

(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
2019年5月9日(09.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/087750 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

7 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 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038263

(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 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2018年10月15日(15.10.2018)

(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 2017-209603 2017年10月30日(30.10.2017) JP

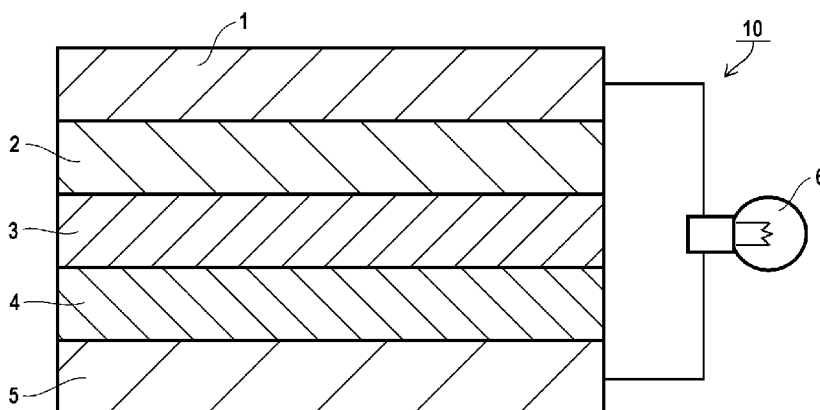
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(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 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 秀幸 (SUZUKI, Hideyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7

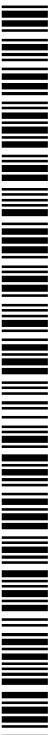
(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ACTIVE MATERIAL LAYER, METHOD FOR PREPARING SAME, ELECTRODE SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING ALL-SOLID SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 活物質層形成用組成物及びその製造方法、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) Abstract: Provided are: a composition which is for forming an active material layer and contains a sulfide-based solid electrolyte, an active material, a carbonaceous material-containing conductive auxiliary agent, and a dispersion medium, wherein the dispersion medium comprises at least one ketone compound dispersion medium in which two aliphatic groups having 4 or more carbon atoms bind to a carbonyl group; a method for preparing said composition; a solid electrolyte-containing sheet; and a method for manufacturing an all-solid secondary battery.

(57) 要約: 硫化物系固体電解質と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤と、分散媒とを含有する活物質層形成用組成物であって、分散媒がカルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む活物質層形成用組成物及びその製造方法、並びに固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法。



WO 2019/087750 A1

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

活物質層形成用組成物及びその製造方法、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

技術分野

[0001] 本発明は、活物質層形成用組成物及びその製造方法、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] 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、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る。

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池としての全固体二次電池の研究開発が進められており、全固体二次電池の構成層を形成する材料についても検討されている。例えば、全固体二次電池の固体電解質層、若しくは電極（負極及び正極）を構成する電極活物質層を形成する組成物（スラリー）が挙げられる。電極活物質層を形成するためのスラリーは、通常、この層を形成する必須成分としての、無機固体電解質及び活物質に、更にバインダー、分散剤等を、適宜に、各種の分散媒を用いて分散させたものである（特許文献1～4）。無機固体電解質の中でも、硫化物系固体電解質は、イオン伝導度の高さから、特に注目されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2014/051032号
特許文献2：特開2012-212652号公報
特許文献3：特開2016-139511号公報
特許文献4：特開2016-212990号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 硫化物系固体電解質を用いた組成物は、硫化物系固体電解質と、活物質と、好ましくは導電助剤とを分散媒に分散させて得られる。特に正極活物質層を形成するための組成物には導電助剤が用いられることが多い。このような組成物において、分散媒は、高い反応性を示す硫化物系固体電解質の劣化を防止するため、各種分散媒の中でも、通常、低含水率の分散媒若しくは非水分散媒、又は、非極性若しくは低極性の分散媒等が用いられる。しかし、導電助剤は、硫化物系固体電解質及び活物質に比して、通常、疎水性が高く、硫化物系固体電解質及び活物質とは分散媒に対する分散挙動が異なる。そのため、導電助剤を含有する組成物においては、硫化物系固体電解質の劣化、分解を抑制しつつ、上述の分散媒に硫化物系固体電解質及び活物質と導電助剤とをそれぞれ分散性良く（凝集させることなく）分散させることができない。組成物中において、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤のいずれか1つでも分散性が十分ではないと、形成される電極活物質層の伝導度が低下して、高い電池容量を示す全固体二次電池を製造できない。導電助剤として好適に用いられる炭素質材料は凝集しやすいため、導電助剤として炭素質材料を含有する組成物については分散性に改善の余地がある。
- [0006] 本発明は、全固体二次電池の電極活物質層を形成する材料として用いることにより、十分な電池容量を示す全固体二次電池を製造することのできる活物質層形成用組成物及びその製造方法を提供することを課題とする。また、

本発明は、この活物質層形成用組成物を用いた固体電解質含有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。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、カルボニル基に特定の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物からなる分散媒（以下、ケトン化合物分散媒ともいう。）が、硫化物系固体電解質を劣化させることなく、しかも、硫化物系固体電解質及び活物質だけでなく導電助剤としての炭素質材料をも、その凝集を抑えて分散させることができることを見出した。更に、本発明者らは、このケトン化合物からなる分散媒を導電助剤等と組み合わせて含有させた活物質層形成用組成物が、全固体二次電池用電極シートとしたときに高い伝導度を示し、また全固体二次電池の電極活物質層としたときに高い電池容量を示すことを見出した。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>硫化物系固体電解質と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤と、分散媒とを含有する活物質層形成用組成物であって、

分散媒が、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む、活物質層形成用組成物。

<2>脂肪族基が、いずれも、分岐鎖構造を有する、<1>に記載の活物質層形成用組成物。

<3>分散媒が、非極性分散媒を少なくとも1種含む、<1>又は<2>に記載の活物質層形成用組成物。

<4>非極性分散媒が、飽和脂肪族炭化水素化合物分散媒である、<3>に記載の活物質層形成用組成物。

<5>活物質のメジアン径が、硫化物系固体電解質のメジアン径よりも大きい、<1>~<4>のいずれか1つに記載の活物質層形成用組成物。

<6>硫化物系固体電解質を、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む分散媒中で、予備

分散する工程と、

得られた予備分散物と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤とを、混合する工程とを有する活物質層形成用組成物の製造方法。

<7>脂肪族基が、いずれも、分岐鎖構造を有する、<6>に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。

<8>分散媒が、非極性分散媒を少なくとも1種含む、<6>又は<7>に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。

<9>非極性分散媒が、飽和脂肪族炭化水素化合物分散媒である、<8>に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。

<10>上記<6>~<9>のいずれか1つに記載の活物質層形成用組成物の製造方法を介して、全固体二次電池用電極シートを製造する、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

<11>上記<6>~<9>のいずれか1つに記載の活物質層形成用組成物の製造方法を介して、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

[0009] 本発明は、全固体二次電池の電極活物質層を形成する材料として用いることにより、十分な電池容量を示す全固体二次電池を製造することのできる活物質層形成用組成物及びその製造方法を提供できる。また、本発明は、この活物質層形成用組成物を用いた固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法を提供できる。

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

図面の簡単な説明

[0010] [図1]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を模式化して示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012] [活物質層形成用組成物]

本発明の活物質層形成用組成物は、硫化物系固体電解質と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤（以下、単に導電助剤ということがある。）と、後述するケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む分散媒とを含有する。この活物質層形成用組成物においては、後述するように、硫化物系固体電解質と活物質と導電助剤とのいずれもが固体状態で分散媒中に分散された分散状態（サスペンション）にある。この活物質層形成用組成物は、上記分散状態であればよいが、好ましくはスラリーである。

[0013] 本発明の活物質層形成用組成物が、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の分散媒として、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含有していると、硫化物系固体電解質の劣化又は分解を抑制しつつ、硫化物系固体電解質と活物質と導電助剤とをいずれも分散させることができる。その理由の詳細は、まだ定かではないが、次のように考えられる。

