に応じて適宜に調整できる。例えば、正極活物質層中、正極活物質の含有量を20～95質量%とすることができ、30～90質量%がより好ましい。

本発明において正極活物質層は、上述した固体電解質層形成用塗布液（スラリー）に、正極活物質を含有させた正極活物質層形成用塗布液を調製し、これを基材（集電体又は固体電解質層、すなわち、全固体二次電池において正極活物質層と接する層）に塗布して形成することができる。

[0083] （正極活物質）

正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物、又は、硫黄などのLiと複合化できる元素などでもよい。

中でも、正極活物質としては、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素M^a（Co、Ni、Fe、Mn、Cu及びVから選択される1種

以上の元素)を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素 M^b (リチウム以外の金属周期律表の第1(Ⅰa)族の元素、第2(Ⅱa)族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及びBなどの元素)を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素 M^a の量(100mol%)に対して0~30mol%が好ましい。 Li/M^a のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

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及び(ME)リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0084] (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、 $LiCoO_2$ (コバルト酸リチウム[LCO])、 $LiNi_2O_2$ (ニッケル酸リチウム)、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム[NCA])、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム[NMC])、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (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、 $LiMn_2O_4$ (LMO)、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$ 及び $Li_2NiMn_3O_8$ 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、 $LiFePO_4$ 及び $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 $LiFeP_2O_7$ 等のピロリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類並びに $Li_3V_2(PO_4)_3$ (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、 Li_2FePO_4F 等のフッ化リン酸鉄塩、 Li_2MnPO_4F 等のフッ化リ

ン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 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。

本発明では、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、 LCO 又は NMC がより好ましい。

[0085] 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。正極活物質の平均粒径（球換算平均粒子径）は特に制限されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質粒子の平均粒径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様にして測定できる。正極活物質を所定の粒子径にするには、負極活物質と同様に、通常の粉砕機若しくは分級機が用いられる。

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。

[0086] 正極活物質は、負極活物質と同様に、上記表面被覆剤、硫黄若しくはリンで、更には上記活性光線等により、表面被覆されていてもよい。

[0087] 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。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの正極活物質の質量（ mg ）（目付量）は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。例えば、 $1 \sim 100 \text{mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

[0088] 正極活物質層中の正極活物質の含有量は、 $10 \sim 97$ 質量％が好ましく、 $30 \sim 95$ 質量％がより好ましく、 $40 \sim 93$ 質量％が更に好ましく、 $50 \sim 90$ 質量％が特に好ましい。

[0089] 本発明の全固体二次電池において、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の各層厚は特に制限されない。各層の厚さは、一般的な全固体二次電池の寸法を考慮すると、それぞれ、 $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また

、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の各層は、単層であってもよく、複層としてもよい。複層の場合、複層全体の厚さを上記の好ましい範囲内とすることが好ましい。

[0090] <集電体>

正極集電体及び負極集電体は、電子伝導体が好ましい。正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム又は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（薄膜を形成したもの）が好ましく、その中でも、アルミニウム及びアルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金又は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、アルミニウム、銅、銅合金及びステンレス鋼がより好ましい。

[0091] 集電体の形状は、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。

集電体の厚みは、特に制限されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。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。

[0092] [全固体二次電池の製造]

本発明の全固体二次電池の積層構成は、負極活物質層の構成を、上述した本発明で規定する構成とすること以外は常法により形成することができる。例えば、特開2018-106844号公報、特開2016-181448号公報、特開2016-081822号公報等の記載を参照することができる。

得られた積層体を、通常は、適当なハウジングに収めて（筐体に封入した

り、コインケース等に収めたりして）、加圧状態として全固体二次電池とする。本発明に係る全固体二次電池は、充電時における負極活物質の膨張を吸収し、放電時における負極活物質の収縮にも追従するポリマー領域が負極活物質層に設けられているため、上記の加圧をこれまでよりも低圧条件としても、十分なサイクル特性を実現することができる。

上記筐体は、金属性のものであっても、樹脂（プラスチック）製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金又は、ステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

[0093] ＜初期化＞

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化することが好ましい。初期化は、特に制限されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

