

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7357144号
(P7357144)

(45)発行日 令和5年10月5日(2023.10.5)

(24)登録日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/134(2010.01)

H O 1 M 4/134

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/1395(2010.01)

H O 1 M 4/1395

H O 1 M 10/0562(2010.01)

H O 1 M 10/0562

請求項の数 12 (全48頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-510617(P2022-510617)

(86)(22)出願日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/012346

(87)国際公開番号 WO2021/193751

(87)国際公開日 令和3年9月30日(2021.9.30)

審査請求日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(31)優先権主張番号 特願2020-55342(P2020-55342)

(32)優先日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74)代理人 110002631

弁理士法人イイダアンドパートナーズ

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(74)代理人 100161469

弁理士 赤羽 修一

(74)代理人 100118809

弁理士 篠田 育男

(72)発明者 串田 陽

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

(72)発明者 望月 宏顕

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極シート及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】

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する硫化物系無機固体電解質と、ポリマーバインダーと、活物質と、分散媒とを含有する、全固体二次電池用の電極組成物であって、

前記活物質が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、

前記ポリマーバインダーが前記分散媒に溶解しており、

前記ポリマーバインダーを形成するポリマーが、SP値が $19.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以上である(メタ)アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分を有する、(メタ)アクリルポリマー又はビニルポリマーである、電極組成物。

【請求項2】

前記活物質が構成元素としてケイ素元素を有する、請求項1に記載の電極組成物。

【請求項3】

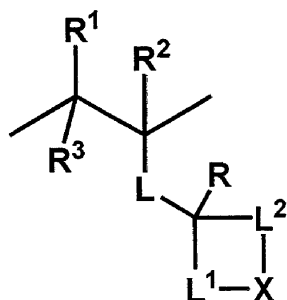
前記構成成分が、活性水素を含む極性基又はヘテロ環基を有する、請求項1又は2に記載の電極組成物。

【請求項4】

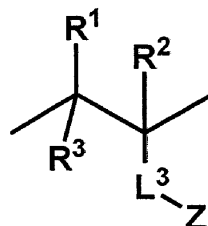
前記構成成分が、下記式(M1)若しくは式(M2)で表される構造を有している、請求項1～3のいずれか1項に記載の電極組成物。

【化 1】

式(M1)



式(M2)



式(M1)及び式(M2)中、R、R¹、R²及びR³は水素原子又は置換基を示す。

Lは連結基を示す。L¹、L²及びL³は単結合又は連結基を示す。

Xは-O-、-S-又は-NR^M-を示し、R^Mは水素原子又は置換基を示す。

Zは-OH又は-COOHを示す。

【請求項 5】

前記ポリマーバインダーを形成するポリマーが、SP値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満の、(メタ)アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分を更に有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極組成物。

【請求項 6】

前記ポリマーバインダーを形成するポリマーが、 $17.0 \sim 21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ のSP値を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の電極組成物。

【請求項 7】

導電助剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の電極組成物。

【請求項 8】

前記活物質がLiイオン伝導性樹脂に連続的に覆われていない、請求項1～7のいずれか1項に記載の電極組成物。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の電極組成物で構成した層を集電体表面に有する全固体二次電池用電極シート。

【請求項 10】

正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

前記正極活物質層及び前記負極活物質層の少なくとも1つの層が請求項1～8のいずれか1項に記載の電極組成物で構成されている、全固体二次電池。

【請求項 11】

請求項1～8のいずれか1項に記載の電極組成物を集電体表面で製膜する、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

【請求項 12】

請求項11に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体二次電池は負極、電解質、正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池

10

20

30

40

50

の課題とされる安全性及び信頼性を大きく改善することができる。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、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】

このような全固体二次電池の構成層（固体電解質層、負極活物質層、正極活物質層等）は固体粒子（無機固体電解質、活物質、導電助剤等）で形成される。そのため、固体粒子同士の界面接触状態が制約されて、界面抵抗が上昇（イオン伝導度の低下）しやすくなる。しかも、繰り返して充放電すると、固体粒子間に空隙が発生して界面抵抗の上昇を惹起し、全固体二次電池のサイクル特性の低下を招く。

10

このような界面抵抗の上昇に対して、無機固体電解質の中でも有機電解液に迫る高いイオン伝導度を示す硫化物系無機固体電解質の使用が期待されている。また、比表面積を大きくした活物質が、界面抵抗の上昇を抑制でき、ひいては全固体二次電池のサイクル特性を改善しうることが報告されている。このような硫化物系無機固体電解質及び比表面積が大きな活物質を用いた、全固体二次電池の構成層を形成する材料（活物質層形成材料）として、例えば、特許文献1には、負極活物質として比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ のSi球状粒子粉45.7質量%と、硫化物系無機固体電解質45.7質量%と、導電助剤としてアセチレンブラック5質量%とを含有する混合粉末（比較例1）が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【文献】特開2019-186212号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、本発明者らが検討したところ、硫化物系無機固体電解質と活物質とを含有する活物質層形成材料において活物質の比表面積を増大させると新たな問題が生じることが分かった。

すなわち、分散媒に対してそもそも分散しにくい活物質についてその比表面積を大きくすると、活物質の、調製直後の分散性は更に低下し、これに加えて調製直後の分散性を安定して維持する特性（分散安定性）も顕著に悪化する。更に、活物質の表面積が大きくなった分だけ、他の固体粒子だけでなく集電体との界面接触状態が著しく制約されて、これらに対する密着力も低下する。

30

このように、比表面積が大きな活物質自体は界面抵抗の上昇を抑制できる材料として有望であるものの、特許文献1には上記観点からの検討はなされていなく、比表面積が大きな活物質の特性を十分に活かして優れた電池性能を示す全固体二次電池を実現するには、上記問題の解消が重要であることが分かった。

【0006】

本発明は、比表面積が大きな活物質を含有しながらも優れた分散安定性を示す電極組成物であって、集電体に対する強固な密着力を発現させながら優れたサイクル特性をも実現する電極層（活物質層）を形成可能な電極組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この電極組成物を用いた、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極シート及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。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、電極組成物について引き続き検討を進めた結果、硫化物系無機固体電解質の存在下において、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活物質に対して、SP値が $19.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以上である（メタ）アクリルモノマー等に由来する構成成分を有するポリマーからなるバインダーを併用することにより、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上もの大きな比表面積を有す

50

る活物質であっても、経時による再凝集若しくは沈降を抑制でき、調製直後の優れた分散性を維持できることを見出した。また、この電極組成物を活物質層形成材料として用いることにより、集電体に対して強固な密着力を発現し、しかも充放電による放電容量の低下が効果的に抑制された（優れたサイクル特性を示す）全固体二次電池を実現できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

【0008】

すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>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する硫化物系無機固体電解質と、ポリマーバインダーと、活物質と、分散媒とを含有する、全固体二次電池用の電極組成物であって、

上記活物質が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、

上記ポリマーバインダーを形成するポリマーが、SP値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である、(メタ)アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分を有する、電極組成物。

<2>ポリマーバインダーが分散媒に溶解している、<1>に記載の電極組成物。

<3>活物質が構成元素としてケイ素元素を有する、<1>又は<2>に記載の電極組成物。

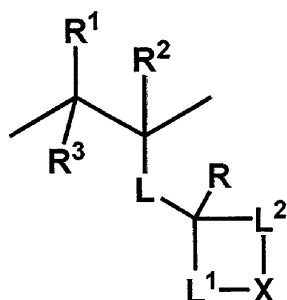
<4>上記構成成分が、活性水素を含む極性基又はヘテロ環基を有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の電極組成物

【0009】

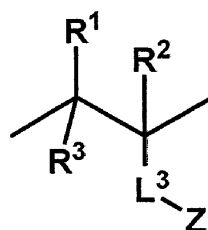
<5>構成成分が下記式(M1)若しくは式(M2)で表される構造を有している、<1>～<4>のいずれか1つに記載の電極組成物。

【化1】

式(M1)



式(M2)



式(M1)及び式(M2)中、R、R¹、R²及びR³は水素原子又は置換基を示す。

Lは連結基を示す。L¹、L²及びL³は単結合又は連結基を示す。

Xは-O-、-S-又は-NR^M-を示し、R^Mは水素原子又は置換基を示す。

Zは-OH又は-COOHを示す。

【0010】

<6>ポリマーバインダーを形成するポリマーが(メタ)アクリルポリマー又はビニルポリマーである、<1>～<5>のいずれか1つに記載の電極組成物。

<7>導電助剤を含有する、<1>～<6>のいずれか1つに記載の電極組成物。

<8>上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の電極組成物で構成した層を集電体表面に有する全固体二次電池用電極シート。

<9>正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層が<1>～<7>のいずれか1つに記載の電極組成物で構成されている、全固体二次電池。

<10>上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の電極組成物を集電体表面で製膜する

、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

< 1 1 > 上記 < 1 0 > に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明は、比表面積が大きな活物質を含有しながらも分散安定性に優れており、集電体に対する強固な密着力を発現させながらも優れたサイクル特性をも実現可能な電極層を形成できる、電極組成物を提供できる。また、本発明は、この電極組成物で構成した電極層を有する、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供できる。更に、本発明は、この電極組成物を用いた、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池の製造方法を提供できる。

10

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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【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】 図 2 は実施例で作製したコイン型全固体二次電池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】

【 0 0 1 3 】

本発明において、「～」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。

20

本発明において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタアクリルの一方又は両方を意味する。（メタ）アクリレートについても同様である。

本発明において、置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本発明において、単に、ＹＹＹ基と記載されている場合であっても、このＹＹＹ基は、置換基を有しない態様に加えて、更に置換基を有する態様も包含する。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、例えば後述する置換基 T が挙げられる。

30

本発明において、特定の符号で示された置換基等が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

本発明において、ポリマーは、重合体を意味するが、いわゆる高分子化合物と同義である。また、ポリマーバインダーは、ポリマーで構成されたバインダーを意味し、ポリマーそのもの、及びポリマーを含んで形成されたバインダーを包含する。

40

【 0 0 1 4 】

本発明において、活物質を含有し、全固体二次電池の活物質層を形成する材料（活物質層形成材料）として用いられる組成物を電極組成物という。一方、硫化物系無機固体電解質を含有し、全固体二次電池の固体電解質層形成材料として用いられる組成物を（硫化物系）無機固体電解質含有組成物といい、この組成物は通常活物質を含有しない。

本発明において、電極組成物は、正極活物質を含有する正極組成物と、負極活物質を含有する負極組成物とを包含する。そのため、正極組成物及び負極組成物のいずれか一方、又は両方を合わせて、単に電極組成物と称することがある。また、本発明において、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか一方、又は両方を合わせて、単に活物質層又は電極

50

活物質層と称することがあり、正極活物質及び負極活物質のいずれか一方、又は両方を合わせて、単に活物質又は電極活物質と称することがある。

【0015】

〔電極組成物〕

本発明の電極組成物は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質と、ポリマーバインダーと、活物質と、分散媒とを含有している。

この電極組成物において、ポリマーバインダーは、電極組成物（特に活物質）の調製直後の初期分散性及び分散安定性（両者をまとめて分散特性という。）の点で活物質に吸着していることが好ましいが、硫化物系無機固体電解質には吸着していてもいなくてもよい。本発明の電極組成物は、活物質、更には硫化物系無機固体電解質が分散媒中に分散したスラリーであることが好ましい。この場合、ポリマーバインダーは、固体粒子を分散媒中に分散させる機能を有することが好ましい。

ポリマーバインダーは、活物質層中において、活物質、硫化物系無機固体電解質、更には、共存しうる導電助剤等の固体粒子同士を結着させる結着剤として、機能する。また集電体と固体粒子とを結着させる結着剤としても機能する。電極組成物中において、ポリマーバインダーは固体粒子同士を結着させる機能を有していてもいなくてもよい。

【0016】

本発明の電極組成物は大きな比表面積を有する活物質を含有していながらも分散安定性に優れる。この電極組成物を活物質層形成材料として用いることにより、集電体に対する強固な結着力（密着力）を発現させながら優れたサイクル特性をも実現可能な活物質層を集電体表面に有する全固体二次電池用電極シート、更にはサイクル特性に優れた全固体二次電池を実現できる。

【0017】

その理由の詳細はまだ明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積を有する活物質を含有させた活物質層は、活物質によるリチウムイオンの伝導パスが多数構築されている。そのため、充放電を繰り返すことによって一部の伝導パスが遮断（崩壊）されても、残りの大部分の伝導パスは接続されている。しかも全固体二次電池に対する近年の高度な要求に応えるべく大電流での高速充放電を繰り返しても伝導パスの崩壊を抑制できると考えられる。