[0014] ケトン化合物分散媒中のカルボニル基は、極性基であるため、硫化物系固体電解質及び活物質それぞれの表面に吸着して、これらの分散性を向上させることができる。その一方で、ケトン化合物分散媒は、通常、反応性が高く硫化物系固体電解質と反応して、硫化物系固体電解質を劣化させることがある。しかし、本発明に用いるケトン化合物分散媒はカルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合しているため、脂肪族基（炭素鎖）が自由運動することにより、硫化物系固体電解質及び活物質への吸着能を維持しつつも、カルボニル基と硫化物系固体電解質との反応を阻害し、劣化を抑制できると、考えられる。また、ケトン化合物分散媒は、通常、硫化物系固体電解質及び活物質に対する分散性を示す一方で、これらよりも疎水的な導電助剤に対しては良好な分散性を示さない。しかし、本発明のケトン化合物分散媒は、2つの上記脂肪族基部位が導電助剤とも化学的又は物理的な相互作用を示し、導電助剤の分散性を高めることができる。このケトン化合物分散媒は、導

電助剤としての炭素質材料の再凝集を効果的に抑えて、炭素質材料の分散性を高めることができる。このケトン化合物分散媒が奏する導電助剤の分散効果は、脂肪族基が分岐鎖構造を有していると、その立体障害が大きくなって、本発明の活物質層形成用組成物の調製時及び塗布乾燥における導電助剤の再凝集等を抑え、より高いものとなる。このように、本発明は、ケトン化合物分散剤において、カルボニル基と上記特定の脂肪族基とを互いに機能分化させ、しかも各機能を互いに阻害することなく発揮させることにより、硫化物系固体電解質の劣化又は分解を抑制しつつも、硫化物系固体電解質及び活物質と、これらよりも疎水的な導電助剤とのいずれも分散させることができる。このように、本発明の活物質層形成用組成物は、硫化物系固体電解質の劣化又は分解が抑制され、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤が分散している。したがって、本発明の活物質層形成用組成物は、イオン伝導度と電子伝導度とを高い水準で両立させることができる。

[0015] 本発明の活物質層形成用組成物は、非水系組成物である。非水系組成物であると、硫化物系固体電解質の劣化若しくは分解を抑えて高いイオン伝導度を保持することができる。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50 ppm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、20 ppm以下であることが好ましく、10 ppm以下であることがより好ましく、5 ppm以下であることが更に好ましい。含水量は、活物質層形成用組成物中に含有している水の量（活物質層形成用組成物に対する質量割合）を示す。含水量は、活物質層形成用組成物を0.02 μm 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により求めることができる。

[0016] 以下、本発明の活物質層形成用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。

[0017] <硫化物系固体電解質>

本発明において、硫化物系固体電解質とは、無機の硫化物系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

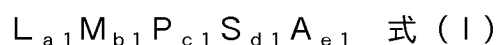
できる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、硫化物系固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液、又は、ポリマー中でカチオン及びアニオンが解離若しくは遊離している無機電解質塩（LiPF₆、LiBF₄、LiFSI、LiClなど）とも明確に区別される。硫化物系固体電解質は周期律表第一族若しくは第二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。

[0018] 本発明において、硫化物系固体電解質は、この種の製品に適用される硫化物系固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。

本発明の活物質層形成用組成物を用いて全固体リチウムイオン二次電池を製造する場合、硫化物系固体電解質はリチウムイオンのイオン伝導性を有するものを用いる。

[0019] 硫化物系固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第一族若しくは第二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化合物が好ましい。硫化物系固体電解質は、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。

[0020] 硫化物系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硫化物系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～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。

[0021] 各元素の組成比は、下記のように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合比を調整することにより制御できる。

[0022] 硫化物系固体電解質は、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。

硫化物系固体電解質は、例えば硫化リチウム（Li₂S）、硫化リン（例えば五硫化二磷（P₂S₅））、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であらわされる元素の硫化物（例えばSiS₂、SnS、GeS₂）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。

[0023] 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、Li₂SとP₂S₅との比率は、Li₂S : P₂S₅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。Li₂SとP₂S₅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。

[0024] 具体的な硫化物系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、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-LiCl、Li₂S-P₂S₅-H₂S、Li₂S-P₂S₅-H₂S-LiCl、Li₂S-LiI-P₂S

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。

[0025] 硫化物系固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、硫化物系固体電解質のメジアン径 D_{50} は、特に限定されないが、後述する活物質のメジアン径よりも小さいことが好ましい。このメジアン径は、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。本発明においては、後述する特定の分散媒を用いるため、活物質層形成用組成物中での硫化物系固体電解質等の再凝集を抑制できる。したがって、硫化物系固体電解質の粒径を小さくすることができる。特に、活物質よりも粒径を小さくすると、全固体二次電池の電池容量を改善することができる。この場合、硫化物系固体電解質の粒径（メジアン径）の上限値は、上記上限値にかかわらず、例えば、 $100\ \mu\text{m}$ とすることができる。後述する予備分散する場合には、更に小径の $1\ \mu\text{m}$ 以下にも設定できる。

硫化物系固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。硫化

物系固体電解質粒子を、ヘプタンを用いて20 mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調整する。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℃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。

[0026] 硫化物系固体電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

硫化物系固体電解質の、活物質層形成用組成物中の含有量は、特に制限されず、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがより一層好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以上であることが特に好ましく、90質量%以上であることが最も好ましい。上限としては、固体電解質の含有量が多くなると、電極中の活物質比率が低下することにより、電池のエネルギーが低下することから、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量部以下であることが特に好ましい。

硫化物系固体電解質の、活物質層形成用組成物中の含有量は、後述する活物質との合計含有量としては、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、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。硫化物系固体電解質の単独の含有量は、上記活物質との合計含有量が上記範囲内にあれば特に限定されず、適宜に設定される。

本発明において、固形分（固形成分）とは、活物質層形成用組成物に、1 mmHgの気圧及び窒素雰囲気下、150℃で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0027] <活物質>

本発明の活物質層形成用組成物は、活物質を含有する。この活物質は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な物質である。このような活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。正極活物質としては、金属酸化物（好ましくは遷移金属酸化物）が好ましく、負極活物質としては、炭素質材料、金属酸化物若しくはSn、Si、Al及びIn等のリチウムと合金形成可能な金属が好ましい。

本発明において、正極活物質を含有する活物質層形成用組成物を正極用組成物と、また、負極活物質を含有する活物質層形成用組成物を負極用組成物ということがある。

[0028] （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、有機物、硫黄などのLiと複合化できる元素や硫黄と金属の複合物などでもよい。

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又は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。

[0029] (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)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガ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 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

(MC)リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD)リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガ塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 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、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 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。

[0030] 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。この場合、正

極活物質のメジアン径 D_{50} は、特に限定されないが、全固体二次電池の電気容量の点で、上記硫化物系固体電解質のメジアン径よりも大きいことが好ましい。例えば、正極活物質のメジアン径は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機若しくは分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質のメジアン径は上記硫化物系固体電解質のメジアン径と同様にして測定できる。

[0031] 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) は特に限定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。

[0032] 正極活物質の、活物質層形成用組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10~95質量%が好ましく、30~90質量%がより好ましく、50~85質量%が更に好ましく、55~80質量%が特に好ましい。

[0033] (負極活物質)

負極活物質は、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、酸化錫等の金属酸化物、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体及びリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、Sn、Si、Al及びIn等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及び/又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

- [0034] 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、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並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。
- [0035] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、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用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ 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。
- [0036] 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、及び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、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBiの1種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、並びに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 、 $Sb_2O_8Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_8Si_2O_3$ 、 Bi_2O_4 、 $SnSiO_3$ 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 及び $SnSiS_3$ が好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 であってもよい。
- [0037] 負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的には $Li_4Ti_5O_{12}$ （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。

[0038] 本発明においては、Si系の負極を適用することもまた好ましい。一般的にSi負極は、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。

[0039] 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。負極活物質のメジアン径D50は、特に限定されないが、上記硫化物系固体電解質のメジアン径よりも大きいことが好ましい。例えば、負極活物質のメジアン径は、0.1～60μmが好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉砕機若しく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、遊星ボールミル及び旋回気流型ジェットミル若しくは篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉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。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを用いることもできる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。負極活物質のメジアン径は上記硫化物系固体電解質のメジアン径と同様にして測定できる。

[0040] 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。

[0041] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの負極活物質の質量（mg）（目付量）は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