[0094] [全固体二次電池の用途]

本発明の製造方法で得られ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、ヘッドホンステレオ、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、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車（電気自動車等）、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。

[0095] [全固体二次電池用負極シート]

本発明の全固体二次電池用負極シート（「本発明の負極シート」とも称す。）は、本発明の全固体二次電池の負極を構成する材料として好適なシートである。

すなわち、本発明の負極シートは、負極活物質層を有し、この負極活物質層が、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域Xと、引張弾性率が700MPa以下のポリマーにより形成されたポリマー領域Yとを有する。固体粒子領域X及び上記ポリマー領域Yは、負極活物質層内を、負極活物質層表面に対して垂直方向（L方向）に並び、かつ負極活物質層表面に平行な一方向（Z方向）にも並んで配されている。負極活物質層の、上記の「負極活物質層表面に平行な一方向」に対して垂直な断面において、固体粒子領域Xとポリマー領域Yとは、交互に、互いに接して配され、上記断面において互いに隣り合う固体粒子領域Xの幅 X^w とポリマー領域Yの幅 Y^w との関係が、 $0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$ を満たす。 $0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$ の解釈、 Y^w 及び X^w の決定方法、 Y^w / X^w の好ましい範囲は、本発明の全固体二次電池における負極活物質層の説明に記載した通りである。

本発明の負極シートの代表的な形態としては、集電体上に上記負極活物質層が形成された2層構造の形態、集電体上に正極活物質層、固体電解質層、上記負極活物質層がこの順に積層された形態が挙げられるが、本発明の負極シートは本発明で規定すること以外は、これらの形態に限定されるものではない。

本発明の負極シートを構成し得る集電体、負極活物質層、固体電解質層、及び正極活物質層の好ましい形態は、上述した本発明の全固体二次電池において説明した形態と同じである。

実施例

[0096] 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。

[0097] [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. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして合成した。

[0098] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム (Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$) 2.42kg、五硫化二リン (P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$) 3.90kg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、 Li_2S 及び P_2S_5 はモル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

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二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。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°C 、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質 (Li-P-S系ガラス、「LPS」とも称する。) 6.20gを得た。

[0099] [バインダーBを構成するポリマーの合成例]

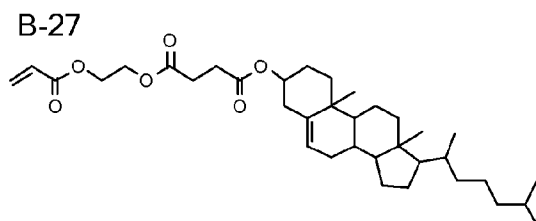
還流冷却管、ガス導入コックを付した1Lの3つ口フラスコにヘプタンを200質量部加え、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に室温から 80°C に昇温した。攪拌しているヘプタン中に、別容器にて調製した液（アクリル酸ブチル（和光純薬工業社製）90質量部、メタクリル酸メチル（上記例示化合物、和光純薬工業社製）20質量部、アクリル酸（和光純薬工業社製）10質量部、B-27（後記合成品）を20質量部、

マクロモノマーMM-1（後記合成品）を60質量部（固形分量）、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬工業社製）を2.0質量部混合した液）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。その後、得られた混合物にV-601をさらに1.0質量部添加し、90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、バインダーBの分散液を得た。この分散液中のバインダーBの体積平均粒径は100nmであった。

[0100] [B-27の合成]

1Lの3つ口フラスコにコレステロール（東京化成工業社製）80g、こはく酸モノ（2-アクリロイルオキシエチル）（アルドリッチ社製）を50g、4-ジメチルアミノピリジン（東京化成工業社製）を5g、ジクロロメタンを500g加えた後、20℃で5分攪拌した。攪拌している溶液中に1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩（東京化成工業社製）52gを30分かけて添加し、20℃で5時間攪拌した。その後0.1M塩酸で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧留去を行った。得られたサンプルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでB-27を得た。

[0101] [化1]



[0102] [マクロモノマーMM-1の合成]