一方、電極組成物中において、ポリマーバインダーは、SP値が $19.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以上である特定のモノマーに由来する構成成分と活物質の表面（通常、酸化された極性が高くなる部位を有している）との相互作用が強化されていると考えられる。そのため、このポリマーバインダーは、電極組成物中での活物質への吸着が促進され、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積を有する活物質であっても、高度に分散させることができ（初期分散性に優れ）、経時による再凝集若しくは沈降を抑制できる（優れた分散安定性を発現する）。

加えて、上述の吸着状態は活物質層においても維持され、しかも、活物質層中において各成分が偏在ににくく、ポリマーバインダーの集電体への十分な接触（密着）を確保できると考えられる。これにより、活物質同士の密着力だけでなく、集電体との密着力をも強化することができる。そのため、通常条件での充放電に加えて大電流での高速充放電においても活物質の膨張収縮による空隙の発生が効果的に抑えられ、優れたサイクル特性を実現できる。

本発明において、上記相互作用は、ポリマーバインダーと活物質とが吸着する限り、特に制限されず、化学的な相互作用でも物理的な相互作用でもよい。

上記理由の詳細について比表面積が大きな活物質とポリマーバインダーとに着目して説明したが、活物質と共存する固体粒子（硫化物系無機固体電解質、導電助剤等）による分散安定性及び密着性の低下等の影響は小さいと考えられ、ポリマーバインダーはこれら固体粒子に対しても活物質と同様に機能して上記作用効果を奏すると考えられる。

【0018】

本発明の電極組成物は、上述の優れた特性を示すため、全固体二次電池用電極シート若しくは全固体二次電池の活物質層形成材料として好ましく用いることができる。特に、充放電による膨張収縮が大きい負極活物質を含む全固体二次電池用負極シート若しくは負極活物質層の形成材料として好ましく用いることができ、この態様においても優れたサイクル特性を達成できる。

【0019】

本発明の電極組成物は非水系組成物であることが好ましい。本発明において、非水系組成物とは、水分を含有しない態様に加えて、含水率（水分含有量ともいう。）が好ましくは500ppm以下である形態をも包含する。非水系組成物において、含水率は、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが更に好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。電極組成物が非水系組成物であると、硫化物系無機固体電解質の劣化を抑制することができる。含水量は、電極組成物中に含有している水の量（電極組成物に対する質量割合）を示し、具体的には、0.02μmのメンブレンフィルターでろ過し、カールフィッシャー滴定を用いて測定された値とする。

10

【0020】

以下、本発明の電極組成物が含有する成分及び含有しうる成分について説明する。

【0021】

<硫化物系無機固体電解質>

本発明の電極組成物は、硫化物系無機固体電解質を含有する。電極組成物が硫化物系無機固体電解質を含有していると、形成した電極活物質層は変形性に優れ、層内での硫化物系無機固体電解質、活物質等の固体粒子同士の接触面積、更には集電体と電極活物質層との接触面積を増大できる。したがって、硫化物系無機固体電解質を用いると、電極活物質層内及び集電体間で構築されるイオン伝導パスを多くすることができ、更に低比表面積の活物質を使用した際のイオン伝導パスの構築を促進するという効果を奏する。

20

【0022】

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、ポリマー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（LiPF₆、LiBF₄、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、LiC₁など）とも明確に区別される。硫化物系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、硫化物系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。

30

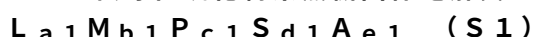
【0023】

硫化物系無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される硫化物系無機固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。

40

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。

硫化物系無機固体電解質としては、例えば、下記式（S1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性硫化物系無機固体電解質が挙げられる。



式（S1）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

50

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～e1は各元素の組成比を示し、a1:b1:c1:d1:e1は1～12:0～5:1:2～12:0～10を満たす。a1は1～9が好ましく、1.5～7.5がより好ましい。b1は0～3が好ましく、0～1がより好ましい。d1は2.5～10が好ましく、3.0～8.5がより好ましい。e1は0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

【0024】

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。

【0025】

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（例えば五硫化二リン（ P_2S_5 ））、単体燐、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。

【0026】

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、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは60:40～90:10、より好ましくは68:32～78:22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 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 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、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

【0027】

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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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。

【0028】

硫化物系無機固体電解質は粒子であることが好ましい。粒子の形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。

硫化物系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 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましい。上限としては、100 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

硫化物系無機固体電解質の平均粒径の測定は、以下の手順で行う。硫化物系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20mLサンプル瓶中で1質量%の分散液試料を希釈調製する。希釈後の分散液試料は、1kHz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℃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日本産業規格（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。

【0029】

硫化物系無機固体電解質の比表面積は、通常、後述する活物質の比表面積よりも小さな値を有するが、これに限定されず、適宜に設定される。

【0030】

硫化物系無機固体電解質は、1種を含有していても、2種以上を含有していてもよい。

【0031】

硫化物系無機固体電解質の、電極組成物中の含有量は、特に制限されないが、密着性、更には分散性の点で、固形分100質量%において、活物質との合計で、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90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。硫化物系無機固体電解質のみの、電極組成物中の含有量は、活物質の合計含有量が上記範囲内となるように適宜に設定される。

本発明において、固形分（固形成分）とは、電極組成物を、1mmHgの気圧下、窒素雰囲気下150℃で6時間乾燥処理したときに、揮発若しくは蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

【0032】

<活物質>

本発明の電極組成物には、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を含有する。

本発明の電極組成物が含有する活物質は、少なくとも電極組成物中において粒子状である。粒子の形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。

活物質（粒子）は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。本発明においては、後述するポリマーバインダーと併用することにより、比表面積が大きな活物質に顕著な低い分散特性を改善することができ、このような比表面積が大きな活物質を用いることができる。そのため、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活物質を含有する活物質層はリチウムイオンの伝導パスが多数構築されており、優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を実現できる。

活物質の比表面積は、分散特性の改善とサイクル特性の向上とをバランスよく達成できる範囲で好ましく設定される。その下限値は、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。一方、上限値は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

本発明において、比表面積は、BET比表面積を意味し、窒素吸着法によるBET（一点）法で算出される値とする。具体的には、電極組成物に用いる活物質、又は全固体二次電池用電極シート若しくは全固体二次電池の活物質層から下記のようにして抽出した活物質について、下記測定装置を用いて下記条件により測定された値とする。

－ BET比表面積の測定方法 －

比表面積／細孔分布測定装置：BELSORP MINI（商品名、マイクロトラック・ベル社製）を使用してガス吸着法（窒素）により測定する。活物質0.3gを内径3.

10

20

30

40

50

6 mmの試料管に詰め、6時間80℃で窒素をフローして乾燥させたものを測定に用いる。

－ 活物質層からの活物質の抽出方法 －

活物質層0.5 gを酪酸ブチル50 gに加え、3000 rpmで1時間遠心分離する。上澄みを分離して得られた沈殿物にN-メチルホルムアミド50 gを加え、室温で1時間攪拌する。こうして得られた分散液を5000 rpmで1時間遠心分離した後、上澄みを分離して沈殿物を得た。この沈殿物をN-メチルホルムアミド25 gで2回洗浄した後、100℃で2時間真空乾燥することで、活物質層から抽出した活物質を得ることができる。

【0033】

上記範囲の比表面積を有する活物質は、市販品を用いてもよく、適宜に調製したものを
用いてもよい。比表面積の調整方法は、特に制限されず、公知の方法を適用でき、例えば
、後述する平均粒径の調整方法、改質条件等が挙げられる。

10

【0034】

本発明に用いる活物質の平均粒径は、特に制限されず、比表面積等を考慮して適宜に設
定される。例えば、分散特性及びサイクル特性の両立の点で、10 μm以下であることが
好ましく、1 μm以下であることがより好ましく、0.6 μm以下であること更に好まし
い。平均粒径の下限値は、0.01 μm以上であることが実際的であり、例えば、0.0
3 μm以上であることが好ましく、0.05 μm以上であることがより好ましい。

活物質の平均粒径は、硫化物系無機固体電解質の平均粒径と同様に測定できる。

平均粒径の調整方法は、特に制限されず、公知の方法を適用でき、例えば、通常の粉碎
機又は分級機を用いる方法が挙げられる。粉碎機又は分級機としては、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等が好適に用いられる。粉碎時には水又はメタノール等の分散媒を共
存させた湿式粉碎を行うことができる。所望の平均粒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、風力分級機等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。

20

【0035】

活物質としては、負極活物質及び正極活物質が挙げられる。

(負極活物質)

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
な活物質であり、可逆的にリチウムイオンを挿入及び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、金属酸化物、金属
複合酸化物、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金形成可能（合金化可能）な負
極活物質等が挙げられる。中でも、炭素質材料、金属複合酸化物又はリチウム単体が信頼
性の点から好ましく用いられる。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。本発明の電極組成物で形成した活物質層は固体粒子
同士の強固な結着状態を維持できるため、負極活物質としてリチウムと合金形成可能な負
極活物質を用いることができる。これにより、全固体二次電池の大容量化と電池の長寿命
化とが可能となる。

30

【0036】

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、グラファイトウイ
スカー並びに平板状の黒鉛等を挙げることでもできる。

40

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62-2
2066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

50

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。

【0037】

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ド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、2 θ 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 θ 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、2 θ 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。

【0038】

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（IIIB）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、Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃又はSb₂S₅が好ましく挙げられる。

Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物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負極活物質が好適に挙げられる。

【0039】

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、Li₂SnO₂が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン元素を含有すること（チタン酸化物）も好ましく挙げられる。具体的には、Li₄Ti₅O₁₂（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高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。

【0040】

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、リチウムを基金属とし、アルミニウムを10質量%添加したリチウムアルミニウム合金が挙げられる。

【0041】

リチウムと合金形成可能な負極活物質は、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ない。このような活物質は、全固体二次電池の充放電による膨

張収縮が大きく、サイクル特性の低下を加速させるが、本発明の電極組成物は活物質に対して後述するポリマーバインダーを組み合わせる含有するため、充放電によるサイクル特性の低下を効果的に抑制できる。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、Al及びIn等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50モル%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含有する負極（例えば、ケイ素元素含有活物質を含有するSi負極、スズ元素を有する活物質を含有するSn負極等）は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）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（エネルギー密度）を大きくすることができる。その結果、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。

ケイ素元素含有活物質としては、例えば、Si、SiO_x（0<x≤1）等のケイ素材料、更には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、ランタン等を含むケイ素含有合金（例えば、LaSi₂、VS₂、La-Si、Gd-Si、Ni-Si）、又は組織化した活物質（例えば、LaSi₂/Si）、他にも、SnSiO₃、SnSiS₃等のケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。なお、SiO_x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負極活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

スズ元素を有する負極活物質としては、例えば、Sn、SnO、SnO₂、SnS、SnS₂、更には上記ケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。また、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂を挙げることができる。

【0042】

本発明においては、上述の負極活物質を特に制限されることなく用いることができるが、電池容量の点では、負極活物質として、リチウムと合金化可能な負極活物質が好ましい態様であり、中でも、上記ケイ素材料又はケイ素含有合金（ケイ素元素を含有する合金）がより好ましく、ケイ素（Si）又はケイ素含有合金を含むことが更に好ましい。

【0043】

電極組成物が含有する負極活物質は1種でも2種以上でもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（cm²）当たりの負極活物質の質量（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、例えば、1～100mg/cm²とすることができる。

【0044】

負極活物質の、電極組成物中における含有量は、特に制限されず、固形分100質量%において、10～90質量%であることが好ましく、20～85質量%がより好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、40～75質量%であることが更に好ましい。

【0045】

（正極活物質）

正極活物質は、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り、可逆的にリチウムイオンを挿入及び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、特に制限はなく電池を分解して、遷移金属酸化物、又は、有機物、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

10

20

30

40

50

ては、遷移金属元素 M^a の量（１００モル％）に対して０～３０モル％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。

【００４６】

（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〕）及び $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ （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 Li_2CoPO_4F 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、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoSiO_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。

【００４７】

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。

【００４８】

電極組成物が含有する正極活物質は、１種でも２種以上でもよい。

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、例えば、 $1\sim100mg/cm^2$ とすることができる。

【００４９】

正極活物質の、電極組成物中における含有量は特に制限されず、固形分１００質量％において、１０～９７質量％が好ましく、３０～９５質量％がより好ましく、４０～９３質量％が更に好ましく、５０～９０質量％が特に好ましい。

【００５０】

上記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。

【００５１】

（活物質の被覆）

正極活物質及び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、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_2Ti_2O_5$ 、 $LiTaO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 、 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、正極活物質又は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、正極活物質又は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。