[0042] 負極活物質の、活物質層形成用組成物中における含有量は、特に限定され

ず、固形分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～80質量%がより好ましい。

[0043] (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。

[0044] <導電助剤>

本発明の活物質層形成用組成物は、導電助剤を含有する。この導電助剤は、炭素質材料（炭素質材料の導電助剤を意味し、カーボン系導電助剤ともいう。）を含んでいる。

本発明において、「炭素質材料を含む導電助剤」及び「導電助剤が炭素質材料を含む」とは、本発明の活物質層形成用組成物に用いる導電助剤のうち少なくとも1種がカーボン系導電助剤であることを意味し、カーボン系導電助剤以外の導電助剤を含む態様を包含する。

本発明の活物質層形成用組成物において、導電助剤がカーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤を含有する場合、各導電助剤の含有形態は、特に制限されない。例えば、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助

剤以外の導電助剤との凝集体として含有していてもよく、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤との凝集体を形成せず、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤がそれぞれ単独で含有していてもよい。各導電助剤の上記含有形態は、後述する、全固体二次電池用電極シート、及び全固体二次電池の活物質層についても同様である。

[0045] 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Li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しうるものは、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。

[0046] 本発明に用いるカーボン系導電助剤としては、炭素質材料の導電助剤であれば、特に限定されることなく、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。カーボン系導電助剤としては、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等のカーボンブラック類、ニードルコークス等の無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブ等の炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレン等の炭素同位体（炭素繊維類を除く。）の各導電助剤が挙げられる。

導電助剤は、電子伝導性材料であることが好ましく、カーボンブラック類、炭素繊維類又は炭素同位体であることがより好ましく、カーボンブラック類が更に好ましい。

カーボン系導電助剤以外の導電助剤としては、特に制限されず、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、金属粉、金属繊維、導電性高分子等が挙げられる。

[0047] カーボン系導電助剤、及び、カーボン系導電助剤以外の導電助剤は、それぞれ、上記したものの1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

導電助剤の、活物質層形成用組成物中の総含有量は、固形分100質量部

に対して、0.5～5質量%が好ましく、1～3質量%がより好ましい。導電助剤の含有量が上記範囲であると、電子伝導度の極度な向上を抑制して、電子伝導度とイオン伝導度とのバランスが良化され、全固体二次電池としたときの電池容量の向上させることができる。導電助剤の総含有量は、カーボン系導電助剤の含有量と、カーボン系導電助剤以外の導電助剤の含有量との合計含有量を意味する。導電助剤中のカーボン系導電助剤の含有率は、上記総含有量の範囲内であれば特に制限されず、例えば、導電助剤の総含有量中、10質量%以上であればよく、好ましくは50～100質量%である。

[0048] 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。導電助剤のメジアン径D50は、特に限定されず、例えば、0.01～1 μ mが好ましく、0.02～0.1 μ mが好ましい。

[0049] <分散媒>

本発明の活物質層形成用組成物は、本発明の活物質層形成用組成物に含まれる各成分、特に硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤を分散させる分散媒を含有する。

この分散媒は、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含んでいる。したがって、活物質層形成用組成物が分散媒を含有する形態は、上記ケトン化合物分散媒を1種のみ含有している形態、上記ケトン化合物分散媒を2種以上含有している形態、少なくとも1種の上記ケトン化合物分散媒と他の分散媒とを含有している形態のいずれであってもよい。好ましくは、上記ケトン化合物分散媒を1種のみ含有している形態、又は、1種の上記ケトン化合物分散媒と他の分散媒とを含有している形態である。

[0050] 本発明に用いる分散媒は、非水分散媒である（水分散媒を含有しない）態様に加えて、水分散媒を含有する形態を包含する。ただし、水分散媒を含有する形態において、水分散媒の含有量は、活物質層形成用組成物中の上記含水量を越えない範囲内で、適宜に決定される。本発明において、非水分散媒とは、通常、水以外の分散媒をいう。分散媒が非水分散媒であると、硫化物

系固体電解質の分解若しくは劣化を防止できる。

[0051] (ケトン化合物分散媒)

分散媒としてのケトン化合物分散媒は、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物である。

カルボニル基に結合数2つの脂肪族基は、いずれも、飽和脂肪族炭化水素基(アルキル基)であることが好ましく、その炭素数は4以上であり、好ましくは4又は5である。

2つの脂肪族基は、いずれも、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれの構造を有していてもよいが、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の分散性の点で、直鎖構造又は分岐鎖構造であることが好ましく、分岐鎖構造であることがより好ましい。

2つの脂肪族基は、互いに同一でも異なってもよいが、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の分散性の点で、互いに同一であることが好ましい。

この2つの脂肪族基は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0052] 脂肪族基は、特に限定されないが、例えば、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*iso*-ブチル、*t*-ブチル、ネオペンチル(2,2-ジメチルプロピル)、イソペンチル(3-メチルブチル)、*sec*-ペンチル(1-メチルブチル)、3-ペンチル(1-エチルプロピル)、*tert*-ペンチル(1,1-ジメチルプロピル)等が挙げられる。

[0053] 上記のケトン化合物分散媒としては、上記脂肪族基を適宜に組み合わせた化合物であればよいが、とりわけ、2つの脂肪族基が同一でかつ分岐鎖構造を有する化合物が好ましい。このようなケトン化合物分散媒としては、特に限定されないが、例えば、ジ(*sec*-ブチル)ケトン、ジ(*iso*-ブチル)ケトン、ジ(*t*-ブチル)ケトン、ジ(イソペンチル)ケトン等が挙げられる。

[0054] 活物質層形成用組成物が含有するケトン化合物分散媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0055] 分散媒は、上述のように、ケトン化合物分散媒に加えてケトン化合物分散媒以外の分散媒を含むこともできる。このような分散媒としては、ケトン化合物分散媒以外のものであれば、特に限定されず、例えば、各種の有機分散媒が挙げられる。上記ケトン化合物分散媒に併用できる有機分散媒としては、エーテル化合物からなる分散媒、アミド化合物からなる分散媒、アミン化合物からなる分散媒、芳香族化合物からなる分散媒、脂肪族化合物からなる分散媒、ニトリル化合物からなる分散媒、エステル化合物からなる分散媒等が挙げられる。中でも、非極性分散媒が好ましい。本発明において、非極性分散媒とは炭素原子と水素原子とからなる分散媒をいう。非極性溶媒としては、芳香族炭化水素化合物からなる分散媒又は脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒が挙げられ、脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒がより好ましく、飽和脂肪族炭化水素からなる化合物が更に好ましい。

[0056] 芳香族炭化水素化合物からなる分散媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒としては、脂肪族炭化水素化合物の分散媒であれば特に限定されないが、飽和脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒（アルカン分散媒）が好ましい。脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒は、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれの構造を有していてもよい。

脂肪族炭化水素化合物からなる分散媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の炭素数6～10のアルカン化合物分散媒、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油等が挙げられる。

[0057] 併用できる有機分散媒は、1種であっても、2種以上であってもよい。

[0058] 分散媒の、活物質層形成用組成物中の総含有量は、特に限定されず、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。

[0059] ケトン化合物分散媒の、活物質層形成用組成物中の含有量は、分散媒の総含有量が上記範囲内となる量であれば、特に限定されない。例えば、活物質

層形成用組成物中、1～80質量%が好ましく、1.5～70質量%がより好ましく、2～50質量%が更に好ましい。ケトン化合物分散媒の含有量は、活物質層形成用組成物が2種以上のケトン化合物分散媒を含有する場合、合計含有量を意味する。

併用できる有機分散媒の、活物質層形成用組成物中の含有量は、分散媒の総含有量が上記範囲内となる量であれば、特に限定されない。例えば、活物質層形成用組成物中、1～75質量%が好ましく、1.5～70質量%がより好ましく、2～50質量%が更に好ましい。併用できる有機分散媒の含有量は、活物質層形成用組成物が2種以上の有機分散媒を含有する場合、合計含有量を意味する。

[0060] 活物質層形成用組成物において、ケトン化合物分散媒の、分散媒中の含有量は、100質量%以下であり、硫化物系固体電解質、活物質層若しくは導電助剤の種類若しくは含有量等に応じて適宜に設定できる。例えば、ケトン化合物分散媒の、分散媒中の含有量の下限値は、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上がより好ましい。上記有機分散媒と併用する場合、ケトン化合物分散媒の、分散媒中の含有量の上限値は、例えば、50質量%以下に設定することができる。