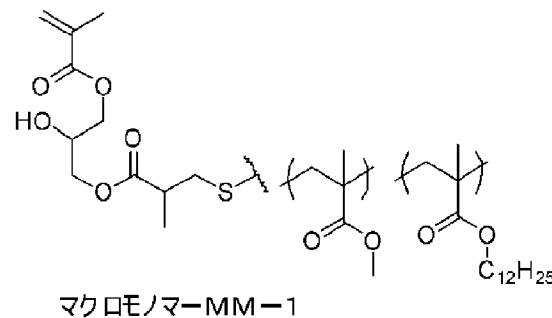
還流冷却管、ガス導入コックを付した1Lの3つ口フラスコにトルエンを190質量部加え、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に室温から80℃に昇温した。攪拌しているトルエン中に、別容器にて調製した液（下記処方α）を2時間かけて滴下し、80℃で2時間攪拌した。その後、V-601（和光純薬工業社製）を0.2質量部添加し、さらに95℃で2時間攪拌した。攪拌後95℃に保った溶液に2, 2, 6, 6-テ

トラメチルピペリジノー１－オキシル（東京化成工業社製）を０．０２５質量部、メタクリル酸グリシジル（和光純薬工業社製）を１３質量部、テトラブチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）を２．５質量部加えて１２０℃で３時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのちメタノールに加えて沈殿させ、沈殿物をろ取し、メタノールで２回洗浄後、ヘプタン３００質量部を加えて溶解させた。得られた溶液を減圧下で濃縮することでマクロモノマーMM－１の溶液を得た。固形分濃度は４３．４質量％、SP値は９．１、質量平均分子量は１６，０００であった。得られたマクロモノマーMM－１を以下に示す。

[0103] (処方α)

メタクリル酸ドデシル（和光純薬工業社製）	１５０質量部
メタクリル酸メチル（和光純薬工業社製）	５９質量部
３－メルカプトイソ酪酸（東京化成工業社製）	２質量部
V－６０１（和光純薬工業社製）	１．９質量部

[0104] [化2]



[0105] [固体電解質層形成用スラリーの調製]

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１３０個投入し、上記で合成したＬＰＳを３．０ｇ、上記バインダーＢの分散液を固形分換算で０．０９ｇ、分散媒としてトルエンを９．０ｇ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１００ｒｐｍで３０分混合し、粒径２．０μｍのＬＰＳを含有する、固体電解質層を形成するための固体電解質層形成用スラリーを調製した。

[0106] [正極活物質層形成用スラリーの調製]

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成したLPSを2.8 g、上記バインダーBの分散液を固形分換算で0.1 g、分散媒としてトルエン12.3 g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300 rpmで2時間混合した。その後、活物質としてNMC ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ （アルドリッチ社製）) 7.0 g、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカ（株）製）を0.2 g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100 rpmで10分間混合を続け、正極活物質層形成用スラリーを調製した。

[0107] [負極活物質層の固体粒子領域X形成用スラリーの調製]

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成したLPS 4.7 g、上記バインダーBの分散液を固形分換算で0.1 g、分散媒としてヘプタン12.3 g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300 rpmで2時間混合した。その後、活物質としてシリコンパウダー1~5 μm （Alfa Aesar社製）4.7 g、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカ社製）0.5 g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200 rpmで15分間混合を続け、固体粒子領域X形成用スラリーを調製した。

[0108] [負極活物質層のポリマー領域Y形成用塗布液の調製]

引張弾性率が100 MPaのポリウレタンエラストマー（標準ウレタン高度95、ミスミ社より入手）4.5 gをヘプタン5.5 g中に添加し、マグネットスターラーを用いて回転数200 rpmで、25℃で30分間混合した。こうしてポリウレタン樹脂が溶解してなるポリマー領域Y形成用塗布液を調製した。

[0109] [実施例1] 全固体二次電池の作製

〔全固体二次電池用正極シートー固体電解質シートの作製〕

上記で調製した正極活物質層形成用スラリーを厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔（正極集電体）上に、アプリケーター（商品名：SA-201 ベーカー式アプリケーター、テスター産業社製）により塗布した。80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、正極活物質層形成用スラリーを乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱（120℃）しながら加圧し（180 MPa、1分）、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。正極活物質層の厚みは $60\ \mu\text{m}$ であった。