【0052】

＜ポリマーバインダー＞

本発明の電極組成物が含有するポリマーバインダー（バインダーともいう。）は、上述の、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する活物質に組み合わせて用いられるものであり、活物質に相互作用して電極組成物中での分散安定性を改善する。また、活物質以外の固体粒子についても分散安定性を改善できる。更に、硫化物系無機固体電解質及び活物質を併用されることにより、集電体に対する高密着性、更には固体粒子同士の高密着性を発現する。

【0053】

バインダーは、電極組成物が含有する分散媒に対して可溶性を示し、溶解していることが好ましい。これにより、電極組成物の分散特性を更に高めることができる。更に、固体粒子同士、又は集電体との密着性をより一層強化して、全固体二次電池のサイクル特性の改善効果を高めることもできる

本発明において、バインダーが分散媒に溶解しているとは、分散媒にすべてのバインダーが溶解している態様に限定されず、例えば、分散媒に対する溶解度が80%以上であることをいう。溶解度の測定方法は下記の通りである。

すなわち、測定対象とするバインダーをガラス瓶内に規定量秤量し、そこへ電極組成物が含有する分散媒と同種の分散媒100gを添加し、25℃の温度下、ミックスローター上において80rpmの回転速度で24時間攪拌する。こうして得られた24時間攪拌後の混合液の透過率を以下条件により測定する。この試験（透過率測定）をバインダー溶解量（上記規定量）を変更して行い、透過率が99.8%となる上限濃度X（質量%）をバインダーの上記分散媒に対する溶解度とする。

－ 透過率測定条件 －

動的光散乱（DLS）測定

装置：大塚電子製DLS測定装置 DLS-8000

レーザ波長、出力：488nm/100mW

サンプルセル：NMR管

【0054】

本発明において、バインダーが電極組成物に含有される分散媒に対して上述の可溶性を示さない場合、バインダーは電極組成物（分散媒）中に粒子として存在していることが好ましい。その形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。この場合、電極組成物中において、粒子状のバインダーの平均粒径は、特に制限されないが、10nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましく、200nm以上であることが更に好ましい。上限値としては、5μm以下であることが好ましく、1μm以下であることがより好ましく、500nm以下であることがより好ましい。バインダーの平均粒径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様に測定できる。バインダーの平均粒径は、例えば、分散媒の種類、バインダー形成ポリマーの組成等により、調整できる。

【0055】

（ポリマーバインダーを形成するポリマー）

ポリマーバインダーを形成するポリマー（バインダー形成ポリマーともいう。）は、S P値が $19.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以上である、（メタ）アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分を有していれば特に制限されないが、後述するように、（メタ）アクリルポリマー又はビニルポリマーが好ましく挙げられる。

ポリマーバインダーを形成するポリマーは1種でも2種以上でもよい。

【0056】

バインダー形成ポリマーが少なくとも有する構成成分は、SP値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上のモノマーに由来する成分である。このようなSP値を有するモノマーに由来する構成成分は、特に制限されず、極性基を有さないもの（例えば炭素数1～6のアルキル基）であってもよいが、極性基を有しているものが好ましい。上述のように、アルキル基や極性基が上述の、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する活物質の表面に対して相互作用して、バインダーを活物質に吸着させる。

上記構成成分（極性基を有さないものを含むが、便宜上、極性基含有構成成分ということがある。）を導くモノマーのSP値は、 $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であれば、固体粒子、特に活物質の分散特性を改善でき、更には密着力を強化できる。固体粒子、特に活物質の分散特性及び密着力の更なる向上の点で、 $19.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $20.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $20.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であることが更に好ましい。SP値の上限値は、活物質の比表面積等に応じて適宜に設定でき、例えば、強固な密着力を損なうことなく優れた分散特性を維持できる点で、 $28.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $26.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下であることがより好ましい。

モノマーのSP値は、モノマーに導入する極性基の種類、数等に応じて、調整できる。

【0057】

モノマーのSP値は、モノマー（ホモポリマー）としてのSP値であり、Hoy法によって求めた値（H. L. Hoy JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY Vol. 42, No. 541, 1970, 76-118、及びPOLYMER HANDBOOK 4th, 59章、VII 686ページ Table 5、Table 6及びTable 6中の下記式参照）をSP値（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）に換算（例えば、 $1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} = 2.05 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} = 2.05 \text{ MPa}^{1/2}$ ）して用いる。

【0058】

【数1】

$$\delta_i = \frac{F_i + \frac{B}{\bar{n}}}{V}; B = 277$$

式中、 δ_i はSP値を示す。 F_i はモル引力関数(Molar attraction function) ($\text{J} \times \text{cm}^3$) $^{1/2} / \text{mol}$ であり、下記式で表される。 V はモル体積(cm^3 / mol)であり、下記式で表される。 $\bar{n}$ は下記式で表される。

$$F_i = \sum n_i F_{i,i} \quad V = \sum n_i V_i$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^{(P)}} \quad \Delta_T^{(P)} = \sum n_i \Delta_{T,i}^{(P)}$$

上記式中、 $F_{i,i}$ は各構成単位のもル引力関数を示し、 V_i は各構成単位のもル体積を示し、 $\Delta_{T,i}^{(P)}$ は各構成単位の補正值を示し、 n_i は各構成単位の数を示す。

【0059】

上記極性基含有構成成分が有する極性基は、モノマーのSP値を $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上に設定できるものであれば特に制限されないが、例えば、活性水素（酸素、窒素等のヘテロ原子に直接結合している水素原子）を含む極性基（水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基等）、ヘテロ環基、エーテル結合を含む基（アルコキシ基、ポリオキシ基等）、ニトリル基、アミド基等が挙げられる。ヘテロ環基としては、例えば、後述する置換基Tにおける対応する基が挙げられ、下記式（M1）で説明する脂肪族ヘテロ環構造からなる基が好ましい。中でも、極性基は、分散特性及び密着性の改善、更にはサイクル特性の向上の点で、活性水素を含む極性基、又はヘテロ環基が好ましい。

【0060】

上記極性基含有構成成分は、極性基による活物質への適度な吸着に加えて、分散媒への広がりの中で、（メタ）アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分である。

（メタ）アクリルモノマーは、（メタ）アクリロイルオキシ基若しくは（メタ）アクリロイルアミノ基を有するモノマー、更には（メタ）アクリロニトリル化合物等を包含する。（メタ）アクリルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物及び（メタ）アクリロニトリル化合物等の（メタ）アクリル化合物（M）が挙げられ、中でも、（メタ）アクリル酸エステル化合物が好ましい。（メタ）アクリル酸エステル化合物は、特に制限されず、例えば、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素又は脂肪族若しくは芳香族の複素環化合物等のエステルが挙げられ、これらの炭化水素、複素環化合物等の炭素数、ヘテロ原子の種類若しくは数は特に限定されず、適宜に設定される。例えば、炭素数は1～30とすることができる。

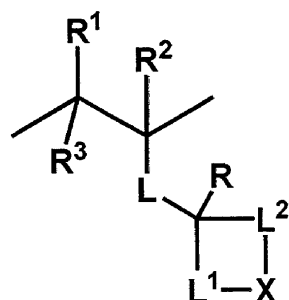
ビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル化合物（M）以外のビニル基を含有するモノマーであり、特に制限されないが、例えば、ビニル基含有芳香族化合物（スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物等）、ビニル基含有ヘテロ環化合物（ビニルカルバゾール化合物、ビニルピリジン化合物、ビニルイミダゾール化合物、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基含有芳香族ヘテロ環化合物、ビニル基含有非芳香族（脂肪族）ヘテロ環化合物等）、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルエステル化合物、イタコン酸ジアルキル化合物、不飽和カルボン酸無水物等のビニル化合物が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

【0061】

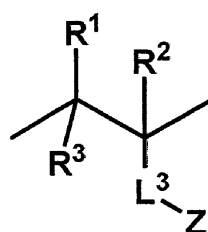
上記極性基含有構成成分は、上記極性基を有する（メタ）アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する成分が好ましいが、分散特性及び密着性の更なる改善、更にはサイクル特性の更なる向上の点で、下記式（M1）若しくは式（M2）で表される構造を有していることがより好ましい。

【化2】

式(M1)



式(M2)



【0062】

上記式 (M1) で表される構造は、ヘテロ環基を有する構成成分（ただし、X が $-NH-$ である場合、活性水素を含む極性基を有する構成成分にも相当する）であり、上記式 (M2) で表される構造は活性水素を含む極性基を有する構成成分である。

式 (M1) 及び式 (M2) において、各符号で表される原子、置換基、連結基等は、上記 S P 値を考慮して適宜の組み合わせで選択される。

R、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子又は置換基を示す。R、 R^1 、 R^2 又は R^3 としてとりうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基 T が挙げられ、中でも、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が好ましい。R、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、それぞれ、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、メチル又はエチルがより好ましい。更に好ましくは、 R^1 及び R^3 は水素原子であり、 R^2 はメチルである。

10

【0063】

式 (M1) において、L は連結基を示す。L としてとりうる連結基は、式 (M1) で表される構造が (メタ) アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構造となるように下記連結基の中から適宜に選択される。L としてとりうる連結基としては、 $-COO-$ 基、 $-CO-N(R^N)-$ 基 (R^N は下記の通りである。) を含む基が更に好ましく、 $-COO-$ アルキレン基、又は $-CO-N(R^N)-$ アルキレン基が特に好ましい。

L^1 及び L^2 は、それぞれ、単結合又は連結基を示し、好ましくは L^1 及び L^2 の少なくとも一方が連結基である。 L^1 及び L^2 としてとりうる連結基としては、下記連結基の中から適宜に選択され、アルキレン基又はアルケニレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

20

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^M-$ を示し、 $-O-$ が好ましい。 R^M は水素原子又は置換基を示す。 R^M としてとりうる置換基は、特に制限されず、後述する置換基 T が挙げられる。 R^M は水素原子又はアルキル基が好ましい。

式 (M1) において、 L^1 、 L^2 及び X を含んで構成される環構造は、 L^1 、 L^2 及び X を適宜に組み合わせたものであれば特に制限されないが、上述の、極性基含有構成成分が有する極性基としてとりうるヘテロ環基になりうる環構造が好ましく、脂肪族ヘテロ環構造がより好ましく、脂肪族飽和ヘテロ環構造が更に好ましく、環状エーテル構造が特に好ましい。式 (M1) 中の上記環構造の環員数は、特に制限されないが、3～10員環であることが好ましく、4～8員環であることがより好ましく、4～6員環であることが更に好ましい。式 (M1) 中の上記環構造としては、例えば、エポキシ環構造、オキセタン環構造、テトラヒドロフラン環構造、テトラヒドロピラン環構造が好ましく挙げられる。

30

【0064】

式 (M2) において、 L^3 は単結合又は連結基を示す。 L^3 として連結基をとる場合、連結基としては、式 (M2) で表される構造が (メタ) アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構造となるように下記連結基の中から適宜に選択される。 L^3 としてとりうる連結基としては、 $-COO-$ 基、 $-CO-N(R^N)-$ 基 (R^N は下記の通りである。) を含む基が更に好ましく、 $-COO-$ アルキレン基、又は $-CO-N(R^N)-$ アルキレン基が特に好ましい。

Z は $-OH$ 又は $-COOH$ を示す。

40

【0065】

— 連結基 —

本発明において、連結基は、特に制限されないが、例えば、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニレン基（炭素数は2～6が好ましく、2～3がより好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～24が好ましく、6～10がより好ましい）、酸素原子、硫黄原子、イミノ基 ($-NR^N-$ ： R^N は水素原子、炭素数1～6のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基を示す。)、カルボニル基、リン酸連結基 ($-O-P(OH)(O)-O-$)、ホスホン酸連結基 ($-P(OH)(O)-O-$)、又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。アルキレン基と酸素原子とを組み合わせるとポリアルキレンオキシ鎖を形成することもできる

50

。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせる基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子及びイミノ基を組み合わせる基がより好ましく、 $-CO-O-$ 基、 $-CO-N(R^N)-$ 基(R^N は上記の通りである。)を含む基が更に好ましく、 $-CO-O-$ 基又は $-CO-O-$ アルキレン基が特に好ましい。

本発明において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることが更に好ましい。連結基の連結原子数は10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ最少の原子数をいう。例えば、 $-CH_2-C(=O)-O-$ の場合、連結基を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は3となる。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は上記の通りであるが、連結基を構成するポリアルキレンオキシ鎖については、上記の限りではない。

上記連結基は、それぞれ、置換基を有していてもいなくてもよい。有していてもよい置換基としては、例えば置換基Tが挙げられ、ハロゲン原子等が好適に挙げられる。

【0066】

SP値が $19.0 MPa^{1/2}$ 以上のモノマー、及びこのモノマーに由来する構成成分の具体例として、下記モノマー及び実施例で示す構成成分M2が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