[0061] <バインダー>

本発明の活物質層形成用組成物は、バインダーを含有していてもよい。

バインダーは、全固体二次電池用の活物質層形成用組成物に通常用いられるバインダーポリマーであれば特に限定されない。好ましくは、(メタ)アクリルポリマー、ウレタンポリマー、ウレアポリマー、アミドポリマー、イミドポリマー、エステルポリマー、炭化水素ゴム、フッ素ゴム等が好適に挙げられる。

(メタ)アクリルポリマーとしては、(メタ)アクリルモノマーから形成されるポリマーであれば特に限定されず、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル等が挙げられる。また特開2015-88486公報に記載のポリマーも

好適に挙げられる。

ウレタンポリマー、ウレアポリマー、アミドポリマー、イミドポリマー及びエステルポリマーとしては、それぞれ、特開2015-88480公報に記載のポリマーが好適に挙げられる。

炭化水素ゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレンブタジエン、及び、これらの水添ポリマーが挙げられる。

フッ素ゴムとしては、フッ素化ビニリデン由来の繰り返し単位を有していることが好ましく、このようなポリマーとしては、ポリビニリデンジフルオリド、ポリビニリデンジフルオリドヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

[0062] バインダーは、ポリマー粒子であることが好ましい。この場合、ポリマー粒子の平均粒子径は、0.01~10 μ mが好ましく、0.01~1 μ mがより好ましい。ポリマー粒子の平均粒子径は、上述の、硫化物系固体電解質粒子のメジアン径と同様にして測定したメジアン径とする。

なお、作製された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について測定を行い、予め測定していたポリマー粒子以外の粒子の平均粒子径の測定値を排除することにより行うことができる。

ポリマー粒子は市販のものを使用してもよく、特開2016-139511公報に記載のポリマー粒子を好適に使用できる。

[0063] バインダー、とりわけ上述の好適なポリマーの重量平均分子量は、10,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましく、30,000以上が更に好ましい。上限としては、1,000,000以下が好ましく、200,000以下がより好ましく、100,000以下が更に好ましい。

本発明において、バインダーの重量平均分子量については、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重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A又は条件B（優先）の方法により測定した値とする。ただし、バ

インダー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。

[0064] (条件A)

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-H (商品名) 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：1.0 mL / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

[0065] (条件B) 優先

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H (商品名)、TOSOH TSKgel Super HZ4000 (商品名)、TOSOH TSKgel Super HZ2000 (商品名) 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

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

[0066] バインダーの、活物質層形成用組成物中の含有量は、硫化物系固体電解質粒子、活物質及び導電助剤等の固体粒子との結着性と、イオン伝導度の両立の点で、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限としては、電池特性の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

本発明の活物質層形成用組成物において、バインダーの質量に対する、硫化物系固体電解質と活物質の合計質量 (総量) の質量比 [(硫化物系固体電

解質の質量+活物質の質量) / (バインダーの質量)] は、1, 000~1の範囲が好ましい。この比率は500~2がより好ましく、100~10が更に好ましい。

[0067] バインダーは、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。

[0068] <他の添加剤>

本発明の活物質層形成用組成物は、上記各成分以外の他の成分として、所望により、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、酸化防止剤等を含有することができる。

[0069] [活物質層形成用組成物の製造方法]

本発明の活物質層形成用組成物は、硫化物系固体電解質、活物質と、導電助剤と、適宜に上述の成分とを、上記ケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む分散媒の存在下で、各種の混合機を用いて、混合することにより、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、特に限定されず、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。例えば、活物質、導電助剤、更にはバインダー、他の添加剤等は、それぞれ、硫化物系固体電解質と分散媒との混合時に混合してもよく、別途混合してもよい。また、導電助剤として、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤とを併用する場合、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤とを同時に混合してもよく、順次混合してもよい。

活物質層形成用組成物は、各種の混合機を用いて上記各成分を混合することにより、調製することができる。混合機としては、特に限定されないが、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、ニーダー及びディスクミルが挙げられる。混合条件は特に制限されず、例えば、混合温度は10~60℃、混合時間は5分~5時間、回転数は10~700rpm (rotation per minute) に

設定される。混合機としてボールミルを用いる場合、上記混合温度において、回転数は150～700rpm、混合時間は5分～24時間に設定することが好ましい。なお、各成分の配合量は、上記含有量となるように設定されることが好ましい。

混合する環境は、特に限定されないが、乾燥空気下又は不活性ガス下等が挙げられる。

[0070] 本発明の活物質層形成用組成物は、好ましくは、硫化物系固体電解質を、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む分散媒中で、予備分散（攪拌）する工程と、得られた予備分散物と、活物質と、導電助剤とを、混合する工程とを有する方法により、調製される。この製法方法（本発明の活物質層形成用組成物の製造方法という。）により、硫化物系固体電解質の劣化を防止し、しかも、硫化物系固体電解質及び活物質と導電助剤とを分散性よく分散させることができる。よって、本発明の活物質層形成用組成物の製造方法を介して、又はこの製造方法により得られた活物質層形成用組成物を用いて、全固体二次電池用電極シート又は全固体二次電池を製造すると、更なる導電度又は電池容量の向上が期待できる。

[0071] 本発明の活物質層形成用組成物の製造方法においては、まず、硫化物系固体電解質を分散媒中で予備分散（攪拌）する。用いる分散媒は、上述の通りであり、好ましい形態も同じである。この予備分散工程は、上記活物質層形成用組成物調製時の混合条件、好ましくはボールミルを用いる場合の上記混合条件を適用することができる。

予備分散する工程は、硫化物系固体電解質の分散性向上、特に硫化物系固体電解質を微細化（凝集物の解砕等）できる点で、機械的な剪断力（攪拌作用）が硫化物系固体電解質に作用する混合方法又は攪拌方法が好ましい。例えば、上記混合機の中でも、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー等の混合機を用いることが好ましい。このような工程により、硫化物系固体電解質の劣化を抑えて分散媒への分散性を更に高めることができる。この予

備分散する工程において、硫化物系固体電解質を微細化する程度は、特に限定されないが、例えば、メジアン径で3.0 μm 以下とすることが好ましく、2.0 μm 以下とすることがより好ましい。

この予備分散する工程では、活物質及び導電助剤以外の成分を混合することもできる。

このようにして、硫化物系固体電解質の予備分散物を得ることができる。

[0072] 本発明の活物質層形成用組成物の製造方法においては、次いで、得られた、硫化物系固体電解質の予備分散物と、活物質と、導電助剤とを、混合する工程を行う。活物質及び導電助剤は、上述の通りであり、好ましいものも同じである。

この混合する工程において、上記各成分を混合（分散）させる分散媒は、予備分散物に含まれる分散媒でもよく、これとは別に新たな分散媒を用いることができる。本発明においては、予備分散物に含まれる分散媒を利用することが好ましい。新たに用いる分散媒は、予備分散工程で用いた分散媒と同じ分散媒であっても異なる分散媒であってもよい。

なお、混合する工程において、予備分散物として、得られた予備分散物から単離した硫化物系固体電解質と新たな分散媒とを用いてもよい。

予備分散物と混合する順は、特に限定されず、活物質と導電助剤とを同時に混合しても、一方を先に混合してもよい。また、導電助剤として、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤とを併用する場合、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤との混合物を予備分散物等と混合してもよく、カーボン系導電助剤とカーボン系導電助剤以外の導電助剤とを予備分散物等と別々に混合してもよい。

混合する工程における各成分の混合割合は、本発明の活物質層形成用組成物における各成分の含有量の割合と同じであり、好ましい範囲も同じである。

混合する条件は、各成分を混合、分散できる条件であればよく、例えば、上記活物質層形成用組成物調製時の混合条件を適用することができる。混合

する条件は、上記予備分散する条件よりも穏やかな条件が好ましい。混合する条件は、ボールミルを用いる場合、上記活物質層形成用組成物調製時の混合条件、好ましくはボールミルを用いる場合の上記混合条件を適用することができる。

