

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/111132 A1

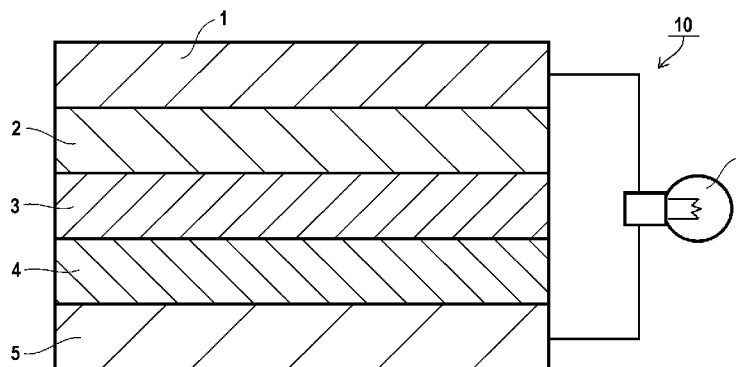
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088573
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-255357 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牧野 雅臣(MAKINO, Masaomi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, PARTICLES FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERIES, SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERIES, ELECTRODE SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERIES, AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: 全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートならびにこれらの製造方法



(57) Abstract: Provided is an all-solid secondary battery which includes sulfide-based inorganic solid electrolyte particles having conductivity with respect to ions of a metal belonging to group 1 or group 2 of the periodic table, and non-oxide-based electrode active material particles, wherein the proportion of elemental oxygen in the elemental composition of the surfaces of the sulfide-based inorganic solid electrolyte particles and/or the non-oxide-based electrode active material particles is at least 3.0 atm%. Also provided are: particles for all-solid secondary batteries; a solid electrolyte composition for all-solid secondary batteries, an electrode sheet for all-solid secondary batteries, and the all-solid secondary battery which use the particles for all-solid secondary batteries; and production methods therefor.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/111132 A1



周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、非酸化物系電極活物質粒子とを含有する全固体二次電池であって、硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at% 以上である全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用粒子を用いた、全固体二次電池用固体電解質組成物、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびにこれらの製造方法。

明 細 書

発明の名称：

全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートならびにこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートならびにこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池には、電解液が用いられてきた。その電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にした全固体二次電池とする試みが進められている。無機の固体電解質を利用する技術の利点として挙げられるのが、電池の性能全体を総合した信頼性である。例えば、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。リチウムイオン二次電池において様々な安全対策が採られている。しかし、過充電時などに不具合を来すおそれがあり、さらなる対応が望まれる。その抜本的な解決手段として、固体電解質を採用する全固体二次電池が位置づけられる。

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

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池として全固体二次電池の開発が進められている。例えば、特許文献1には、正極、負極および、硫化物系固体電解質を含む電解質層のいずれかに、架橋構造を有している

炭化水素系高分子を含有する固体電池が記載されている。また、特許文献2には、無機化合物から成る正極、固体電解質および負極を順次積層して設けた電池要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池において、複数の電池要素を0.1～5000 μ mの間隙をもって配設した全固体二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-112485号公報

特許文献2：特開2001-15153号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の発明は、架橋構造を有している炭化水素系高分子を用いて、電極層と固体電解質層との間の密着性の低下を来たすことがないようにして、デンドライトの発生を防止し、サイクル特性の向上を目的としている。しかし、同文献に記載の固体電池は、固体電解質等の固体粒子間の結着性が低く、この結着性の低さは固体電池作製時のハンドリング性等が低いことの要因となる。一方、特許文献2記載の全固体二次電池も同様に固体粒子間の結着性が低い。

[0006] そこで本発明は、各層中の固体粒子間、各層間および層と集電体との結着性に優れた全固体二次電池を提供することを課題とする。また、本発明は、結着性に優れた全固体二次電池用粒子を提供することを課題とする。また、本発明は、上記全固体二次電池用粒子を含有する、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートを提供することを課題とする。さらに本発明は、上記全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シート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] 本発明者らは鋭意検討した結果、電極活物質、硫化物系無機固体電解質等の全固体二次電池に含まれる少なくとも1種の固体粒子を活性光線に曝すことにより、固体粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を特定の範囲内になるように官能基化（親水化）し得ること、そしてこの官能基化により固体粒子相互の親和性が向上し、全固体二次電池各層中の固体粒子間、各層間および層と集電体との結着性が向上することを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