アクリル酸ブチル(SP値 $19.8 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸シクロヘキシル(SP値 $19.0 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸グリシジル(SP値 $22.2 MPa^{1/2}$)、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(SP値 $25.9 MPa^{1/2}$)、グリセリンモノメタクリレート(SP値 $26.2 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸(SP値 $19.0 MPa^{1/2}$)、こはく酸モノ(2-アクリロイルオキシエチル)(SP値 $21.8 MPa^{1/2}$)、ビニルイミダゾール(SP値 $20.8 MPa^{1/2}$)、アクリル酸テトラヒドロフルフリル(SP値 $21.4 MPa^{1/2}$)、アクリル酸メトキシエチル(SP値 $20.9 MPa^{1/2}$)、アクリル酸エチル(SP値 $20.1 MPa^{1/2}$)、アクリル酸プロピル(SP値 $19.8 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸メチル(SP値 $19.4 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸ベンジル(SP値 $20.0 MPa^{1/2}$)、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル(SP値 $20.4 MPa^{1/2}$)、アクリルニトリル(SP値 $25.3 MPa^{1/2}$)、スチレン(SP値 $19.3 MPa^{1/2}$)

【0067】

バインダー形成ポリマーは、極性基含有構成成分として、少なくともスチレン化合物に由来する構成成分を有していることが好ましく、(メタ)アクリルモノマーに由来する構成成分、及びスチレン化合物以外のビニルモノマーに由来する構成成分の少なくとも一方と、スチレン化合物に由来する構成成分(スチレン構成成分)とを有していることがより好ましい。

【0068】

上述の極性基含有構成成分の、バインダー形成ポリマー中の含有率は、SP値に応じて適宜に設定され、特に制限されず、100モル%とすることもできるが、固体粒子の分散安定性の点で、0モル%を超え90モル%以下であることが好ましく、0モル%を超え85モル%以下であることがより好ましい。

バインダー形成ポリマー中における、スチレン構成成分以外の極性基含有構成成分(極性基を有さない構成成分を除く。)の含有率 C_A (モル%)は、上記範囲を考慮して適宜に設定されるが、0モル%を超え80モル%以下であることが好ましく、0.1～60モル%であることがより好ましく、1～40モル%であることが更に好ましく、1～30モル%であることが特に好ましく、1～15モル%であることが最も好ましい。極性基含有構成成分の中でも極性基を有さない構成成分(例えば上記アルキル基を有する構成成分)の、バインダー形成ポリマー中における含有率は、適宜に設定され、例えば0～90モル%に設定できる。一方、スチレン構成成分の、バインダー形成ポリマー中の含有率 C_S (モル%)は、上記範囲を考慮して適宜に設定されるが、20～90モル%であることが好

ましく、20～80モル%であることがより好ましく、40～80モル%であることが更に好ましく、70～80モル%であることが特に好ましい。

【0069】

バインダー形成ポリマーが極性基含有構成成分としてスチレン構成成分を含む2種以上有する場合、スチレン構成成分の含有率 C_S （モル%）に対する、それ以外の極性基含有構成成分の含有率 C_A （モル%）のモル比 $[C_A/C_S]$ は、分散安定性、集電体密着性及びサイクル特性の点で、0.001～10であることが好ましく、0.005～5であることがより好ましく、0.01～1であることが更に好ましい。

【0070】

バインダー形成ポリマーは、上述の極性基含有構成成分に加えて、他の構成成分を有していてもよい。他の構成成分としては、上述の極性基含有構成成分と共重合体を構成するものであれば特に制限されず、SP値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満である構成成分、好ましくはSP値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満の、（メタ）アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分が挙げられる。これらの構成成分は、SP値が異なること以外は、極性基含有構成成分を導くモノマーとして説明した各化合物から選択できる。中でも、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物が好ましく、バインダー形成ポリマーの分散媒への溶解性を高める点で、アルキルエステルを構成するアルキル基の炭素数は4以上であることが好ましく、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が更に好ましい。上限は、特に制限されず、20以下が好ましく、14以下がより好ましい。

【0071】

他の構成成分の、バインダー形成ポリマー中の含有率は、特に制限されないが、5～99モル%であることが好ましく、15～95モル%であることがより好ましい。

バインダー形成ポリマーが極性基含有構成成分としてスチレン構成成分を有さない場合、他の構成成分の含有率は、上記範囲を考慮して適宜に設定されるが、30～90モル%であることが好ましく、下限値としては、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることが更に好ましく、80モル%以上であることが特に好ましい。一方、極性基含有構成成分としてスチレン構成成分を有する場合、他の構成成分の含有率は、上記範囲を考慮して適宜に設定されるが、15～50モル%であることが好ましく、15～40モル%であることがより好ましく、15～30モル%であることが更に好ましい。

また、極性基含有構成成分の含有率と他の構成成分の含有率とのモル比は、上記含有率を満たす限り特に制限されず、適宜に設定できる。

【0072】

バインダー形成ポリマーとしては、上記極性基含有構成成分を有していれば、その種類は特に限定されず、公知の各種ポリマーを採用できるが、ビニルポリマー又は（メタ）アクリルポリマーが好ましく挙げられる。

ビニルポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル化合物（M）以外のビニルモノマーを例えば50モル%以上含有するポリマーが挙げられる。ビニルモノマーとしては上述のビニル化合物等が挙げられる。ビニルポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニル、又はこれらを含む共重合体等を包含する。

このビニルポリマーは、ビニルモノマー由来の構成成分以外に、後述する（メタ）アクリルポリマーを形成する（メタ）アクリル化合物（M）由来の構成成分を有していてもよい。ビニルモノマー由来の構成成分の含有率は（メタ）アクリルポリマーにおける（メタ）アクリル化合物（M）由来の構成成分の含有率と同じであることが好ましい。（メタ）アクリル化合物（M）由来の構成成分の含有率は、ポリマー中、50モル%未満であれば特に制限されないが、0～40モル%であることが好ましく、5～35モル%であることがより好ましい。

【0073】

（メタ）アクリルポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、上述の（メタ）アクリル化合物（M）を少なくとも1種（共）重合して得られるポリマーが好ましい。また

、(メタ)アクリル化合物(M)とその他の重合性化合物(N)との共重合体からなる(メタ)アクリルポリマーも好ましい。その他の重合性化合物(N)としては、特に制限されず、上述のビニル化合物等が挙げられる。(メタ)アクリルポリマー中におけるその他の重合性化合物(N)の含有率は、特に制限されないが、例えば50モル%以下とすることができる。(メタ)アクリルポリマーとしては、例えば、特許第6295332号に記載のものが挙げられる。

(メタ)アクリルポリマーにおける構成成分の含有率は、特に制限されず、適宜に選択され、例えば、以下の範囲に設定できる。上述の、極性基含有構成成分の含有率は上述の通りである。

(メタ)アクリル化合物(M)に由来する構成成分(極性基含有構成成分を含む。)の、(メタ)アクリルポリマー中の含有率は、特に限定されず、100モル%とすることもできる。重合性化合物(N)に由来する構成成分を含有する場合、1~90モル%であることが好ましく、10~80モル%であることがより好ましく、20~70モル%であることが更に好ましく、下限は50モル%を超えることが特に好ましい。

(メタ)アクリルポリマーが重合性化合物(N)に由来する構成成分を含有する場合、この構成成分の、(メタ)アクリルポリマー中の含有率は、特に限定されないが、1モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上50モル%以下であることがより好ましく、20モル%以上50モル%以下であることが特に好ましい。上限値として10モル%を採用することもできる。

【0074】

バインダー形成ポリマーは置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、好ましくは下記置換基Tから選択される基が挙げられる。

バインダー形成ポリマーは、公知の方法により、原料化合物(モノマー)を選択し、原料化合物を重合して、合成することができる。

【0075】

— 置換基T —

アルキル基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本明細書においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味であるが、ここでは別記する。)、アリール基(好ましくは炭素数6~26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2~20のヘテロ環基で、より好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、ピロリドン基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等、本明細書においてアリールオキシ基というときにはアリーロイルオキシ基を含む意味である。)、ヘテロ環オキシ基(上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキ

10

20

30

40

50

シカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等）、ヘテロ環オキシカルボニル基（上記ヘテロ環基に $-O-CO-$ 基が結合した基）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ（ $-NH_2$ ）、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル等）、アシルオキシ基（アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、ニコチノイルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素数7～23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等）、ヘテロ環チオ基（上記ヘテロ環基に $-S-$ 基が結合した基）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等）、アルキルシリル基（好ましくは炭素数1～20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等）、アリールシリル基（好ましくは炭素数6～42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等）、アリールオキシシリル基（好ましくは炭素数6～42のアリールオキシシリル基、例えば、トリフェニルオキシシリル等）、ホスホリル基（好ましくは炭素数0～20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$ ）、ホスホニル基（好ましくは炭素数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、ホスホン酸基（好ましくは炭素数0～20のホスホン酸基、例えば、 $-PO(OR^P)_2$ ）、スルホ基（スルホン酸基、 $-SO_3R^P$ ）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。R^Pは、水素原子又は置換基（好ましくは置換基Tから選択される基）である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記置換基Tが更に置換していてもよい。

上記アルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基及び／又はアルキニレン基等は、環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよい。

【0076】

（ポリマーバインダー又はバインダー形成ポリマーの物性若しくは特性等）

上記ポリマーバインダー、又はバインダー形成ポリマーは下記物性若しくは特性等を有することが好ましい。

【0077】

10

20

30

40

50

バインダー形成ポリマーのSP値（単位： $\text{MPa}^{1/2}$ ）は、特に制限されないが、固体粒子の分散安定性の点で、例えば、17.0～22.0であることが好ましく、17.5～21.0であることがより好ましく、18.0～20.0であることが更に好ましい。バインダー形成ポリマーのSP値は、上記構成成分の種類、含有率等によって調整できる。

バインダー形成ポリマーのSP値は、各構成成分のSP値を上記のようにして求め、下記式から算出する。なお、上記文献に準拠して求めた、構成成分のSP値をSP値（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）に換算して用いる。

$$SP_p^2 = (SP_1^2 \times W_1) + (SP_2^2 \times W_2) + \dots$$

式中、 SP_1 、 $SP_2 \dots$ は構成成分のSP値を示し、 W_1 、 $W_2 \dots$ は構成成分の質量分率を示す。

本発明において、構成成分の質量分率は、当該構成成分（この構成成分を導く原料化合物）のバインダー形成ポリマー中の質量分率とする。

【0078】

ポリマーバインダー（ポリマー）の水分濃度は、100ppm（質量基準）以下が好ましい。また、このポリマーバインダーは、ポリマーを晶析させて乾燥させてもよく、ポリマーバインダー分散液をそのまま用いてもよい。

バインダー形成ポリマーは、非晶質であることが好ましい。本発明において、ポリマーが「非晶質」であるとは、典型的には、ガラス転移温度で測定したときに結晶融解に起因する吸熱ピークが見られないことをいう。

【0079】

バインダー形成ポリマーは、非架橋ポリマーであっても架橋ポリマーであってもよい。また、加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行した場合には、上記分子量より大きな分子量となってもよい。好ましくは、全固体二次電池の使用開始時にポリマーが後述する範囲の質量平均分子量であることである。

【0080】

バインダー形成ポリマーの質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、15,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましく、50,000以上が更に好ましい。上限としては、5,000,000以下が実質的であるが、4,000,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましく、1,000,000以下がより好ましい。

【0081】

－ 分子量の測定 －

本発明において、ポリマー、ポリマー鎖等の重合体の分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量をいう。その測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法が挙げられる。ただし、ポリマーの種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

（条件1）

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-H（商品名、東ソー社製）を2本つなげる

キャリア：10mM LiBr / N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

（条件2）

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000

（いずれも商品名、東ソー社製）をつないだカラムを用いる。

キャリア：テトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

【0082】

本発明の電極組成物はポリマーバインダーを1種含有しても2種以上含有してもよい。

ポリマーバインダーの、電極組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散安定性、集電体密着性及びサイクル特性の点で、固形分100質量%中、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.2～8質量%であることがより好ましく、0.3～6質量%であることが更に好ましく、0.5～3質量%であることが特に好ましい。

10

【0083】

本発明において、固形分100質量%において、ポリマーバインダーの合計質量に対する、硫化物系無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（硫化物系無機固体電解質の質量+活物質の質量）／（ポリマーバインダーの合計質量）〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率は更に500～2がより好ましく、100～10が更に好ましい。