上記で得られた正極シートの正極活物質層上に、上記で調製した固体電解質層形成用スラリーを、上記ベーカー式アプリケーターにより塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに100℃で1時間加熱し、厚み $20\ \mu\text{m}$ の固体電解質層を形成した。

[0110] 〔全固体二次電池用負極シートの作製〕

上記で調製した固体粒子領域X形成用スラリーと、ポリマー領域Y形成用塗布液とを、厚み $20\ \mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）上に、互いに接して交互に、直線上に配されるように塗布した。この塗布にはノズル5個を一行に並べた塗布装置を用いた。具体的には、互いに隣り合うノズルから、固体粒子領域X形成用スラリーとポリマー領域Y形成用塗布液が吐出されるようにして、一行に並べたノズルを、銅箔上を直線上に移動させながら、固体粒子領域X形成用スラリーとポリマー領域Y形成用塗布液を同時に吐出することにより塗膜を形成した。5つのノズルのうち、最も外側に位置するノズルと中央に位置するノズル（端から順に1、3、5本目のノズル）からは固体粒子領域X形成用スラリーを吐出し、その他のノズル（端から2、4本目のノズル）からはポリマー領域Y形成用塗布液を吐出した。

次いで、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、スラリーないし塗布液を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱（120℃）しながら加圧し（120 MPa、1分）、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。負極活物質層の厚

みは $60\ \mu\text{m}$ であった。形成した負極活物質層において、各ノズルに対応する固体粒子領域 X の幅 X_w はすべて $40\ \text{mm}$ 、各ノズルに対応するポリマー領域 Y の幅 Y_w はすべて $0.4\ \text{mm}$ とした ($Y_w/X_w = 0.01$) であった。

[0111] [全固体二次電池の作製]

上記で作製した「全固体二次電池用正極シートー固体電解質シート」上に「全固体二次電池用負極シート」を、固体電解質層と負極活物質層とが接するように重ね、 $50\ \text{MPa}$ で 10 秒加圧した。得られた積層体を $120\ \text{mm}$ 角サイズにし、ラミネート内に真空封入することによって、全固体電池（ラミネートセル）を作製した。

[0112] [実施例 2 ～ 12、比較例 1 ～ 5] 全固体二次電池の作製

使用する負極活物質、無機固体電解質、バインダー、及びポリマー領域 Y を形成するポリマーの種類を下表に示す通りに変更し、また、負極活物質層における固体粒子領域 X の幅とポリマー領域 Y の幅を下表に示す通りに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体二次電池を作製した。無機固体電解質とバインダーについては、負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層のすべての層において、下表の通りに変更した。また、負極活物質、無機固体電解質、バインダー、及び、ポリマー領域 Y を形成するポリマーの各使用量は、実施例 1 と同じである。

[0113] [電池性能の評価]

全固体二次電池の電池性能を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCATE-3000」（商品名）を用いて評価した。具体的には、全固体二次電池を電池電圧が $4.2\ \text{V}$ になるまで電流値 $0.2\ \text{mA}$ で充電した後、電池電圧が $3.0\ \text{V}$ になるまで電流値 $2.0\ \text{mA}$ で放電した。放電開始 10 秒後の電池電圧を以下の基準で読み取り、下記評価基準に当てはめ評価した。放電開始 10 秒後の電池電圧が高いほど、抵抗が低いことを意味する。

<電池性能（抵抗）評価基準>

AA : $4.10\ \text{V}$ 以上

A : $4.05\ \text{V}$ 以上 $4.10\ \text{V}$ 未満

B : 4.00V以上4.05V未満

C : 3.90V以上4.00V未満

D : 3.90V未満

E : 短絡が生じた。

[試験例] サイクル特性の評価

全固体二次電池のサイクル特性を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名）を用いて評価した。具体的には、上記で作製した電池を用い、30℃で充電電流値0.35mA、放電電流値0.7mAで4.2V～3.0Vの充放電を4回繰り返した。