このようにして、本発明の活物質層形成用組成物を調製することができる。

[0073] 本発明の活物質層形成用組成物は、導電助剤として炭素質材料を用いても、その再凝集を抑えて分散させることができる。そのため、後述するように、全固体二次電池の電極活物質層、又は、全固体二次電池用電極シートを形成する材料として好ましく用いられる。

[0074] [固体電解質含有シート]

固体電解質含有シートは、全固体二次電池の構成層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。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質含有シートともいう。）、電極、又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。本明細書において、これら各種のシートを纏めて全固体二次電池用シートということがある。

[0075] 全固体二次電池用電極シート（単に「電極シート」ともいう。）は、活物質層（電極層）を有するシートであればよく、活物質層（電極層）が基材上（集電体）に形成されているシートでも、基材を有さず、活物質層（電極層）から形成されているシートであってもよい。電極シートは、全固体二次電池の、活物質層、又は、固体電解質層と活物質層との積層体を形成するのに好適に用いられるシートである。したがって、この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、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、活物質層を有していれば、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。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した各層の層厚と同じである。

[0076] 電極シートの活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物で形成されることが好ましい。これより、活物質層がイオン伝導度と電子伝導度とを高い水準でバランスよく発揮する。また、この電極シートを全固体二次電池の（負極又は正極）活物質層を構成する材料として用いることにより、全固体二次電池に高い電池容量を付与することができる。電極シートの活物質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の活物質層形成用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。

[0077] 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、後記集電体で説明する材料、有機材料及び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、ポリエチレン及びセルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス及びセラミック等が挙げられる。

[0078] 全固体二次電池用固体電解質シート及び固体電解質層は、公知の固体電解質組成物で形成することができる。全固体二次電池用固体電解質シート及び固体電解質層は、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含まない。

固体電解質含有シートの固体電解質層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明した固体電解質層の層厚と同じである。固体電解質含有シートとしては、例えば、固体電解質層と保護層とを基材上に、この順で有するシート、及び固体電解質層からなるシート（基材を有さないシート）が挙げられる。

[0079] [固体電解質含有シートの製造方法]

固体電解質含有シートの製造方法は、特に限定されない。固体電解質含有シートの中でも、全固体二次電池用電極シートは、本発明の活物質層形成用組成物の製造方法を介して（含んで）製造することができる。用いる原料に

着目すると、本発明の活物質層形成用組成物を用いて製造することもできる。例えば、上述のようにして本発明の活物質層形成用組成物を調製し、得られた活物質層形成用組成物を基材上（他の層を介していてもよい。）に製膜（塗布乾燥）して、基材上に活物質層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、基材と塗布乾燥層とを有する電極シートを作製することができる。本発明の活物質層形成用組成物は、上記塗布乾燥時にも、硫化物系固体電解質の劣化又は分解も、硫化物系固体電解質等の再凝集も抑えて、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の優れた分散状態を維持することができる。そのため、本発明の活物質層形成用組成物を用いて作製した電極シートは、イオン伝導度と電子伝導度とを高い水準で発揮する。

ここで、塗布乾燥層とは、本発明の活物質層形成用組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の活物質層形成用組成物を用いてなり、本発明の活物質層形成用組成物から分散媒を除去した組成からなる層）をいう。

電極シートの製造方法において、本発明の活物質層形成用組成物はスラリーとして用いることが好ましく、所望により、公知の方法で本発明の活物質層形成用組成物をスラリー化することができる。本発明の活物質層形成用組成物の塗布、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。

[0080] 本発明の固体電解質含有シートの製造方法においては、上記のようにして得られた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。

また、本発明の固体電解質含有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。

[0081] [全固体二次電池]

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。

全固体二次電池の正極活物質層及び負極活物質層、とりわけ正極活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物で形成され、硫化物系固体電解質と活物質と導電助剤とを含有する。負極活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物で形成されない場合、硫化物系固体電解質と活物質と適宜の上記各成分を含有する層か、リチウム金属層が採用される。固体電解質層は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する固体電解質と適宜の上記各成分とを含有する。

本発明の活物質層形成用組成物で形成された活物質層を備えた全固体二次電池（以下、本発明の全固体二次電池ということがある。）は、上述のように、イオン伝導度と電子伝導度とを高い水準でバランスよく発揮し、高い電池容量を示す。

[0082] 負極活物質層を構成しうるリチウム金属層とは、リチウム金属の層を意味し、具体的には、リチウム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を包含する。リチウム金属層の厚さは、特に限定されず、例えば、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0083] （正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）

本発明の全固体二次電池においては、上述のように、活物質層、とりわけ正極活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物又は上記電極シートで形成される。この活物質層は、好ましくは、含有する各成分及びその含有量について、特段の断りがない限り、活物質層形成用組成物又は固体電解質含有シートの固形分におけるものと同じである。

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、特に限定されない。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、固体電解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。

[0084] 正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ、固体電解質層とは反対側に

集電体を備えていてもよい。

[0085] (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、アルミニウム合金及び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。

[0086] 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。

[0087] 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、積層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、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

本発明の活物質層形成用組成物は、負極活物質層又は正極活物質層の成形材料として好ましく用いることができる。また、本発明の電極シートは、負極活物質層又は正極活物質層として好適である。

本明細書において、正極活物質層（以下、正極層とも称す。）と負極活物質層（以下、負極層とも称す。）をあわせて電極層又は活物質層と称するこ

とがある。

[0088] 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電極シートと称し、この全固体二次電池用電極シートを2032型コインケースに入れて作製した電池を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

[0089] (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、少なくとも正極活物質層が本発明の活物質層形成用組成物又は上記電極シートを用いて形成されている。これにより、全固体二次電池は高い電池容量を示す。その理由の詳細は上述の通りである。

正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2が含有する各成分は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0090] 負極活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物又は上記電極シートを用いて形成することもでき、またリチウム金属層で形成することもできる。

[0091] 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。

[0092] 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、特に限定されないが、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。

[0093] 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、機能性の層や部材等を適宜介在しないし配設してもよい。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。

[0094] [全固体二次電池の製造方法]

本発明の全固体二次電池は、特に限定されず、本発明の活物質層形成用組成物の製造方法を介して（含んで）製造することができる。用いる原料に着目すると、本発明の活物質層形成用組成物を用いて製造することもできる。具体的には、全固体二次電池は、上述のようにして本発明の活物質層形成用組成物を調製し、得られた活物質層形成用組成物等を用いて、全固体二次電池の構成層を形成することにより、製造できる。これにより、放電容量の高い全固体二次電池を製造できる。本発明の活物質層形成用組成物の調製方法は上述の通りであるので省略する。

[0095] 本発明の全固体二次電池は、本発明の活物質層形成用組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）上に塗布し、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法を介して、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用組成物として本発明の活物質層形成用組成物を塗布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塗布して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極用組成物として本発明の活物質層形成用組成物を塗布して、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。

なお、上記方法において、負極活物質層は、公知の負極活物質組成物又はリチウム金属箔を用いて形成することもできる。下記方法においても同じ。

[0096] 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、負極用組成物として本発明の活物質層形成用組成物を塗布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、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質含有シートを作製する。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。

[0097] 上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、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含有シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シ

ートと張り合わせることもできる。

[0098] 上記各製造方法において、負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも一方、中でも導電助剤を好ましく含有する正極活物質層は、本発明の活物質層形成用組成物で形成される。本発明の活物質層形成用組成物以外の組成物で活物質層を形成する場合、通常用いられる活物質層形成用組成物等が挙げられる。また、固体電解質層を形成する固体電解質組成物は、固体電解質を含有する組成物であれば特に限定されず、全固体二次電池の製造に通常用いられる固体電解質組成物（活物質を含有しない）等が挙げられる。

[0099] <各層の形成（成膜）>

活物質層形成用組成物又は全固体二次電池の製造に通常用いられる各組成物の塗布方法は、特に限定されず、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、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布及びバーコート塗布が挙げられる。

このとき、活物質層形成用組成物又は全固体二次電池の製造に通常用いられる各組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に限定されない。下限は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、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。このような温度範囲で加熱することで、分散媒を除去し、固体状態（塗布乾燥層）にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性を得ることができる。

[0100] 上記のようにして、活物質層形成用組成物を塗布乾燥しても、上述のように、硫化物系固体電解質の劣化又は分解も、硫化物系固体電解質等の再凝集も抑えて、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の優れた分散状態を維持することができる。