【0084】

<分散媒>

本発明の電極組成物は、上記の各成分を分散若しくは溶解させる分散媒を含有する。

分散媒としては、使用環境において液状を示す有機化合物であればよく、例えば、各種有機溶媒が挙げられ、具体的には、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物、アミン化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、ニトリル化合物、エステル化合物等が挙げられる。

20

分散媒としては、非極性分散媒（疎水性の分散媒）でも極性分散媒（親水性の分散媒）でもよいが、優れた分散性を発現できる点で、非極性分散媒が好ましい。非極性分散媒とは、一般に水に対する親和性が低い性質をいうが、本発明においては、例えば、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

【0085】

アルコール化合物としては、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。

30

【0086】

エーテル化合物としては、例えば、アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（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、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、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等）、アルキレングリコールジアルキルエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル等）、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、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン（1,2-、1,3-及び1,4-の各異性体を含む）等）が挙げられる。

40

【0087】

アミド化合物としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N-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、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、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどが挙げられる。

50

【0088】

アミン化合物としては、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。

ケトン化合物としては、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 (MIBK)、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソプロピルケトン (DIPK)、ジイソブチルケトン (DIBK)、イソブチルプロピルケトン、sec-ブチルプロピルケトン、ペンチルプロピルケトン、ブチルプロピルケトンなどが挙げられる。

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、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、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油等が挙げられる。

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

エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ペンタン酸ブチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

【0089】

本発明においては、中でも、エーテル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル化合物が好ましく、エステル化合物、ケトン化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

【0090】

分散媒を構成する化合物の炭素数は特に制限されず、2～30が好ましく、4～20がより好ましく、6～15が更に好ましく、7～12が特に好ましい。

分散媒は、固体粒子の分散安定性の点で、例えば、SP値 (単位: $\text{MPa}^{1/2}$) が、14～24であることが好ましく、15～22であることがより好ましく、16～20であることが更に好ましい。分散媒とポリマーバインダーとのSP値の差 (絶対値) は、特に制限されないが、分散媒中でポリマーバインダーを形成するポリマーの分子鎖が広がって自身の分散性が向上することにより、固体粒子の分散安定性を更に向上させることができる点で、3以下であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0～1であることが更に好ましい。上記SP値の差 (絶対値) は、本発明の電極組成物が2種以上のバインダーを含有する場合、少なくとも1種のバインダーが上記SP値の差 (絶対値) を満たしていることが好ましく、すべてのバインダーが上記SP値の差 (絶対値) を満たしていることも好ましい態様の1つである。

分散媒のSP値は、上述のHoy法により算出したSP値を単位 $\text{MPa}^{1/2}$ に換算した値とする。電極組成物が2種以上の分散媒を含有する場合、分散媒のSP値は、分散媒全体としてのSP値を意味し、各分散媒のSP値と質量分率との積の総和とする。具体的には、構成成分のSP値に代えて各分散媒のSP値を用いること以外は上述のポリマーのSP値の算出方法と同様にして算出する。

分散媒のSP値 (単位を省略する) を以下に示す。

MIBK (18.4)、ジイソプロピルエーテル (16.8)、ジブチルエーテル (17.9)、ジイソプロピルケトン (17.9)、DIBK (17.9)、酪酸ブチル (18.6)、酢酸ブチル (18.9)、トルエン (18.5)、エチルシクロヘキサン (17.1)、シクロオクタン (18.8)、イソブチルエチルエーテル (15.3)、N-メチルピロリドン (NMP、25.4)

【0091】

分散媒は常圧 (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

ことが更に好ましい。

【0092】

本発明の電極組成物は、分散媒を1種含有していればよく、2種以上含有してもよい。

本発明において、電極組成物中の、分散媒の含有量は、特に制限されず適宜に設定することができる。例えば、電極組成物中、20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましく、40～60質量%が特に好ましい。

【0093】

<導電助剤>

本発明の電極組成物は、導電助剤を含有していることが好ましく、例えば、負極活物質としてのケイ素元素含有活物質は導電助剤と併用されることが好ましい。

導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体などの導電性高分子を用いてもよい。

本発明において、活物質と導電助剤とを併用する場合、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際に周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン（好ましくはLiイオン）の挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能するものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

【0094】

本発明の電極組成物は、導電助剤を1種含有してもよいし、2種以上含有してもよい。

導電助剤の形状は、特に制限されないが、粒子状が好ましい。この場合の平均粒径は特に限定されず適宜に設定される。また、比表面積は、通常、後述する活物質の比表面積よりも小さな値を有するが、これに限定されず、適宜に設定される。

本発明の電極組成物が導電助剤を含む場合、電極組成物中の導電助剤の含有量は、固形分100質量%において、0～10質量%が好ましい。

【0095】

<硫化物系無機固体電解質以外の無機固体電解質>

本発明の電極組成物は、硫化物系無機固体電解質以外の無機固体電解質を含有してもよい。例えば、全固体二次電池に通常用いられる、酸化物系硫化物系無機固体電解質、ハロゲン化物系硫化物系無機固体電解質、水素化物系無機固体電解質等が挙げられる。硫化物系無機固体電解質以外の無機固体電解質の、電極組成物中の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を損なわない範囲において適宜に設定される。

【0096】

<リチウム塩>

本発明の電極組成物は、リチウム塩（支持電解質）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の段落0082～0085記載のリチウム塩が好ましい。

本発明の電極組成物がリチウム塩を含む場合、リチウム塩の含有量は、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。

【0097】

<分散剤>

本発明の電極組成物は、上述のポリマーバインダーが分散剤として機能するため、このポリマーバインダー以外の分散剤を含有していなくてもよいが、分散剤を含有してもよい

10

20

30

40

50

。分散剤としては、全固体二次電池に通常使用されるものを適宜選定して用いることができる。一般的には粒子吸着と立体反発及び／又は静電反発を意図した化合物が好適に使用される。

【0098】

＜他の添加剤＞

本発明の電極組成物は、上記各成分以外の他の成分として、適宜に、イオン液体、増粘剤、架橋剤（ラジカル重合、縮合重合又は開環重合により架橋反応するもの等）、重合開始剤（酸又はラジカルを熱又は光によって発生させるものなど）、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含むことができる。イオン液体は、イオン伝導度をより向上させるため含有されるものであり、公知のものを特に制限されることなく用いることができる。また、上述のポリマーバインダーを形成するポリマー以外のポリマー、通常用いられる結着剤等を含むしていてもよい。

10

【0099】

（電極組成物の調製）

本発明の電極組成物は、硫化物系無機固体電解質、ポリマーバインダー、活物質及び分散媒、更に導電助剤、適宜にリチウム塩、任意の他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合する。これにより、混合物として、好ましくはスラリーとして調製することができる。

混合方法は特に制限されず、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。混合する環境は特に制限されないが、乾燥空気下又は不活性ガス下等が挙げられる。

20

【0100】

〔全固体二次電池用電極シート〕

本発明の全固体二次電池用電極シート（単に、電極シートということもある。）は、全固体二次電池の電極（活物質層と集電体との積層体）を形成しうるシート状成形体であって、その用途に応じて種々の態様を含む。

本発明の電極シートは、上述の本発明の電極組成物で構成した活物質層を集電体表面に有している。そのため、活物質層と集電体とが強固に密着し（集電体密着性が強固で）、更には固体粒子同士も強固に密着しており、活物質層は高強度を示す。この電極シートは、工業的製造法、例えば生産性が高いロール トゥ ロール法によっても、また、製造工程中又は製造後に巻芯に巻き取られても、活物質層と集電体とが密着状態を維持できる。更には、活物質層の欠陥（欠け、割れ、ヒビ又は剥がれ等）の発生も抑制できる。この電極シートは、全固体二次電池の電極（活物質層及び集電体の積層体）として用いられることにより、全固体二次電池に優れたサイクル特性を付与できる。

30

【0101】

本発明の電極シートは、活物質層を集電体表面に有する電極シートであればよい。また、電極シートは、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。電極シートは、上記各層以外に他の層を有してもよい。他の層としては、例えば、保護層（剥離シート）、集電体、コート層等が挙げられる。

【0102】

基材としては、活物質層を支持できるものであれば特に限定されず、後述する集電体で説明する材料、有機材料、無機材料等のシート体（板状体）等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック等が挙げられる。

40

【0103】

集電体表面に設けられた活物質層は、本発明の電極組成物で形成される。本発明の電極組成物で形成された活物質層において、各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の電極組成物の固形分中における各成分の含有量と同義である。本発明の電極シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚

50

と同じである。

本発明において、全固体二次電池用シートを構成する各層は、単層構造であっても複層構造であってもよい。

なお、固体電解質層等の構成層は通常の方法で形成される。

【0104】

〔全固体二次電池用電極シートの製造方法〕

本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法は、特に制限されず、本発明の電極組成物を用いて集電体表面上の活物質層を形成することにより、製造できる。例えば、好ましく集電体（基材）の表面上に本発明の電極組成物を製膜（塗布乾燥）して、電極組成物からなる層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、集電体と塗布乾燥層とを有するシートを作製することができる。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の電極組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の電極組成物を用いてなり、本発明の電極組成物から分散媒を除去した組成物からなる層）をいう。塗布乾燥層又は塗布乾燥層からなる活物質層は、本発明の効果を損なわない範囲であれば分散媒が残存していてもよく、残存量としては、例えば、各層中、3質量%以下とすることができる。この塗布乾燥層は、上述のように、ポリマーバインダーを含有している。

10

本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法において、塗布、乾燥等の各工程については、下記全固体二次電池の製造方法において説明する。

上記の好ましい方法において、本発明の電極組成物を集電体上で製膜して全固体二次電池用電極シートを作製すると、集電体と活物質層との密着を強固にできる。

20

【0105】

本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法においては、塗布乾燥層を加圧することもできる。加圧条件等については、後述する全固体二次電池の製造方法において説明する。

得られた塗布乾燥層は適宜に加圧処理等が施されて活物質層となる。

また、本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法においては、基材、保護層（特に剥離シート）等を剥離することもできる。

【0106】

本発明の全固体二次電池用シートの製造方法は、本発明の電極組成物を用いることにより、工業的製造法、例えば生産性が高いロール トゥ ロール法によっても、また、製造工程中又は製造後に巻芯に巻き取る製法にも適用でき、全固体二次電池用シートを高生産性で製造することができる。

30

【0107】

〔全固体二次電池〕

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、この正極活物質層に対向する負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間に配置された固体電解質層とを有する。正極活物質層は、好ましくは正極集電体上に形成され、正極を構成する。負極活物質層は、好ましくは負極集電体上に形成され、負極を構成する。

負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも1つの層が本発明の電極組成物で形成されており、負極活物質層及び正極活物質層が本発明の電極組成物で形成されることも好ましい態様の1つである。本発明において、全固体二次電池の活物質層を本発明の電極組成物で形成するとは、本発明の全固体二次電池用電極シート（ただし、本発明の電極組成物で形成した活物質層及び集電体以外の層を有する場合はこれらの層を除去したシート）で活物質層と集電体との積層体（電極）を形成する態様を包含する。本発明の電極組成物で形成された活物質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量について、本発明の電極組成物の固形分におけるものと同じである。なお、活物質層又は固体電解質層が本発明の電極組成物で形成されない場合、公知の材料を用いることができる。

40

【0108】

本発明の全固体二次電池は、優れたサイクル特性を示し、通常条件での充放電に加えて、大電流での高速充放電を可能とする。また、低抵抗で高いイオン伝導度も示して大電流を

50

取り出すこともできる。

【0109】

負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の厚さは、それぞれ、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、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 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、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

【0110】

<筐体>

本発明の全固体二次電池は、用途によっては、上記構造のまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためには更に適当な筐体に封入して用いることが好ましい。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。

【0111】

以下に、図1を参照して、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0112】

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池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、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、隣接した構造をとっている。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。この全固体二次電池10は上述の優れた特性を示す。

【0113】

図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用積層体と称し、この全固体二次電池用積層体を2032型コインケースに入れて作製した電池（例えば図2に示すコイン型全固体二次電池13）を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

【0114】

（正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）

全固体二次電池10においては、正極活物質層及び負極活物質層が本発明の電極組成物で形成されている。換言すると、正極活物質層と正極集電体とを積層した正極、及び負極活物質層と負極集電体とを積層した負極が本発明の電極シートで形成されている。

正極活物質層4及び負極活物質層2が含有する硫化物系無機固体電解質及びポリマーバインダーは、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよく、正極活物質と負極活物質との比表面積は同一でも異なってもよい。

【0115】

全固体二次電池10においては、負極活物質層をリチウム金属層とすることができる。リチウム金属層としては、リチウム金属の粉末を堆積又は成形してなる層、リチウム箔及びリチウム蒸着膜等が挙げられる。リチウム金属層の厚さは、上記負極活物質層の上記厚さにかかわらず、例えば、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることができる。