その後、サイクル試験として、30℃環境下、充放電電流値0.7mAの条件で4.2V～3.0Vの充放電を繰り返す試験を実施した。

このサイクル試験において、1サイクル目の放電容量を100%としたときの、放電容量が80%となるサイクル数を、下記評価基準にあてはめ評価した。

この試験により、4.2Vで電池を稼動した際の負極層における負極活物質の電子・イオンパスが維持できているかを把握することができる。

<サイクル特性評価基準>

AA : サイクル数200回以上

A : サイクル数100～199回

B : サイクル数50～99回

C : サイクル数21～49回

D : サイクル数11～20回

E : サイクル数0～10回

結果を下表に示す。

[0114]

[表1]

表 1

	負極 活物質	無機固体 電解質	パインダー 形状	ホ ⁺ リマー領域Y のホ ⁺ リマー	固体粒子領域X の幅X ^w (nm)	ホ ⁺ リマー領域Y の幅Y ^w (nm)	Y ^w /X ^w	抵抗	サイクル 特性
実施例 1	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	0.4	0.01	AA	B
実施例 2	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	1	0.025	AA	A
実施例 3	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	2	0.05	AA	AA
実施例 4	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	27.2	0.68	A	A
実施例 5	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	30	0.75	B	B
実施例 6	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	36	0.9	C	B
実施例 7	Si	硫化物系	粒子状	PU2 (500MPa)	40	2	0.05	AA	A
実施例 8	Si	硫化物系	粒子状	PU3 (690MPa)	40	2	0.05	AA	B
実施例 9	Si	硫化物系	溶解性	PU1 (100MPa)	40	2	0.05	A	B
実施例 10	C	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	2	0.05	A	A
実施例 11	Si	酸化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	2	0.05	A	B
実施例 12	Si	硫化物系	粒子状	SBR (100MPa)	40	0.4	0.01	AA	B
比較例 1	Si	硫化物系	粒子状	-	120	0	0	AA	E
比較例 2	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	0.1	0.0025	AA	D
比較例 3	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	0.2	0.005	AA	C
比較例 4	Si	硫化物系	粒子状	PU1 (100MPa)	40	80	2	D	AA
比較例 5	Si	硫化物系	粒子状	高密度PE (1000MPa)	40	2	0.05	AA	D

[0115] 上記表中の略称について以下に説明する。

－負極活物質－

S i : シリコンパウダー 1 ～ 5 μm (A l f a A e s a r 社製)

C : 黒鉛 (昭和電工社製)

－無機固体電解質－

硫化物系 : L i - P - S 系ガラス

酸化物系 : L L Z : L i ₇ L a ₃ Z r ₂ O ₁₂ (ランタンジルコン酸リチウム、平均粒子径 5 . 0 μm 、豊島製作所)

－バインダー－

粒子状 : 上記バインダー B の分散液を用いた。

溶解性 : スチレンブタジエンゴム (スチレン－ブタジエンブロック共重合体、日本ゼオン社製) をヘプタンに溶解したバインダー溶液を用いた。

－ポリマー領域 Y のポリマー－

P U 1 : ポリウレタンエラストマー (引張弾性率 1 0 0 M P a、B A S F 社製)

P U 2 : ポリウレタンエラストマー (引張弾性率 5 0 0 M P a、B A S F 社製)

P U 3 : ポリウレタンエラストマー (引張弾性率 6 9 0 M P a、B A S F 社製)

S B R : スチレンブタジエンゴム (スチレン－ブタジエンブロック共重合体、ヘプタンに溶解性、引張弾性率 1 0 0 M P a、J S R 社製)

高密度 P E : 高密度ポリエチレン (引張弾性率 1 0 0 0 M P a、B A S F 社製)