[0101] 塗布した活物質層形成用組成物等、又は、全固体二次電池を作製した後の

各層又は全固体二次電池は、加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。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、特に限定されず、一般的には50～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した活物質層形成用組成物等は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、一般的には30～300℃の範囲である。硫化物系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。

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

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

[0102] 加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下（露点－20℃以下）及び不活性ガス中（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。硫化物固体電解質は水分と反応するため、加圧中の雰囲気は、乾燥空気下又は不活性ガス中が好ましい。

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。固体電解質含有シート以外、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や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。

[0103] <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、特に限定されず、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。

[0104] [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。適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、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。

実施例

[0105] 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。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、表中において使用する「-」は、その列の成分を含有しないことを意味する。

[0106] <合成例1：硫化物系固体電解質Li-P-S系ガラスの合成>

硫化物系固体電解質として、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. HamGa, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Mi

nami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして、Li-P-S系ガラスを合成した。

[0107] 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 $>99.98\%$ ）2.42g、五硫化ニリン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。なお、 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。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66個投入し、上記硫化リチウムと五硫化ニリンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製の遊星ボールミルP-7（商品名）にこの容器をセットし、温度 25°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固体電解質（Li-P-S系ガラス）6.20gを得た。イオン伝導度は $0.28\text{mS}/\text{cm}$ であった。

[0108] 実施例1

実施例1では、正極用組成物及び全固体二次電池用正極シートをそれぞれ作製して、この正極シートについてイオン伝導度及び電子伝導度を測定した。

<全固体二次電池用正極シートの作製>

— 正極用組成物の調製 —

乾燥空気環境下（露点 -60°C ）で、正極活物質としてのニッケルマンガンコバルト酸リチウム（NMC、上記測定方法によるメジアン径 $3\mu\text{m}$ ）と、上記合成例1で合成した硫化物系固体電解質Li-P-S系ガラス（上記測定方法によるメジアン径 $7\mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてのアセチレンブラック（上記測定方法によるメジアン径 50nm ）とを、質量比で80:18:2になるように混合し、プラネタリミキサー（ハイビスミックス 2P-03（商品名）、プライミクス社製）に加えた。次いで、このプラネタリミキ

サーに、分散媒として表1に示す分散媒を固形分濃度が40質量%になるように加えて、50rpmで1時間、室温(25℃)で攪拌、混合して、非水系組成物として正極用組成物(スラリー)をそれぞれ調製した。

[0109] - 全固体二次電池用正極シートA-1~A-4及びB-1~B-14の作製 -

得られた各正極用組成物を、カーボンコートした、厚み20μmのアルミニウム箔上に、アプリケーション(商品名:SA-201ベーカー式アプリケーション、テスター産業社製)により塗布し、100℃で1時間加熱乾燥して、全固体二次電池用正極シートA-1~A-4及びB-1~B-14をそれぞれ作製した。正極活物質層の厚さはいずれも100μmであった。

[0110] - 全固体二次電池用正極シートA-5の作製 -

全固体二次電池用正極シートA-1の作製において、正極活物質と硫化物系固体電解質と導電助剤とを質量比で80:16:4になるように混合して非水系組成物としての正極用組成物(スラリー)を調製したこと以外は、全固体二次電池用正極シートA-1の作製と同様にして、全固体二次電池用正極シートA-5を作製した。

[0111] - 全固体二次電池用正極シートB-15の作製 -

全固体二次電池用正極シートB-1の作製において、正極活物質と硫化物系固体電解質と導電助剤とを質量比で80:16:4になるように混合して非水系組成物としての正極用組成物(スラリー)を調製したこと以外は、全固体二次電池用正極シートB-1の作製と同様にして、全固体二次電池用正極シートB-15を作製した。

[0112] <評価1:電子伝導度の測定>

作製した各全固体二次電池用正極シートA-1~A-5及びB-1~B-15を直径10mmの円盤状に2枚打ち抜き、それぞれの正極活物質層を対向させて積層した。得られた積層体を厚み方向にステンレス鋼(SUS)製の棒で拘束して測定セルを作製した。この測定セル(全固体二次電池用正極シート間)に350MPaの圧力をかけて加圧した。加圧を解除した後に、

測定セルに再度 5 0 M P a の圧力をかけた状態で、3 0 ° C の恒温槽中において、測定セルに 5 m V の電圧を印加し、直流電流抵抗より、電子伝導度を求めた。

全固体二次電池用正極シート A - 1 ~ A - 5 及び B - 1 ~ B - 1 5 から作製した各測定セルにおける電子伝導度を、全固体二次電池用正極シート A - 1 から作製した測定セルにおける電子伝導度で除して、各測定セルの電子伝導度（相対値）を算出した。

本試験において、電子伝導度（相対値）は大きいほど、全固体二次電池用正極シートの電子伝導度が高いことを示す。

[0113] <評価 2 : イオン伝導度の測定>

作製した各全固体二次電池用正極シート A - 1 ~ A - 5 及び B - 1 ~ B - 1 5 を直径 1 0 m m の円盤状に 2 枚打ち抜き、そのうちの 1 枚を 1 0 m m φ のポリエチレンテレフタレート（P E T）製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層の表面上に上記で合成した硫化物系固体電解質 L i - P - S 系ガラスを 3 0 m g 入れて、円筒の両端開口部から 1 0 m m φ の S U S 棒を挿入して、円盤状に打ち抜いた全固体二次電池用正極シート及び L i - P - S 系ガラスを挟んだ。この状態で、二本の S U S 棒により 3 5 0 M P a の圧力で加圧成形して固体電解質層を形成した。その後、固体電解質層側に配置した S U S 棒を一旦外し、残りの円盤状に打ち抜いた全固体二次電池用正極シートを、円筒内の固体電解質層上に挿入した。外した S U S 棒を円筒内に再度挿入し、二本の S U S 棒により 3 5 0 M P a の圧力で加圧成形した。その後、5 0 M P a で再度加圧した状態で、2 本の S U S 棒を固定した。こうして、S U S 棒 / 正極活物質層 / 固体電解質層 / 正極活物質層 / S U S 棒からなる積層構造のイオン伝導度評価用セルを作製した。

作製した各イオン伝導度評価用セルを、3 0 ° C の恒温槽中で、1 2 5 5 B F R E Q U E N C Y R E S P O N S E A N A L Y Z E R（商品名、S O L A R T R O N 社製）を用いて、電圧振幅を 5 m V とし、周波数 1 M H z ~ 1 H z まで交流インピーダンスを測定した。インピーダンスの測定結果と

、正極活物質の電子伝導度から、Journal of Power Sources, 316, 2016, p. 215-223に記載の手法を用いて、イオン伝導度を算出した。

全固体二次電池用正極シートA-1～A-5及びB-1～B-15から作製した各イオン伝導度評価用セルにおけるイオン伝導度を、全固体二次電池用正極シートA-1から作製したイオン伝導度評価用セルにおけるイオン伝導度で除して、各イオン伝導度評価用セルにおけるイオン伝導度（相対値）を算出した。

本試験において、イオン伝導度（相対値）は大きいほど、全固体二次電池用正極シートのイオン伝導度が高いことを示す。

[0114] [表1]

表1

全固体二次電池用正極シート	分散媒	イオン伝導度 (相対値)	電子伝導度 (相対値)	備考
B-1	ヘプタン	1.03	0.02	比較例
A-1	ジブチルケトン	1.00 (基準)	1.00 (基準)	実施例
A-2	ジターシャリーブチルケトン	1.04	0.91	実施例
A-3	ジイソブチルケトン	1.05	1.13	実施例
A-4	ジイソペンチルケトン	1.05	1.06	実施例
B-2	アセトン	0.23	0.71	比較例
B-3	メチルエチルケトン	0.27	0.75	比較例
B-4	メチルイソブチルケトン	0.26	0.69	比較例
B-5	シクロヘキサノン	0.22	0.64	比較例
B-6	ジイソプロピルケトン	0.72	0.78	比較例
B-7	エチルイソブチルケトン	0.2	0.71	比較例
B-8	ジプロピルエーテル	1.04	0.19	比較例
B-9	ジイソプロピルエーテル	1.05	0.22	比較例
B-10	ジブチルエーテル	1.04	0.22	比較例
B-11	ジイソブチルエーテル	1.04	0.26	比較例
B-12	ジイソペンチルエーテル	1.05	0.39	比較例
B-13	酪酸ブチル	1.04	0.55	比較例
B-14	イソブチルイソブチレート	1.03	0.43	比較例
A-5	ジブチルケトン	0.4	5	実施例
B-15	ヘプタン	0.3	0.1	比較例