【0116】

正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

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。

【0117】

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、1～500 μm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。

【0118】

全固体二次電池10において、固体電解質層、更に活物質層は公知の材料で形成した層を適用することもできる。

本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層、部材等を適宜介在若しくは配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

【0119】

[全固体二次電池の製造]

全固体二次電池は、常法によって、製造できる。具体的には、全固体二次電池は、本発明の電極組成物等を用いて少なくとも一方の活物質層を形成し、又は本発明の電極シートを用いて少なくとも一方の電極を形成し、公知の材料を用いて固体電解質層、適宜に他方の活物質層若しくは電極を形成すること等により、製造できる。

【0120】

本発明の全固体二次電池は、本発明の電極組成物を、集電体の表面上に塗布乾燥して、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法（本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法）を行って、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極材料（正極組成物）として、正極活物質を含有する電極組成物を製膜して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。次いで、この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製膜して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極材料（負極組成物）として、負極活物質を含有する電極組成物を製膜して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体（金属箔）を重ねることにより、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構造の全固体二次電池を得ることができる。これを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることもできる。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

【0121】

別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極材料（負極組成物）として、負極活物質を含有する電極組成物を製膜して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二

10

20

30

40

50

次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、電極組成物を基材上に製膜して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。更に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

更に、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シート、及び全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。次いで、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートと全固体二次電池用固体電解質シートとを、正極活物質層又は負極活物質層と固体電解質層とを接触させた状態に、重ねて、加圧する。こうして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートに固体電解質層を転写する。その後、全固体二次電池用固体電解質シートの基材を剥離した固体電解質層と全固体二次電池用負極シート又は全固体二次電池用正極シートとを（固体電解質層に負極活物質層又は正極活物質層を接触させた状態に）重ねて加圧する。こうして、全固体二次電池を製造することができる。この方法における加圧方法及び加圧条件等は、特に制限されず、後述する、塗布した組成物の加圧において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

10

【0122】

固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、硫化物系無機固体電解質若しくは固体電解質組成物等を後述する加圧条件下で加圧成形して形成することもできる。

上記の製造方法においては、集電体の表面に製膜する電極組成物（負極組成物及び正極組成物の少なくとも一方）に本発明の電極組成物を用いる。

20

本発明の電極組成物以外の電極組成物で活物質層を形成する場合、また固体電解質層を形成する場合、それらの材料としては、通常用いられる組成物等が挙げられる。また、上記各製造方法において、負極（負極活物質層と負極集電体との積層体）としてリチウム金属層を用いることもできる。更に、全固体二次電池の製造時に負極活物質層を形成せずに、後述する初期化若しくは使用時の充電で負極集電体に蓄積した、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを電子と結合させて、金属として負極集電体等の上に析出させることにより、負極活物質層を形成することもできる。

【0123】

<各層の形成（製膜）>

30

本発明の電極組成物等の塗布方法は、特に制限されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピンコート塗布、ディップコート塗布、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布が挙げられる。

塗布された組成物は乾燥処理（加熱処理）されることが好ましい。乾燥処理は、電極組成物をそれぞれ塗布した後に施してもよいし、重層塗布した後に施してもよい。乾燥温度は、特に制限されず、例えば、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、特に制限されないが、例えば、全固体二次電池の各部材の損傷を防止できる点で、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。

【0124】

40

組成物を塗布した後、構成層を重ね合わせた後、又は全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては特に制限されず、一般的には5～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した電極組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては特に制限されず、一般的には30～300℃の範囲である。硫化物系無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。なお、バインダー形成ポリマーのガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。ただし、一般的にはこのポリマーの融点を越えない温度である。

加圧は分散媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、分散媒が残存している状態で行

50

ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスと同時に及び／又は逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

【0125】

製造プロセス、例えば塗布中、加熱若しくは加圧中の雰囲気としては特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点 -20°C 以下）、不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用電極シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積又は膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

【0126】

<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を行うことが好ましい。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解放することにより、行うことができる。

【0127】

本発明の全固体二次電池の製造方法は、本発明の電極組成物を用いることにより、工業的製造法、例えば生産性が高いロール トゥ ロール法によっても、また、製造工程中又は製造後に巻芯に巻き取る製法にも適用でき、上述の優れた電池性能を実現する全固体二次電池を高生産性で製造することができる。

【0128】

[全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、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。

【実施例】

【0129】

以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明は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組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。本発明において「室温」とは 25°C を意味する。

【0130】

1. ポリマーの合成、及びバインダー溶液若しくは分散液の調製

下記化学式及び表1に示すポリマーS-1～S-10、T-1及びT-2を以下のようにして合成して、バインダー溶液若しくは分散液S-1～S-10、T-1及びT-2をそれぞれ調製した。

【0131】

〔合成例 1：ポリマー S-1 の合成（バインダー分散液 S-1 の調製）〕

100 mL メスシリンダーに、メタクリル酸 2-（2-メトキシエトキシ）エチル（東京化成工業社製）27.0、メタクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）9.0 g 及び重合開始剤 V-601（商品名、富士フイルム和光純薬社製）0.36 g を加え、酪酸ブチル 36 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル 18 g を加え 80℃ で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃ に昇温し、2 時間攪拌してポリマー S-1（メタクリルポリマー）を合成し、ポリマー S-1 からなるバインダー分散液 S-1（濃度 40 質量%）を得た。この分散液中のバインダー S-1 の平均粒径は 360 nm であった。

〔0132〕

〔合成例 2～10：ポリマー S-2～S-10 の合成（バインダー溶液 S-2～S-10 の調製）〕

合成例 1 において、ポリマー S-2～S-10 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有率）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例 1 と同様にして、ポリマー S-2～S-6、S-8 及び S-9（（メタ）アクリルポリマー）、並びにポリマー S-7 及び S-10（ビニルポリマー）をそれぞれ合成して、各ポリマーからなるバインダー溶液 S-2～S-10（濃度 40 質量%）をそれぞれ得た。

〔0133〕

〔合成例 11：ポリマー T-1 の合成（バインダー分散液 T-1 の調製）〕

200 mL 三角フラスコに 4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（東京化成工業社製）60 g 及び N-メチルピロリドン（NMP）39.3 g を加え、攪拌して溶液を得た。

500 mL 3つ口フラスコに、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（東京化成工業社製）27.0 g 及び NMP 90 g を加え、攪拌して溶解させた後、上記 4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物の NMP 溶液を反応系中の温度が 60℃ を超えないように加えた。この NMP 溶液すべてを添加してから 4 時間攪拌して、ポリマーの NMP 溶液（濃度 40 質量%）を得た。

次いで、500 mL 3つ口ナスフラスコにポリマーの NMP 溶液 10 g 及び NMP 30 g を加えて攪拌した後、酪酸ブチル 31.6 g を 1 時間かけて滴下した。得られた分散液を 1 L 分液漏斗に移し、水 250 g で 3 回洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。

こうして、ポリマー T-1（ポリイミド）を合成し、ポリマー T-1 からなるバインダー分散液 T-1（濃度 1.3 質量%）を得た。

この分散液中のバインダー T-1 の平均粒径は 530 nm であった。

〔0134〕

〔合成例 12：ポリマー T-2 の合成（バインダー溶液 T-2 の調製）〕

合成例 1 において、ポリマー T-2 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有率）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例 1 と同様にして、ポリマー T-2（アクリルポリマー）を合成して、ポリマー T-2 からなるバインダー溶液 T-2（濃度 40 質量%）を得た。

〔0135〕

ポリマー S-1～S-10、T-1 及び T-2 を以下に示す。

各構成成分の右下の数字はポリマー中の含有率（モル%）を示す。

10

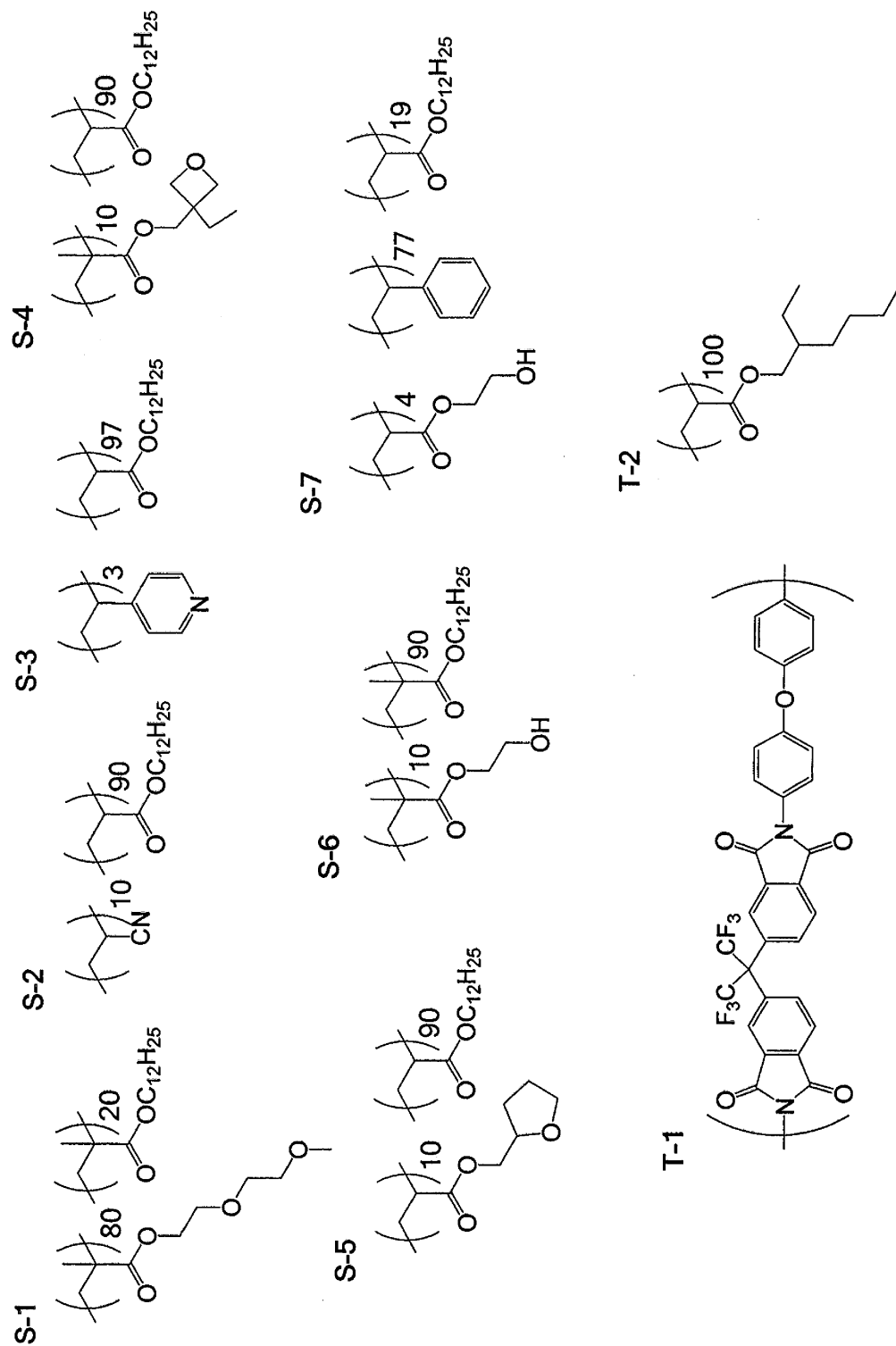
20

30

40

50

【化 3】



【 0 1 3 6 】

10

20

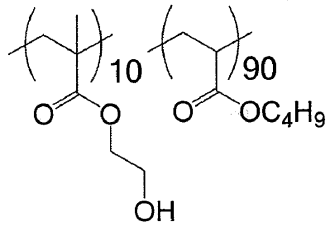
30

40

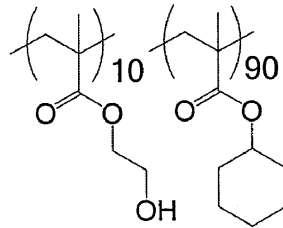
50

【化 4】

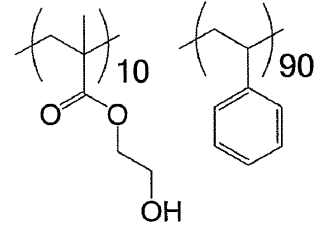
S-8



S-9



S-10



10

【 0 1 3 7 】

合成した各ポリマーの組成、S P 値、質量平均分子量、各構成成分の S P 値、及びバインダーの平均粒径、更には後述する組成物中のバインダーの形態（溶液又は分散液）を表 1 に示す。ポリマー及び各構成成分の S P 値、ポリマーの質量平均分子量、バインダーの平均粒径は上記方法により測定又は算出した。特定の構成成分に相当する成分を 2 種含有する場合、2 段に分けて併記する。バインダーの形態は目視で判別しているが、表中に「溶解」と表記したバインダーは上記溶解度測定による可溶性を満たしていた。