[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族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、

非酸化物系電極活物質粒子とを含有する全固体二次電池であって、

硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池。

<2>上記<1>に記載の全固体二次電池であって、

導電助剤粒子を含有し、

硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池。

<3>活性光線により、粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上にした<1>または<2>に記載の全固体二次電池。

<4>非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の少なくとも1種が、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上の炭素質材料の粒子である<2>または<3>に記載の全固体二次電池。

[0009] <5>粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上であり、かつ、

$2,800\text{ cm}^{-1} \sim 3,700\text{ cm}^{-1}$

$1,600\text{ cm}^{-1} \sim 1,800\text{ cm}^{-1}$

$1,020\text{ cm}^{-1} \sim 1,250\text{ cm}^{-1}$

の少なくともいずれかの範囲内にラマン分光スペクトルピークが1つ以上検出される<1>~<4>のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

<6>バインダーを含有する<1>~<5>のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

<7>バインダーが塩基性基を有する<6>に記載の全固体二次電池。

<8>活性光線により、粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0 at m%以上にする工程を含む<1>~<7>のいずれか1つに記載の全固体二次電池の製造方法。

<9>活性光線が窒素、酸素、水素、二酸化炭素、アンモニア、ヘリウムおよびアルゴンのいずれかのガス、またはこれらの2種以上の混合ガスから生じるプラズマである<8>に記載の全固体二次電池の製造方法。

<10>プラズマが低温大気圧プラズマである<9>に記載の全固体二次電池の製造方法。

[0010] <11>周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、非酸化物系電極活物質粒子または導電助剤粒子であって、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0 at m%以上である全固体二次電池用粒子。

<12>活性光線により、粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0 at m%以上にする工程を含む<11>に記載の全固体二次電池用粒子の製造方法。

<13>周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子を含有する全固体二次電池用固体電解質組成物であって、

硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0 at m%以上である<1>~<7>のいずれか1つに記載の全固体二次電池に用いられる全固体二次電池用固体電解質組成物。

< 1 4 > 上記 < 1 3 > に記載の全固体二次電池用固体電解質組成物であって、

導電助剤粒子を含有し、

硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3. 0 a t m % 以上である全固体二次電池用固体電解質組成物。

< 1 5 > 活性光線または焼成により、粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を 3. 0 a t m % 以上にする工程を含む < 1 3 > または < 1 4 > に記載の全固体二次電池用固体電解質組成物の製造方法。

[0011] < 1 6 > 上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の全固体二次電池に用いられる全固体二次電池用電極シートであって、

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、

非酸化物系電極活物質粒子とを含有し、

硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3. 0 a t m % 以上である全固体二次電池用電極シート。

< 1 7 > 上記 < 1 6 > に記載の全固体二次電池用電極シートであって、

導電助剤粒子を含有し、

硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3. 0 a t m % 以上である全固体二次電池用電極シート。

[0012] < 1 8 > 下記工程 [1] および [2] をこの順に含む < 1 6 > に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

[1] 周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子を含有する固体電解質組成物を塗工する工程

[2] 固体電解質組成物に活性光線を照射することにより、粒子表面の元素

組成における酸素元素の割合を 3.0 at m %以上にする工程

<19>下記工程〔1〕および〔2〕をこの順に含む<17>に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔1〕周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子を含有する固体電解質組成物を塗工する工程

〔2〕固体電解質組成物に活性光線を照射することにより、粒子表面の元素組成における酸素原子の割合を 3.0 at m %以上にする工程

[0013] 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。

本発明の説明において、「アクリル」または「(メタ)アクリル」と記載するときは、メタアクリルおよびアクリルの両方を含む意味で使用する。

本発明の説明において、粒子表面の元素組成における酸素元素の割合は、X線光電子分光(XPS(商品名:PHI 5000 VersaProbe II、アルバック・ファイ(株)製))を用いて算出された値を意味する。

光電子分光により得られる光電子スペクトルは、横軸に測定電子の原子核に対する結合エネルギー値(eV)を、縦軸は放出光電子強度を示す。結合エネルギー値は元素および電子状態などに依存した値であるため、そのエネルギー値より材料の組成分析ができる。定量値は各ピーク強度の面積強度を算出して求める。