[0116] 上記表に示されるように、負極活物質層がポリマー領域を有さず、固体粒子領域のみで形成されている場合、サイクル特性に劣る結果となった (比較例 1)。

また、負極活物質層がポリマー領域を有していても、ポリマー領域を構成するポリマーの引張弾性率が本発明の規定 (7 0 0 M P a 以下) よりも高い

と、やはりサイクル特性に劣っていた（比較例５）。

また、負極活物質層がポリマー領域を有し、このポリマー領域を構成するポリマーの引張弾性率が本発明の規定内にあっても、固体粒子領域の幅とポリマー領域の幅の関係（ Y_w/X_w ）が本発明の規定よりも小さい場合には、やはりサイクル特性に劣る結果となった（比較例２及び３）。逆に、 Y_w/X_w が本発明の規定より大きいと、サイクル特性には優れているが、電池抵抗が高く性能に劣るものとなった（比較例４）。

これに対し、負極活物質層の構成が本発明の規定を満たす、本発明の全固体二次電池は、抵抗の上昇を抑えながら、サイクル特性に優れていた（実施例１～１２）。

[0117] 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。

[0118] 本願は、２０１８年９月２０日に日本国で特許出願された特願２０１８－１７５７５２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

[0119] １０１ 全固体二次電池

１１ 負極集電体

１２ 負極活物質層

１３ 固体電解質層

１４ 正極活物質層

１５ 正極集電体層

１６ 作動部位

１ａ、１ｂ、１ｃ 固体粒子領域

２ａ、２ｂ ポリマー領域

Ｌ 積層方向（負極活物質層表面に対して垂直方向）

Z 負極活物質層の奥行方向（負極活物質層表面に平行な一方向）

X^w 固体粒子領域の幅

Y^w ポリマー領域の幅

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質層と固体電解質層と正極活物質層とがこの順に積層された積層構造を有する全固体二次電池であって、
- 前記負極活物質層が、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域Xと、引張弾性率が700MPa以下のポリマーにより形成されたポリマー領域Yとを有し、
- 前記固体粒子領域X及び前記ポリマー領域Yは、前記負極活物質層内を、前記積層構造の積層方向に並び、かつ、該積層方向に垂直な一方向にも並んで配され、
- 前記負極活物質層の、前記の積層方向に垂直な一方向に対して垂直な断面において、前記固体粒子領域Xと前記ポリマー領域Yとが交互に、互いに接して配され、前記断面において、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅の関係が下記式を満たす、全固体二次電池。
- $$0.01 \leq Y_w / X_w \leq 1.00$$
- X_w : 固体粒子領域Xの幅
- Y_w : ポリマー領域Yの幅
- [請求項2] 前記固体粒子領域Xが粒子状バインダーを含有する、請求項1記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記負極活物質がケイ素系負極活物質である、請求項1又は2記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、請求項1～3のいずれか1項記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記の引張弾性率が700MPa以下のポリマーがエラストマーである、請求項1～4のいずれか1項記載の全固体二次電池。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載の全固体二次電池を有する電子機器。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項記載の全固体二次電池を有する電気自

動車。

[請求項8]

負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シートであって、

前記負極活物質層が、負極活物質と無機固体電解質とを含む固体粒子領域Xと、引張弾性率が700MPa以下のポリマーにより形成されたポリマー領域Yとを有し、

前記固体粒子領域X及び前記ポリマー領域Yは、前記負極活物質層内を、前記負極活物質層表面に対して垂直方向に並び、かつ、負極活物質層表面に平行な一方向にも並んで配され、