【 0 1 3 8 】

20

30

40

50

【表 1】

表 1

No.	構成成分M1			構成成分M2			SP値 (MPa ^{1/2})	質量 平均 分子量	平均 粒径 (μm)	形態
		SP値 (MPa ^{1/2})	含有量 (モル%)		SP値 (MPa ^{1/2})	含有量 (モル%)				
S-1	LMA	18.5	20	DGMEM	20.4	80	19.9	68000	360	分散液
S-2	LA	18.8	90	AN	25.3	10	18.9	89000	-	溶液
S-3	LA	18.8	97	VP	22.3	3	18.8	56000	-	溶液
S-4	LA	18.8	90	OXE-30	20.8	10	18.9	77000	-	溶液
S-5	LA	18.8	90	THFA	21.4	10	18.9	66000	-	溶液
S-6	LMA	18.5	90	HEM	24.2	10	18.8	34000	-	溶液
S-8	-	-	-	HEM BA	24.2 19.8	10 90	20.2	45000	-	溶液
S-9	-	-	-	HEM cHMA	24.2 19.0	10 90	19.5	38000	-	溶液
S-10	-	-	-	HEM St	24.2 19.3	10 90	19.8	40000	-	溶液
S-7	LA	18.8	19	HEA St	25.9 19.3	4 77	19.4	51000	-	溶液
T-1	6FDA DAE	20.9 23.8	50 50	-	-	-	22.8	160000	530	分散液
T-2	EtHexA	18.7	100	-	-	-	18.7	62000	-	溶液

【0139】

<表の略号>

表中、構成成分欄中の「-」は該当する構成成分を有していないことを示す。

下記に示す、各構成成分のSP値の単位はMPa^{1/2}である。

- 構成成分M1 -

構成成分M1はSP値が19.0MPa^{1/2}未満の構成成分等の他の構成成分を示す。

LMA：メタクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）

LA：アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）

6FDA：4，4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（東京化成工

10

20

30

40

50

業社製)

D A E : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル (東京化成工業社製)

E t H e x A : アクリル酸 2 - エチルヘキシル (東京化成工業社製)

- 構成成分 M 2 -

構成成分 M 2 は、S P 値が $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上の、(メタ)アクリルモノマー若しくはビニルモノマーに由来する構成成分を示す。

D G M E M : メタクリル酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル (東京化成工業社製)

A N : アクリロニトリル (富士フイルム和光純薬社製)

V P : ビニルピリジン (東京化成工業社製)

O X E - 30 : (3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メチルメタクリレート (大阪有機化学工業社製)

T H F A : テトラヒドロフルフリルアクリレート (富士フイルム和光純薬社製)

H E M : メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル (富士フイルム和光純薬社製)

H E A : アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル (富士フイルム和光純薬社製)

S t : スチレン (富士フイルム和光純薬社製)

B A : ブチルアクリレート (東京化成工業社製)

c H M A : シクロヘキシルメタクリレート (東京化成工業社製)

【0140】

2. 活物質の準備

(1) 正極活物質として、下記の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) を準備した。

NMC1 : 比表面積が $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ の NMC (豊島製作所社製)

NMC2 : 比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の NMC (アルドリッチ社製)

(2) 負極活物質として、下記の Si を準備した。

Si1 : 比表面積が $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ の Si (アルドリッチ社製)

Si2 : 比表面積が $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $2.8 \mu\text{m}$ の Si (Alfa Aesar 社製)

【0141】

3. 硫化物系無機固体電解質の合成

[合成例 A]

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。

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 $>99.98\%$) 2.42 g 及び五硫化二リン (P_2S_5 、Aldrich 社製、純度 $>99\%$) 3.90 g をそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5 分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ とした。

次いで、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 66 g 投入し、上記の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、フリッチュ社製) に容器をセットし、温度 25°C で、回転数 720 rpm で 24 時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質 (Li-P-S 系ガラス、以下、LPS と表記することがある。) 6.20 g を得た。 Li-P-S 系ガラスの平均粒径は $11 \mu\text{m}$ であり、比表面積は $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0142】

[実施例 1]

表 2 に示す各電極組成物を以下のようにして調製した。

＜正極組成物の調製＞

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 60 g 投入し、合成例 A で合成した LPS を 9.9 g、及び、分散媒として酪酸ブチル 14 g（総量）を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7（商品名）にこの容器をセットし、25℃で、回転数 200 rpm で 30 分間攪拌した。その後、この容器に、表 2 に示す正極活物質を 25.2 g、導電助剤としてアセチレンブラック（AB、平均粒径 2.3 μm、デンカ社製）を 0.72 g、表 2 に示すバインダー溶液又は分散液を 0.18 g（固形分質量）投入し、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 30 分間混合を続け、正極組成物（スラリー）PK-1～PK-10 及び PKc11 をそれぞれ調製した。

10

【0143】

＜負極組成物の調製＞

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 60 g 投入し、合成例 A で合成した LPS を 8.7 g、表 2 に示すバインダー溶液又は分散液 0.1 g（固形分質量）、及び表 2 に示す分散媒を 20.8 g（総量）投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7（商品名）にこの容器をセットし、温度 25℃、回転数 300 rpm で 60 分間混合した。その後、表 2 に示す負極活物質 9.6 g、導電助剤として VGC F（平均粒径 0.8 μm、昭和電工社製）0.8 g を投入し、同様に、遊星ボールミル P-7 に容器をセットして、温度 25℃、回転数 100 rpm で 10 分間混合して、負極組成物（スラリー）NK-1～NK-10 及び NKc21～NKc23 をそれぞれ調製した。

20

【0144】

30

40

50

【表 2】

表 2

組成物 No.	無機固体電解質		バインダー溶液又は分散液		分散媒		活物質			導電助剤		備考			
	組成物 含有量	固形分 含有量	組成物 含有量	固形分 含有量	組成物 含有量	SP値 差	比表面積	組成物 含有量	固形分 含有量	組成物 含有量	固形分 含有量				
PK-1	LPS	19.8	27.5	S-1	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	参考例
PK-2	LPS	19.8	27.5	S-2	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-3	LPS	19.8	27.5	S-3	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-4	LPS	19.8	27.5	S-4	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-7	LPS	19.8	27.5	S-5	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-5	LPS	19.8	27.5	S-6	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-8	LPS	19.8	27.5	S-8	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-9	LPS	19.8	27.5	S-9	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-10	LPS	19.8	27.5	S-10	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PK-6	LPS	19.8	27.5	S-7	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC1	13	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	本発明
PKc11	LPS	19.8	27.5	S-1	0.4	0.5	酪酸ブチル	NMC2	4	50.4	70.0	AB	1.4	2.0	比較例
NK-1	LPS	21.8	45.5	S-1	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	参考例
NK-2	LPS	21.8	45.5	S-2	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-3	LPS	21.8	45.5	S-3	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-4	LPS	21.8	45.5	S-4	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-7	LPS	21.8	45.5	S-5	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-5	LPS	21.8	45.5	S-6	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-8	LPS	21.8	45.5	S-8	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-9	LPS	21.8	45.5	S-9	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-10	LPS	21.8	45.5	S-10	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NK-6	LPS	21.8	45.5	S-7	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	本発明
NKc21	LPS	21.8	45.5	S-1	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si2	2	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	比較例
NKc22	LPS	21.8	45.5	T-1	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	比較例
NKc23	LPS	21.8	45.5	T-2	0.2	0.5	酪酸ブチル	Si1	23	24.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	比較例

正極用組成物

負極用組成物

正極用組成物

負極用組成物

【0145】

<表の略号>

組成物含有量は組成物の総量に対する含有量（質量％）を示し、固形分含有量は組成物の固形分100質量％に対する含有量（質量％）を示す。

NMC1及びNMC2：上記で準備したNMC

Si1及びSi2：上記で準備したSi

AB：アセチレンブラック（比表面積は62m²/g）VGCF：カーボンナノチューブ（比表面積は13m²/g）

【0146】

10

20

30

40

50

＜評価１：分散安定性試験＞

調製した各組成物について、分散安定性を以下のようにして評価した。

調製した各組成物（スラリー）を直径 10 mm、高さ 4 cm のガラス試験管に高さ 4 cm まで投入し、25℃で 4 日間静置した。静置前後のスラリー液面から 1 cm 分の固形分比を算出した。具体的には、静置直後において、スラリー液面から下方に 1 cm までの液をそれぞれ取り出し、アルミニウム製カップ内で、120℃、2 時間加熱乾燥した。その後のカップ内の固形分量の質量を測定して、静置前後の各固形分量を求めた。こうして得られた、静置前の固形分量 WB に対する静置後の固形分量 WA の固形分比 $[WA/WB]$ を求めた。

この固形分比が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、固体電解質組成物の分散安定性として、固体粒子の沈降のしやすさ（沈降性）を評価した。本試験において、上記固形分比が 1.0 に近いほど、分散安定性に優れることを示し、評価基準「D」以上が合格レベルである。結果を表 3 に示す。

なお、本発明の組成物は調製直後の分散性も電極形成材料として十分なものであった。

－ 評価基準 －

- A : $0.9 \leq \text{固形分比} \leq 1.0$
- B : $0.8 \leq \text{固形分比} < 0.9$
- C : $0.7 \leq \text{固形分比} < 0.8$
- D : $0.6 \leq \text{固形分比} < 0.7$
- E : $0.5 \leq \text{固形分比} < 0.6$
- F : 固形分比 < 0.5

【0147】

＜全固体二次電池用正極シートの作製＞

上記で得られた表 3 の「電極組成物」欄に示す各正極組成物を厚み 20 μm のアルミニウム箔上にベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201）を用いて塗布し、80℃で 1 時間加熱し、更に 110℃で 1 時間加熱して、正極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を 25℃で加圧（20 MPa、1 分）して、膜厚 75 μm の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート（表 3 において正極シートと表記する。）101～106、113～116 及び c11 をそれぞれ作製した。

【0148】

＜全固体二次電池用負極シートの作製＞

上記で得られた表 3 の「電極組成物」欄に示す各負極組成物を厚み 20 μm の銅箔上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201）を用いて塗布し、80℃で 1 時間加熱し、更に 110℃で 1 時間加熱して、負極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極組成物を 25℃で加圧（20 MPa、1 分）して、膜厚 60 μm の負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シート（表 3 において負極シートと表記する。）107～112、117～120 及び c21～c23 をそれぞれ作製した。

【0149】

＜評価２：集電体密着性＞

作製した各シート 101～120、c11 及び c21～c23 を幅 3 cm×長さ 14 cm の長方形に切り出した。切り出したシートを、円筒形マンドレル試験機（商品コード 056、マンドレル直径 10 mm、Allgood 社製）を用いて、日本産業規格（JIS）K5600-5-1（耐屈曲性（円筒形マンドレル：タイプ 2 の試験装置を用いた試験）、国際標準規格（ISO）1519 と同試験。）に従って、屈曲させた。なお、試験片はその活物質層をマンドレルとは逆側（集電体をマンドレル側）に、幅方向をマンドレルの軸線と平行に、セットした。試験は、マンドレルの直径を、32 mm、25 mm、19 mm、16 mm、12 mm、10 mm、6 mm、5 mm、3 mm 及び 2 mm の順に変更して行い、活物質層が集電体（アルミニウム箔又は銅箔）から剥離しなかった最小直径

を測定して、この最小直径が下記評価基準のいずれに該当するかで評価した。

本試験において、上記最小直径が小さいほど、活物質層と集電体との密着力が強固であることを示し、評価基準「D」以上が合格レベルである。結果を表3示す。

－ 評価基準 －

A : 2 mm

B : 3 mm又は 5 mm

C : 6 mm又は 10 mm

D : 12 mm又は 16 mm

E : 19 mm又は 25 mm

F : 32 mm

【0150】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

シート No.	電極 組成物	バインダ ポリマー	分散 安定性	集電体 密着性	備考1	備考2
101	PK-1	S-1	B	C	正極シート	参考例
102	PK-2	S-2	A	C		本発明
103	PK-3	S-3	A	B		本発明
104	PK-4	S-4	A	A		本発明
113	PK-7	S-5	A	A		本発明
105	PK-5	S-6	A	A		本発明
114	PK-8	S-8	B	B		本発明
115	PK-9	S-9	B	B		本発明
116	PK-10	S-10	B	B		本発明
106	PK-6	S-7	A	A		本発明
c11	PKc11	T-1	F	F		比較例
107	NK-1	S-1	B	C	負極シート	参考例
108	NK-2	S-2	A	C		本発明
109	NK-3	S-3	A	B		本発明
110	NK-4	S-4	A	A		本発明
117	NK-7	S-5	A	A		本発明
111	NK-5	S-6	A	A		本発明
118	NK-8	S-8	B	B		本発明
119	NK-9	S-9	B	B		本発明
120	NK-10	S-10	B	B		本発明
112	NK-6	S-7	A	A		本発明
c21	NKc21	S-1	F	F		比較例
c22	NKc22	T-1	F	F		比較例
c23	NKc23	T-2	F	F		比較例