酸素原子の割合は、その原子核に対する1s電子軌道の結合エネルギー値である528.1 eV～533.7 eVに検出されるピークから算出する。

発明の効果

[0014] 本発明の全固体二次電池は、各層中の固体粒子間、各層間および層と集電体との結着性に優れる。本発明の全固体二次電池用粒子は、結着性に優れる。また、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、全固体二次電池の作製に用いることにより、全固体二次電池の各層中の固体粒子間、各層間お

よび層と集電体との結着性を高めることができる。また、本発明の全固体二次電池用電極シートは、全固体二次電池に用いることにより、全固体二次電池の各層中の固体粒子間、各層間および層と集電体との結着性を高めることができる。さらに、本発明の製造方法により、上記全固体二次電池、全固体二次電池用粒子、全固体二次電池用固体電解質組成物および全固体二次電池用電極シートを製造することができる。

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

[0015] [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。

発明を実施するための形態

[0016] <好ましい実施形態>

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。本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の成形材料として好ましく用いることができる。

[0017] 正極活物質層4、固体電解質層3、負極活物質層2の厚さは特に限定されない。なお、一般的な電池の寸法を考慮すると、 $10 \sim 1,000 \mu m$ が好ましく、 $20 \mu m$ 以上 $500 \mu m$ 未満がより好ましい。本発明の全固体二次

電池においては、正極活物質層 4、固体電解質層 3 および負極活物質層 2 の少なくとも 1 層の厚さが、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることがさらに好ましい。

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

[0018] 以下、本発明の全固体二次電池の製造に好適に用いることができる、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物から説明する。

[0019] <全固体二次電池用固体電解質組成物>

本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子を含む。また、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、導電助剤粒子を含むことが好ましい。

ここで、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物において、上記硫化物系無機固体電解質粒子および上記非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at m%以上である。また、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物が導電助剤粒子を含む場合、上記硫化物系無機固体電解質粒子、上記非酸化物系電極活物質粒子および上記導電助剤粒子の少なくとも 1 種の表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at m%以上である。

以下、表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at m%以上である硫化物系無機固体電解質粒子、表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at m%以上である非酸化物系電極活物質粒子および表面の元素組成における酸素元素の割合が 3.0 at m%以上である導電助剤粒子を本発明の全固体二次電池用粒子と称する。

なお、以下、硫化物系無機固体電解質粒子を無機固体電解質と、非酸化物

系電極活物質粒子を電極活物質と、導電助剤粒子を導電助剤と称することもある。

[0020] (無機固体電解質)

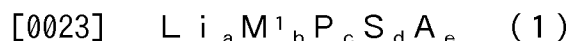
無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体のことである。

有機物すなわち炭素原子を含まないことから、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、カチオンおよびアニオンが解離または遊離しておらず電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（LiPF₆、LiBF₄、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する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。

[0021] 本発明においては、全固体二次電池用固体電解質組成物に、周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質を含有させる。

[0022] [硫化物系無機固体電解質]

硫化物無機固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第1族または第2族に属する金属元素のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものであれば特に限定されるものではない。例えば下記式（1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質である。



[0024] 式（1）中、M¹は、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。なかでも、B、Sn、Si、Al、Geが好ましく、Sn、Al、Geがより好ましい。Aは、I、Br、Cl、Fを示し、I、Brが好ましく、Iが特に好ましい。a～eは各元素の組成比を

示し、 $a : b : c : d : e$ は、好ましくは $1 \sim 12 : 0 \sim 1 : 1 : 2 \sim 12 : 0 \sim 5$ を満たす。 a はさらに、 $1 \sim 9$ が好ましく、 $1.5 \sim 4$ がより好ましい。 b はさらに、 $0 \sim 0.5$ が好ましい。 d はさらに、 $3 \sim 7$ が好ましく、 $3.25 \sim 4.5$ がより好ましい。 e はさらに、 $0 \sim 3$ が好ましく、 $0 \sim 2$ がより好ましい。

[0025] 式(1)において、 Li 、 M^1 、 P 及び S の組成比は、好ましくは b 、 e が0であり、より好ましくは $b = 0$ 、 $e = 0$ で且つ a 、 c 及び d の比($a : c : d$)が $a : c : d = 1 \sim 9 : 1 : 3 \sim 7$ であり、さらに好ましくは $b = 0$ 、 $e = 0$ で且つ $a : c : d = 1.5 \sim 4 : 1 : 3.25 \sim 4.5$ である。