[0115] 表1から明らかなように、分散媒として本発明で規定するケトン化合物分散媒を含有しない活物質層形成用組成物から作製した全固体二次電池用正極シートB-1～B-15は、いずれも、イオン伝導度と電子伝導度とを両立できない。

具体的には、無極性分散媒であるヘプタンを単独で用いた場合は、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤を十分に混合できない。その結果、全固体二次電池用正極シートB-1は電子伝導度が、また全固体二次電池用正極シートB-15は電子伝導度及びイオン伝導度が、極端に低いものであった。

また、ケトン化合物分散媒であっても少なくとも1つの脂肪族基が炭素数3以下であると、ケトン化合物分散媒と硫化物系固体電解質とが反応して硫化物系固体電解質自体のイオン伝導度が低下し、その結果、全固体二次電池用正極シートB-2～B-7のイオン伝導度は小さいものとなった。しかも、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤を十分に混合、分散できず、全固体二次電池用正極シートの電子伝導度も十分ではない。

更に、ケトン化合物分散媒以外の分散媒を用いた場合、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤を十分に分散させることができず、全固体二次電池用正極シートB-8～B-14は電子伝導度が十分ではなかった。

[0116] これに対して、分散媒として本発明で規定するケトン化合物分散媒を含有する活物質層形成用組成物から作製した全固体二次電池用正極シートA-1～A-4は、いずれも、イオン伝導度と電子伝導度とを高い水準で両立している。高い電子伝導度を示す理由は、本発明の活物質層形成用組成物中において導電助剤であるアセチレンブラックが少量でも分散性良く（均一に）分散しており、この活物質層形成用組成物から形成された正極活物質層全体に導電助剤が分散して電子伝導パスが形成できたためと考えられる。

全固体二次電池用正極シートA-5は、アセチレンブラックの含有量を増やし、硫化物系固体電解質の含有量を減らしているため、全固体二次電池用正極シートA-1～A-4に比べてイオン伝導度が低下しているが、同じ比

率の全固体二次電池用正極シートB-15に比べて、電子伝導性、イオン伝導性の向上が確認できた。

このように、本発明の活物質層形成用組成物は、全固体二次電池の活物質層の形成に用いられることにより、高いイオン伝導度及び電子伝導度を示す全固体二次電池用電極シートを作製できることが分かる。また、このような優れた特性を有する全固体二次電池用電極シートを用いて全固体二次電池を製造すると、高い電池容量を示すことも分かる。

[0117] 実施例2

実施例2では、正極用組成物、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池をそれぞれ製造して、この全固体二次電池について電池容量を測定した。

<全固体二次電池用正極シートの作製>

－ 正極用組成物の調製 －

以下のようにして、本発明の活物質層形成用組成物の製造方法における予備分散する工程を行った。

すなわち、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160個投入し、上記合成例1で合成した硫化物系固体電解質Li-P-S系ガラス4.0 g、及び、表2に示す分散媒を添加した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、室温、回転数350 rpmで60分湿式分散を行い、固体電解質組成物と分散媒との予備分散物（スラリー1）を調製した。このスラリー1におけるLi-P-S系ガラスのメジアン径を表2に示す。

次いで、混合する工程を行った。すなわち、ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）内で、スラリー1に、正極活物質としてのニッケルマンガンコバルト酸リチウム（メジアン径3 μm）と、導電助剤としてのアセチレンブラック（上記測定方法によるメジアン径50 nm）と、上記予備分散する工程で用いた分散媒と同じ分散媒とを加え、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、室温、回転数150 rpmで10分湿式分散し

た。このようにして、非水系組成物として正極用組成物（スラリー２）をそれぞれ調製した。

上記各成分の混合量は、ニッケルマンガンコバルト酸リチウムと、硫化物系固体電解質とアセチレンブラックとの質量比が80：18：2になるように設定した。また、分散媒を追加して、正極用組成物の固形分濃度を50質量％に設定した。

[0118] ー 全固体二次電池用正極シートC-1～C-9及びD-1～D-5の作製 ー

得られた各正極用組成物を、カーボンコートした、厚み20 μ mのアルミニウム箔上に、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、100 $^{\circ}$ Cで1時間加熱乾燥して、全固体二次電池用正極シートC-1～C-9及びD-1～D-5をそれぞれ作製した。正極活物質層の厚さはいずれも100 μ mであった。

[0119] 全固体二次電池用正極シートC-1、C-5及びD-1～D-4の作製においては、上記予備分散する工程を行わずに、スラリー1に代えて合成例1で合成した硫化物系固体電解質（メジアン径7 μ m）を用いて、正極用組成物をそれぞれ調製した。

また、全固体二次電池用正極シートC-1の作製において、アセチレンブラックを添加せず、ニッケルマンガンコバルト酸リチウムと硫化物系固体電解質との質量比が82：18になるように設定して、正極用組成物を調製したこと以外は、全固体二次電池用正極シートC-1の作製と同様にして、全固体二次電池用正極シートD-5を作製した。

[0120] <評価：電池特性の評価>

作製した各全固体二次電池用正極シートC-1～C-9及びD-1～D-5を直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのPET製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層の表面上に上記で合成した硫化物系固体電解質Li-P-S系ガラスを30mg入れて、円筒の両端開口部から10mm ϕ のSUS棒を挿入した。全固体二次電池用正極シートの基板（アルミニウム

箔)側と硫化物系固体電解質とを、SUS棒により350MPaの圧力で加圧形成して固体電解質層を形成した。その後、固体電解質層側に配置したSUS棒を一旦外し、直径9mmの円盤状のインジウム(In)シート(厚さ20 μ m)と、直径9mmの円盤状のリチウム(Li)シート(厚さ20 μ m)とを、この順で、円筒内の硫化物系固体電解質の上に挿入した。外したSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。こうして、全固体二次電池用正極シートC-1~C-9及びD-1~D-5を正極活物質層として備えた全固体二次電池C-1~C-9及びD-1~D-5をそれぞれ製造した。

[0121] 作製した全固体二次電池の充放電特性を、充放電評価装置(TOSCAT-3000、東洋システム社製)により測定した。充電は、0.5mA/cm²の電流密度で充電電圧が3.6Vに達するまで行い、3.6Vに到達後は電流密度が0.05mA/cm²未満になるまで定電圧充電した。放電は、電流密度0.5mA/cm²で1.9Vに達するまで行った。この充電及び放電を1サイクルとして繰り返し3サイクル行い、3サイクル目の放電容量を測定した。

全固体二次電池用正極シートC-1~C-9及びD-1~D-5から作製した各全固体二次電池における放電容量を、全固体二次電池C-3における放電容量で除して、各全固体二次電池の放電容量(相対値)を算出した。

本試験において、放電容量(相対値)は大きいほど、全固体二次電池の電池性能が優れることを示す。

[0122]

[表2]

表 2

全固体 二次 電池	分散媒			予備分散 する工程	メジアン 径 (μm)	電池容量 (相対値)	備考
	ケトン化合物分散媒	非極性 分散媒	含有 率*				
C-1	ジブチルケトン	-	100	実施せず	7	0.8	実施例
C-2	ジブチルケトン	-	100	実施	1.9	0.9	実施例
C-3	シターシャリーブチルケトン	-	100	実施	1.8	1.0 (基準)	実施例
C-4	シターシャリーブチルケトン	ヘプタン	10	実施	1.6	1	実施例
C-5	ジイソブチルケトン	-	100	実施せず	7	0.9	実施例
C-6	ジイソブチルケトン	-	100	実施	1.5	1	実施例
C-7	ジイソブチルケトン	ヘプタン	10	実施	1.7	1	実施例
C-8	ジイソペンチルケトン	-	100	実施	1.5	1	実施例
C-9	ジイソペンチルケトン	ヘプタン	10	実施	1.6	1	実施例
D-1	ヘプタン	-	100	実施せず	7	0.4	比較例
D-2	ジブチルエーテル	-	100	実施せず	7	0.6	比較例
D-3	ジイソプロピルケトン	-	100	実施せず	7	0.7	比較例
D-4	イソブチルイソブチレート	-	100	実施せず	7	0.7	比較例
D-5	ジブチルケトン	-	100	実施せず	7	測定不能	比較例