【0151】

<全固体二次電池の製造>

(固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートの作製)

次いで、表4の「電極活物質層」欄に示す各全固体二次電池用正極シートの正極活物質層上に、下記で作製した全固体二次電池用固体電解質シート201を固体電解質層が正極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃で加圧(50MPa)して転写(積層)した後に、25℃で更に加圧(600MPa)することで、膜厚30μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート(正極活物質層の膜厚55μm)101~106、113~116及びc11をそれぞれ作製した。

【0152】

＜固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートの作製＞

次いで、表4の「電極活物質層」欄に示す各全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、下記で作製した全固体二次電池用固体電解質シート201を固体電解質層が負極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃で加圧(50MPa)して転写(積層)した後に、25℃で更に加圧(600MPa)することで、膜厚30μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート(負極活物質層の膜厚42μm)107～112、117～120及びc21～c23をそれぞれ作製した。

【0153】

以下のようにして、全固体二次電池の製造に用いた全固体二次電池用固体電解質シート201を作製した。

10

(無機固体電解質含有組成物201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60g投入し、上記合成例Aで合成したLPS8.43g、KYNAR FLEX 2500-20(商品名、PVdF-HFP:ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製)を固形分質量として0.17g、及び分散媒として酪酸ブチルを16g投入した。その後に、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミルP-7(商品名)にセットした。温度25℃、回転数150rpmで10分間混合して、無機固体電解質含有組成物(スラリー)201を調製した。

(全固体二次電池用固体電解質シート201の作製)

20

上記で調製した無機固体電解質含有組成物201を厚み20μmのアルミニウム箔上に、ベーカー式アプリケーター(商品名:SA-201、テスター産業社製)を用いて塗布し、80℃で2時間加熱して、無機固体電解質含有組成物を乾燥(分散媒を除去)させた。その後、ヒートプレス機を用いて、120℃の温度及び40MPaの圧力で10秒間、乾燥させた無機固体電解質含有組成物を加熱及び加圧して、全固体二次電池用固体電解質シート201を作製した。固体電解質層の膜厚は48μmであった。

【0154】

(全固体二次電池用正極シートNo.101～106、113～116及びc11評価用全固体二次電池の製造)

以下のようにして、図1に示す層構成を有する全固体二次電池No.101を作製した。

30

上記で得られた固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートNo.101(固体電解質含有シートのアルミニウム箔は剥離済み)を直径14.5mmの円板状に切り出し、図2に示すように、スペーサーとワッシャー(図2において図示せず)を組み込んだステンレス製の2032型コインケース11に入れた。次いで、固体電解質層上に直径15mmの円盤状に切り出したリチウム箔を重ねた。その上に更にステンレス箔を重ねた後、2032型コインケース11をかしめることで、図2に示すNo.101の(コイン型)全固体二次電池(ハーフセル)13を製造した。このようにして製造した、全固体二次電池用正極シートNo.101評価用全固体二次電池No.101は、図1に示す層構成を有する(ただし、リチウム箔が負極活物質層2及び負極集電体1に相当する)。

【0155】

40

上記全固体二次電池No.101の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートNo.101に代えて表4の「電極活物質層」欄に示すシートNo.で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池No.101の製造と同様にして、全固体二次電池用正極シートNo.102～106、113～116及びc11評価用全固体二次電池(ハーフセル)No.102～106、113～116及びc101をそれぞれ製造した。

【0156】

(全固体二次電池用負極シートNo.107～112、117～120及びc21～c23評価用全固体二次電池の製造)

以下のようにして、図1に示す層構成を有する全固体二次電池No.107を作製した。

50

上記で得られた固体電解質を有する各全固体二次電池用負極シート No. 107（固体電解質含有シートのアルミニウム箔は剥離済み）を直径 14.5 mm の円板状に切り出し、図 2 に示すように、スペーサーとワッシャー（図 2 において図示せず）を組み込んだステンレス製の 2032 型コインケース 11 に入れた。次いで、下記で作製した全固体二次電池用正極シート CS から直径 14.0 mm で打ち抜いた正極シート（正極活物質層）を固体電解質層上に重ねた。その上に更にステンレス鋼箔（正極集電体）を重ねて全固体二次電池用積層体 12（ステンレス鋼箔－アルミニウム箔－正極活物質層－固体電解質層－負極活物質層－鋼箔からなる積層体）を形成した。その後、2032 型コインケース 11 をかしめることで、図 2 に示す、全固体二次電池用負極シート No. 107 評価用全固体二次電池（フルセル）No. 107 を製造した。

10

【0157】

以下のようにして、全固体二次電池 No. 107 の製造に用いた全固体二次電池用正極シート CS を調製した。

（正極組成物の調製）

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、上記合成例 A で合成した LPS を 2.7 g、KYNAR FLEX 2500-20（商品名、PVdF-HFP：ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製）を固形分質量として 0.3 g、及び酪酸ブチルを 2.2 g 投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7（商品名）にこの容器をセットし、25℃で、回転数 300 rpm で 60 分間攪拌した。その後、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC、比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）7.0 g を投入し、同様にして、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、25℃、回転数 100 rpm で 5 分間混合を続け、正極組成物 CS を調製した。

20

（全固体二次電池用正極シート CS の作製）

上記で得られた正極組成物 CS を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）により塗布し、100℃で 2 時間加熱し、正極組成物 CS を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を 25℃で加圧（10 MPa、1 分）し、膜厚 $75\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート CS を作製した。

【0158】

30

上記全固体二次電池 No. 107 の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート No. 107 に代えて表 4 の「電極活物質層」欄に示すシート No. で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池 No. 107 の製造と同様にして、全固体二次電池用負極シート No. 108～112、117～120 及び c21～23 評価用全固体二次電池（フルセル）No. 108～112、117～120 及び c201～c203 をそれぞれ製造した。

【0159】

<評価 3：高速充放電条件でのサイクル特性試験>

製造した各評価用全固体二次電池について、放電容量維持率を充放電評価装置 TOSCAT-3000（商品名、東洋システム社製）により測定した。

40

具体的には、各評価用全固体二次電池を、それぞれ、25℃の環境下で、電流密度 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧が 3.6 V に達するまで充電した。その後、電流密度 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧が 2.5 V に達するまで放電した。この充電 1 回と放電 1 回とを充放電 1 サイクルとして、同じ条件で充放電を 3 サイクル繰り返して、初期化した。次いで、電流密度 $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧が 3.6 V に達するまで高速充電した。その後、電流密度 $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧が 2.5 V に達するまで高速放電した。この高速充電 1 回と高速放電 1 回とを高速充放電 1 サイクルとして、同じ条件で高速充放電を繰り返して行った。高速充放電サイクルを行う毎に各評価用全固体二次電池の放電容量を、充放電評価装置：TOSCAT-3000（商品名）により、測定した。

初期化後の高速充放電 1 サイクル目の放電容量（初期放電容量）を 100% としたとき

50

に、放電容量維持率（初期放電容量に対する放電容量）が80％に達した際の高速充放電サイクル数が、下記評価基準のいずれに含まれるかにより、サイクル特性を評価した。

本試験において、評価基準「D」以上が合格レベルであり、評価基準が高いほど、サイクル特性に優れ、高速充放電を複数回繰り返しても（長期の使用においても）初期の電池性能を維持できる。結果を表4に示す。全固体二次電池c101及びc201は評価基準「E」に含まれるが、上記高速充放電サイクル数はそれぞれ210サイクル及び106サイクルであった。

なお、本発明の評価用全固体二次電池において、高速充放電1サイクル目の放電容量は、いずれも、全固体二次電池として機能するのに十分な値を示した。また、上記高速充放電ではなく、上記の初期化と同条件で通常の充放電サイクルを繰り返して行っても、本発明の評価用全固体二次電池は優れたサイクル特性を維持していた。

－ 評価基準（ハーフセル） －

A：600サイクル以上

B：500サイクル以上、600サイクル未満

C：400サイクル以上、500サイクル未満

D：300サイクル以上、400サイクル未満

E：200サイクル以上、300サイクル未満

F：200サイクル未満

－ 評価基準（フルセル） －

A：500サイクル以上

B：400サイクル以上、500サイクル未満

C：300サイクル以上、400サイクル未満

D：200サイクル以上、300サイクル未満

E：100サイクル以上、200サイクル未満

F：100サイクル未満

【0160】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

電池 No.	層 構 成		サイクル特性	備考
	電極活物質層 (シートNo.)	固体電解質層 (シートNo.)		
101	101	201	D	参考例
102	102	201	D	本発明
103	103	201	C	本発明
104	104	201	B	本発明
113	113	201	B	本発明
105	105	201	B	本発明
114	114	201	B	本発明
115	115	201	B	本発明
116	116	201	B	本発明
106	106	201	A	本発明
c101	c11	201	E	比較例
107	107	201	D	参考例
108	108	201	D	本発明
109	109	201	C	本発明
110	110	201	B	本発明
117	117	201	B	本発明
111	111	201	B	本発明
118	118	201	B	本発明
119	119	201	B	本発明
120	120	201	B	本発明
112	112	201	A	本発明
c201	c21	201	E	比較例
c202	c22	201	F	比較例
c203	c23	201	F	比較例

【0161】

表 3 及び表 4 に示す結果から次のことが分かる。

比較例 PKc11 及び NKc21～NKc23 に示す、硫化物系無機固体電解質と、本発明で規定する活物質及びポリマーバインダーとを組み合わせる含有しない電極組成物は分散安定性に劣る。これらの組成物を用いて作製したシート c11 及び c21～c23 は集電体との密着性に劣り、全固体二次電池 c101 及び c201～c203 は高速充放電により放電容量が著しく低下する。

これに対して、本発明の PK-1～PK-10 及び NK-1～NK-10 で示した、硫化物系無機固体電解質と、本発明で規定する活物質及びポリマーバインダーを組み合わせ

て含有する電極組成物は、いずれも、比表面積の大きな活物質を含有していても経時による再凝集若しくは沈降を抑制でき、4日間経過後でも十分な分散性を維持している。これらの電極組成物を全固体二次電池の活物質層の形成に用いることにより、全固体二次電池用電極シートの集電体密着性を強化でき、また高速充放電においても放電容量の低下を抑制でき、優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を実現できる。この作用効果は、比表面積の大きな活物質を含有する電極組成物において、ポリマーバインダーが活物質、更には硫化物系無機固体電解質に吸着することによって奏されることが考えられる。

【0162】

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する。

10

【0163】

本願は、2020年3月26日に日本国で特許出願された特願2020-055342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】

【0164】

- 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 全固体二次電池用積層体
- 13 コイン型全固体二次電池

20

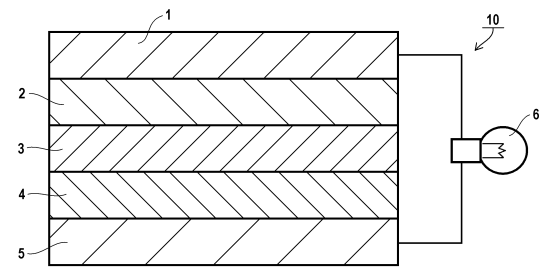
30

40

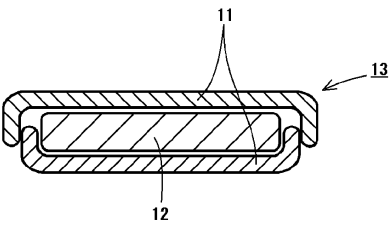
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0585(2010.01)

H 0 1 M 10/0585

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/052

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 安田 浩司

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献

特開 2 0 1 9 - 0 1 6 5 1 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 9 2 4 7 (W O , A 1)

特開 2 0 1 9 - 1 8 6 2 1 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 9 / 0 5 4 1 9 1 (W O , A 1)

特開 2 0 1 5 - 1 0 3 4 5 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 1 2 9 6 5 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 1 3 4

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3 9 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2