各元素の組成比は、後述するように、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。

[0026] 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。

[0027] $Li-P-S$ 系ガラスおよび $Li-P-S$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $Li_2S : P_2S_5$ のモル比で、好ましくは $65 : 35 \sim 85 : 15$ 、より好ましくは $68 : 32 \sim 75 : 25$ である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} S/cm$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} S/cm$ 以下であることが实际的である。

本発明では、 $Li-P-S$ 系ガラスが好ましく用いられる。

[0028] 硫化物系無機固体電解質の具体的な化合物例としては、例えば Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。より具体的には、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiBr-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ 、 $Li_2S-P_2S_5-S$

nS 、 $Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3$ 、 Li_2S-GeS_2 、 Li_2S-GeS_2-ZnS 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Al_2S_3$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 Li_2S-SiS_2-LiI 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-LiI-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0029] 上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 無機固体電解質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.01\mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu m$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\mu m$ 以下であることが好ましく、 $50\mu m$ 以下であることがより好ましい。

[0031] 無機固体電解質の全固体二次電池用固体電解質組成物中での含有量は、電池性能と、界面抵抗の低減および維持効果の両立を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99.0質量%以下であることが特に好ましい。ただし、後述の正極活物質または負極活物質とともに用いるときには、その合計含有量が上記範囲内にあることが好ましい。

なお、本明細書において固形成分とは、170℃で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後述の分散媒体以外の成分を指す。また、全固体二次電池および全固体二次電池用電極シート中の固形成分の含有量は、全固体二次電池用固体電解質組成物中の固形成分の含有量と同じであることが好ましい。

[0032] 次に、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物に用いられる電極活物質について説明する。本発明においては、酸素元素を含まない非酸化物系電極活物質粒子が用いられる。

なお本明細書において、正極活物質層を形成するための全固体二次電池用固体電解質組成物を正極用組成物と称することもある。一方、負極活物質層を形成するための全固体二次電池用固体電解質組成物を負極用組成物と称することもある。

[0033] (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および放出できるものが好ましい。その材料は、酸素原子を含有しなければ特に制限はなく、金属原子、金属原子の硫化物や窒化物、硫黄などのLiと複合化できる原子が挙げられる。

酸素原子を含有しない正極活物質の具体例として、硫黄（好ましくは硫黄粉末）、硫化チタン (TiS_2)、リチウムコバルト窒化物 (LiCoN)、リチウムシリコン窒化物 (LiSiN)、リチウム金属、リチウム合金 (LiM^2 、 M^2 は、Sn、Si、Al、Ge、SbおよびPから選択される原子を示す。)、リチウム貯蔵性金属間化合物 ($\text{Mg}_{x^1}\text{M}^3$ 、 M^3 は、Sn、Ge、SbおよびXySbから選択される1種を示し、 x^1 は0.1～1.0を示す。XySbにおけるXは、In、CuおよびMnから選択される原子を示し

、 y は0.1～10を示す。)およびこれらの誘導体が挙げられる。本発明においては、硫黄が好ましく用いられる。

[0034] 本発明の全固体二次電池で使用する正極活物質の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は特に限定されない。例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。正極活性物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の平均粒子径は、例えば、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、体積平均粒子径(球換算平均粒子径)を測定することができる。

上記焼成法により得られた正極活物質の化学式は、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。

[0035] 正極活物質の含有量は特に限定されないが、正極活物質層を形成するための全固体二次電池用固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましい。

[0036] 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。

[0037] また、正極活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。導電助剤として、後述のものを用いることが出来る。

[0038] (負極活物質)

次に、本発明の全固体二次電池の負極活物質層を形成するための全固体二次電池用固体電解質組成物に用いられる負極活物質について説明する。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものが好ましい。その材料は、非酸化物系であれば特に制限はなく、炭素質材料、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、SnやSi、In等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料が信頼性の点から好ましく用いられる。

[0039] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0040] 負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、通常の粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや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必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0041] 上記各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料の化学式は、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。

[0042] Sn、Si、Geを中心とす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・放出できる炭素質材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0043] その中でも、少なくとも1種の下記式（A）で表される負極活物質を含んでいることも好ましい。