* 含有率は、分散媒中の、ケトン化合物分散媒の含有率を示す。

[0123] 表2から明らかなように、分散媒として本発明で規定するケトン化合物分散媒を含有しない活物質層形成用組成物から作製した全固体二次電池D-1～D-4は、いずれも、電池容量が十分ではなかった。全固体二次電池D-5は、電子伝導度が低すぎて充放電特性が得られなかった。

これに対して、分散媒として本発明で規定するケトン化合物分散媒を含有する活物質層形成用組成物から作製した全固体二次電池D-1～D-9は、いずれも、高い電池容量を示した。ケトン化合物分散媒の脂肪族基が分岐鎖構造を有する場合、直鎖構造を有する分散媒に比して、全固体二次電池がより高い電池容量を示すことが分かった。これは、本発明の活物質層形成用組成物中において、硫化物系固体電解質、活物質及び導電助剤の分散性がより向上して均一に分散しているためと考えられる。また、上記予備分散する工程を行って硫化物系固体電解質のメジアン径を活物質よりも小さく設定すると、予備分散しない場合に比べて、高い放電容量を示すことが分かった。これは、上記予備分散する工程で硫化物系固体電解質が解砕され、微細化されたためと考えられる。

[0124] 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る。

[0125] 本願は、2017年10月30日に日本国で特許出願された特願2017-209603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

- [0126] 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

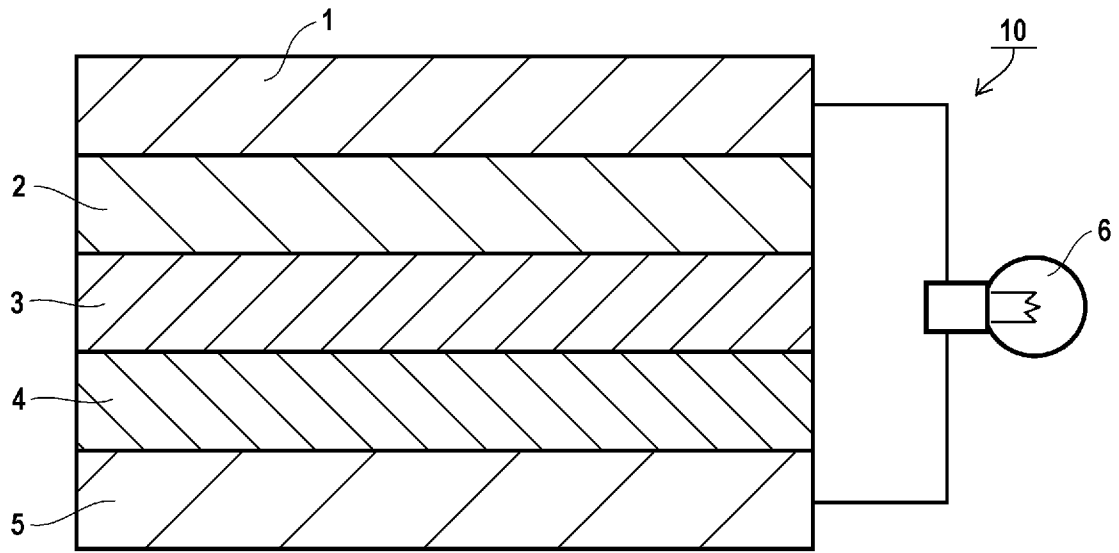
請求の範囲

- [請求項1] 硫化物系固体電解質と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤と、分散媒とを含有する活物質層形成用組成物であって、
前記分散媒が、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む、活物質層形成用組成物。
- [請求項2] 前記脂肪族基が、いずれも、分岐鎖構造を有する、請求項1に記載の活物質層形成用組成物。
- [請求項3] 前記分散媒が、非極性分散媒を少なくとも1種含む、請求項1又は2に記載の活物質層形成用組成物。
- [請求項4] 前記非極性分散媒が、飽和脂肪族炭化水素化合物分散媒である、請求項3に記載の活物質層形成用組成物。
- [請求項5] 前記活物質のメジアン径が、前記硫化物系固体電解質のメジアン径よりも大きい、請求項1～4のいずれか1項に記載の活物質層形成用組成物。
- [請求項6] 硫化物系固体電解質を、カルボニル基に炭素数4以上の脂肪族基が2つ結合してなるケトン化合物分散媒を少なくとも1種含む分散媒中で、予備分散する工程と、
得られた予備分散物と、活物質と、炭素質材料を含む導電助剤とを、混合する工程とを有する活物質層形成用組成物の製造方法。
- [請求項7] 前記脂肪族基が、いずれも、分岐鎖構造を有する、請求項6に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。
- [請求項8] 前記分散媒が、非極性分散媒を少なくとも1種含む、請求項6又は7に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。
- [請求項9] 前記非極性分散媒が、飽和脂肪族炭化水素化合物分散媒である、請求項8に記載の活物質層形成用組成物の製造方法。
- [請求項10] 請求項6～9のいずれか1項に記載の活物質層形成用組成物の製造方法を介して、全固体二次電池用電極シートを製造する、全固体二次

電池用電極シートの製造方法。

[請求項11] 請求項6～9のいずれか1項に記載の活物質層形成用組成物の製造方法を介して、全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,
H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/058 (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. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/058

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/013224 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 28 January 2016, claims, paragraphs [0011]-[0043] &	1-2, 6-7, 10-11
Y	US 2017/0214081 A1, claims, paragraphs [0026]- [0083]	3-5, 8-9
Y	JP 1-104678 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 April 1989, specification, page 2, upper left column, line 15 to upper right column, line 14 (Family: none)	3-4, 8-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
26 December 2018 (26.12.2018)

Date of mailing of the international search report
15 January 2019 (15.01.2019)

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/JP2018/038263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-192061 A (HITACHI ZOSEN CORP.) 06 October 2014 paragraph [0018] (Family: none)	5
A	WO 2014/051032 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 03 April 2014 paragraphs [0038]-[0040] & KR 10-2015-0063021 A	1-11

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/058</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2018年														
日本国実用新案登録公報	1996-2018年														
日本国登録実用新案公報	1994-2018年														
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/013224 A1（出光興産株式会社）2016.01.28</td> <td>1-2,6-7,10-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>請求の範囲、段落0011-0043 & US 2017/0214081 A1, Claims, Paragraphs0026-0083</td> <td>3-5,8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 1-104678 A（松下電器産業株式会社）1989.04.21 明細書第2頁左上欄第15行-右上欄第14行 (ファミリーなし)</td> <td>3-4,8-9</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2016/013224 A1（出光興産株式会社）2016.01.28	1-2,6-7,10-11	Y	請求の範囲、段落0011-0043 & US 2017/0214081 A1, Claims, Paragraphs0026-0083	3-5,8-9	Y	JP 1-104678 A（松下電器産業株式会社）1989.04.21 明細書第2頁左上欄第15行-右上欄第14行 (ファミリーなし)	3-4,8-9
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													
X	WO 2016/013224 A1（出光興産株式会社）2016.01.28	1-2,6-7,10-11													
Y	請求の範囲、段落0011-0043 & US 2017/0214081 A1, Claims, Paragraphs0026-0083	3-5,8-9													
Y	JP 1-104678 A（松下電器産業株式会社）1989.04.21 明細書第2頁左上欄第15行-右上欄第14行 (ファミリーなし)	3-4,8-9													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">26.12.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">15.01.2019</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 X</td> <td style="width:30%; text-align: center;">7 8 7 8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">松村 駿一</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3 4 7 7</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員）	4 X	7 8 7 8	松村 駿一			電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 7				
特許庁審査官（権限のある職員）	4 X	7 8 7 8													
松村 駿一															
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 7														

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
Y	JP 2014-192061 A (日立造船株式会社) 2014. 10. 06 段落 0018 (ファミリーなし)	5
A	WO 2014/051032 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 04. 03 段落 0038-0040 & KR 10-2015-0063021 A	1-11