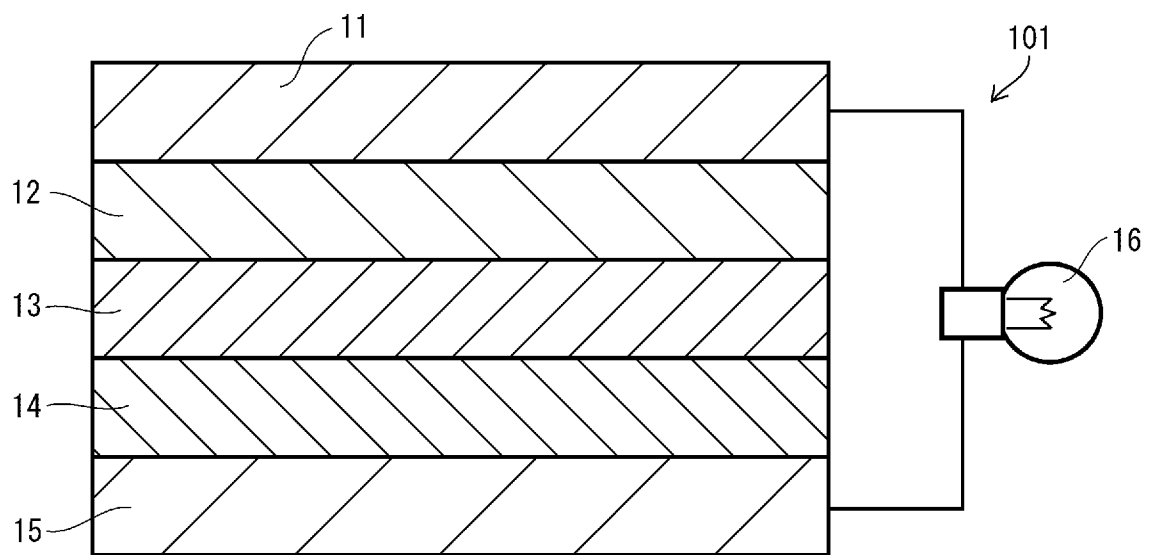
前記負極活物質層の、前記の負極活物質層表面に平行な一方向に対して垂直な断面において、前記固体粒子領域Xと前記ポリマー領域Yとが交互に、互いに接して配され、前記断面において、互いに隣り合う固体粒子領域Xとポリマー領域Yの両領域の幅の関係が下記式を満たす、全固体二次電池用負極シート。