[0044] $\text{Si}_x\text{M}^{4(1-x)}$ 式（A）

[0045] 式（A）中、 x は 0.01 以上 1 未満の数を表し、モル分率を意味する。 M^4 はカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

[0046] Mは、好ましくは、S、Seなどのカルコゲン元素や、B、Geなどの半金属元素、Li、Naなどのアルカリ金属元素、Mg、Caなどのアルカリ土類金属元素、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cuなどの遷移金属元素から選択することが出来る。また、これらの元素を2つ以上の組合せたものであってもよい。

なかでも、カルコゲン元素や遷移金属元素が好ましく、遷移金属元素がより好ましい。遷移金属元素の中でも、第一遷移金属元素が好ましく、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cuがより好ましく、Ti、Mn、Fe、Co、Niが特に好ましい。

[0047] xは0.1以上1未満が好ましく、0.1以上0.99以下がより好ましく、0.2以上0.98以下がさらに好ましく、0.3以上0.95以下が特に好ましい。

[0048] 負極活物質の含有量は特に限定されないが、全固体二次電池用固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましい。

[0049] 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。

[0050] また、負極活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。導電助剤として、後述のものをを用いることが出来る。

[0051] 本発明では、上記負極活物質のうち、炭素質材料、スズ、ケイ素（好ましくはケイ素粉末）、インジウム、これらの硫化物が好ましい。

[0052] （導電助剤）

次に、本発明に用いられる導電助剤について説明する。一般的な導電助剤として知られているものを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、気相成長炭素繊維やカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェンやフラーレンなどの炭素質材料であっても良いし、銅、

ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、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導電性高分子を用いても良い。またこれらの内1種を用いても良いし、2種以上を用いても良い。

本発明では、炭素質材料またはアセチレンブラックが好ましく用いられる。

[0053] 本発明において、用いられる非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の少なくとも1種が、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である炭素質材料であることが好ましく、非酸化物系電極活物質粒子が、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である炭素質材料であることがより好ましく、非酸化物系負極活物質粒子が、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である炭素質材料であることが特に好ましい。炭素質材料としては上述の黒鉛（好ましくは天然黒鉛）が好ましい。

炭素質材料を用いることで、本発明の全固体二次電池を、Liの吸蔵量が多く電池容量の大きな電池とすることができる。また、炭素質材料は、硫化物固体電解質に対する化学的安定性が高いため好ましく用いられる。

[0054] <全固体二次電池用粒子>

本発明の全固体二次電池用粒子は、上記硫化物系無機固体電解質粒子、上記非酸化物系電極活物質粒子または導電助剤粒子の表面を改質して表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である。粒子表面を親水化させることにより粒子の濡れ性を改善し、結着性および接着性を向上させることができる。結着性および接着性が向上することで、全固体二次電池および全固体二次電池用電極シート作製時のハンドリング性および製造適正を向上させることができる。

表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%未満であると、固体粒子間、層間、層-集電体間の密着性が低く、全固体二次電池のイオン伝導性が不十分であり、所望の電池性能を得ることができない。元素組成に

おける酸素元素の割合は、5.0 at m %以上が好ましく、7.0 at m %以上がより好ましい。

上限は特に制限されないが、50 at m %以下が好ましく、30 at m %以下がより好ましく、20 at m %未満がさらに好ましく、15 at m %以下がさらに好ましく、12 at m %以下がさらに好ましい。

[0055] <粒子表面の活性光線暴露処理による改質方法>

以下、後述の方法で表面を改質する前の、硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子または導電助剤粒子を単に粒子とも称する。

粒子の表面を活性光線に暴露し、所定量の酸素原子を含有させることによって粒子表面を親水化することができる。

粒子の表面が親水化される理由は、粒子表面に付着した有機物等の油脂が除去される以外に、粒子表面が活性光線エネルギーにより共有結合の解離やラジカルの発生、それに伴う外気との接触により表面が、種々の基とヘテロ原子（例えば、酸素原子または窒素原子）により結合が形成されるためとされている（大気圧プラズマの技術とプロセス開発（沖野 晃俊、シーエムシー出版（2011））、無機材料の表面処理・改質技術と将来展望：金属、セラミックス、ガラス（上條榮治／鈴木義彦／藤沢章シーエムシー（2007）））。