$$0.01 \leq Y^w / X^w \leq 1.00$$

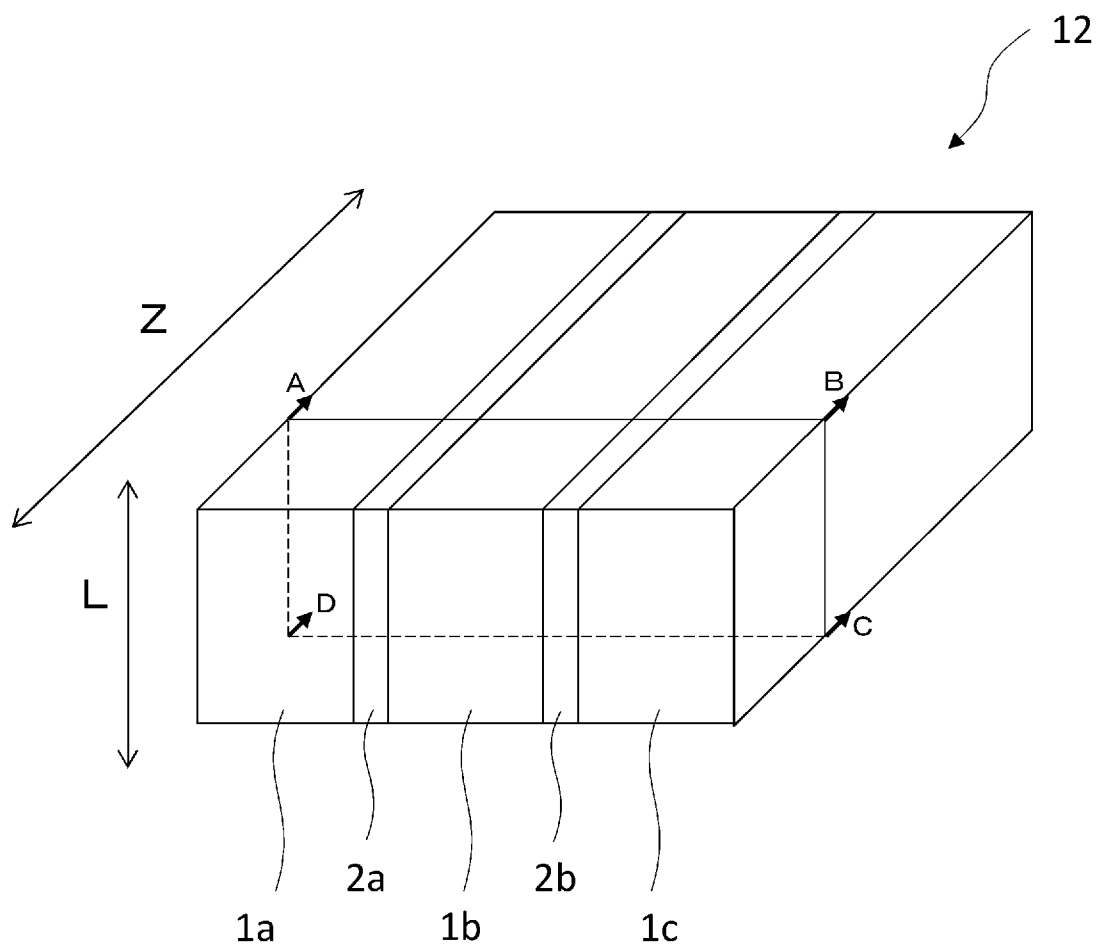
X^w : 固体粒子領域Xの幅

Y^w : ポリマー領域Yの幅

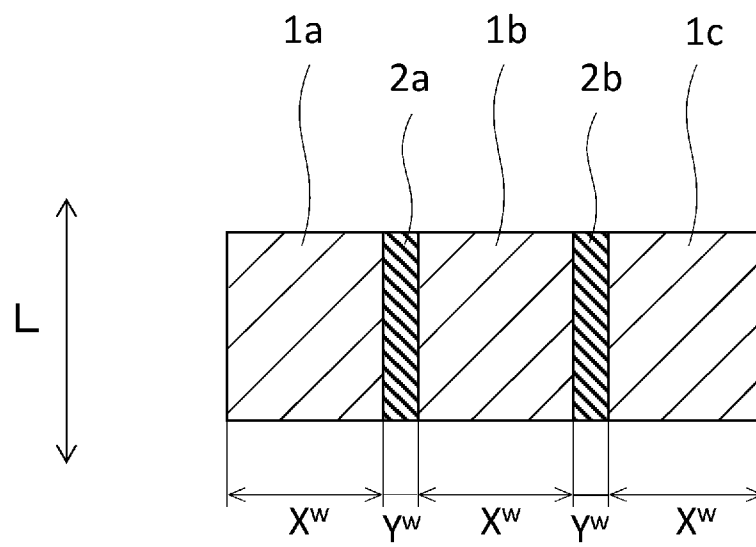
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,
H01M10/052 (2010.01) i

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)

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-041439 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 23 February 2017 & US 2017/0054181 A1 & CN 106469826 A	1-8
A	WO 2015/029290 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 05 March 2015 & US 2015/0236375 A1	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
30 October 2019 (30.10.2019)

Date of mailing of the international search report
12 November 2019 (12.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-64460 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 29 March 2012 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-116154 A (SAMSUNG R&D INSTITUTE JAPAN CO., LTD.) 26 June 2014 & US 2014/0162139 A1 & KR 10-2014-0074176 A	1-8
A	JP 2015-191879 A (HITACHI, LTD.) 02 November 2015 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-049229 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 17 March 2014 (Family: none)	1-8
A	CN 105226323 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 06 January 2016 & US 2015/0357672 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2017-041439 A (パナソニック IPマネジメント株式会社) 2017.02.23, & US 2017/0054181 A1 & CN 106469826 A	1-8
A	WO 2015/029290 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 2015.03.05, & US 2015/0236375 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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	「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矛盾するものではなく、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	

国際調査を完了した日

30.10.2019

国際調査報告の発送日

12.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

阿川 寛樹

4 X

4 4 3 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-64460 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 03. 29, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-116154 A (株式会社サムスン日本研究所) 2014. 06. 26, & US 2014/0162139 A1 & KR 10-2014-0074176 A	1-8
A	JP 2015-191879 A (株式会社日立製作所) 2015. 11. 02, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-049229 A (トヨタ自動車株式会社) 2014. 03. 17, (ファミリーなし)	1-8
A	CN 105226323 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2016. 01. 06, & US 2015/0357672 A1	1-8