[0056] 本発明における活性光線とは赤外線、マイクロウェーブ、紫外線、エキシマレーザー光、電子線（EB）、X線、波長50 nm以下の高エネルギー光線（EUVなど）、プラズマなどが好ましく挙げられる。活性光線として、より好ましくはプラズマであり、特に好ましくは低温大気圧プラズマである。

本発明においては、非照射面と比較して、プラズマが照射された粒子の表面のみではなく内部への親水化度が高く、粒子間の微細構造中にもガスが充填することで結着性向上の効果が発揮される点で、プラズマが好ましく用いられる。

[0057] 粒子を活性光線に暴露するための雰囲気としては特に限定されず、真空中

あっても大気であっても、その他のガス雰囲気下でも構わない。表面を酸素化（酸化）するには酸素が存在することが好ましい。

[0058] 暴露する時間は特に限定されないが、1秒～24時間が好ましく、5秒～1時間がより好ましく、10秒～10分間が特に好ましい。

[0059] 粒子表面に酸素元素を導入するには、例えば、粒子表面に活性光線処理した後、酸素（空気）にさらす方法や、直接酸素ラジカルを噴射させる方法（酸素雰囲気下で活性光線を照射するか、酸素含有ガスのプラズマを照射する）がある。

[0060] 酸素元素含有率は、X線光電子分光（XPSまたはESCAと略称）により求めることができる。サンプル表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる。発生する光電子エネルギー強度から、元素比率を割り出すことができる。

空間分解能は1～10 μ m程度のため、上記サンプルが、全固体二次電池の電極活物質層のような固体電解質と活物質が混在した粉体組成物のシートであってもどの粒子を測定しているかの同定することができる。また測定深度は1～10nmであり、全固体二次電池用粒子の最表面の元素組成を求めることができる。

[0061] 粒子表面が親水化され、酸素元素が（直接）粒子に結合している場合の酸素元素含有官能基としては、酸素原子を含有する官能基を有する有機化合物（アセタール、アルコール、アルデヒド、アルドール、エステル、エーテル、エノラート、エポキシド、カルボン酸、カルボン酸無水物、環状エーテル、キノン、ケテン、ケトン、ヒドロキシ酸、フェノール類、ラクチド、ラクトン等）から得られる官能基が挙げられる。これらの官能基は顕微ラマンで検出されうる。以下に、ラマンシフトと観測されるピークとの関係を記載する。

[0062] 2,800 cm^{-1} ～3,700 cm^{-1} : O—H伸縮振動

1,600 cm^{-1} ～1,800 cm^{-1} : C=O伸縮振動

1, 020 cm⁻¹ ~ 1, 250 cm⁻¹ : C-O伸縮振動

[0063] 本発明においては、少なくとも1種の全固体二次電池用粒子表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0 at m%以上であり、かつ、上記いずれかの範囲内にスペクトルピークが1つ以上検出されることが好ましい。スペクトルピークが検出されることにより酸素含有官能基の存在を確認することができ、親水化効果の寄与がこれら官能基によることが分かる。

ここで、「スペクトルピークが検出される」とは、上記各範囲の両端を結んだベースラインに対して極大値が「優位に」存在する場合を意味する。「優位に」とは検出限界以上、定量下限以上の確実性を意味し、本願明細書では、「検出限界と定量下限の考え方（ぶんせき 2010 (5) p 216）」を参照する。

[0064] 顕微ラマンの解像度は高解像領域で約0.5 μmであり、各全固体二次電池用粒子の表面を解析するのに足る解像性を有している。

[0065] 活性光線処理は、全固体二次電池用粒子が粉体の状態であっても、スラリーのような液体に分散した状態であっても行うことができる。さらに塗布された、固体電解質層または電極活物質層に含有されている状態であっても全固体二次電池用粒子表面に対して行うこともできる。全固体二次電池を保護するラミネートフィルム等の外覆剤を透過できる波長のものであれば、全固体二次電池作製後に照射することもできる。

[0066] 本発明に用いられるプラズマは真空プラズマ、大気圧プラズマのいずれでも良い。中でも、大気圧近傍の条件下で生成された低温大気圧プラズマを利用するのが好ましい。例えば、非平衡プラズマジェット、交流パルス放電による低温プラズマ、粉体プラズマ、液中プラズマ、トーチ型プラズマ、チューブプラズマなどを用いることができ、いずれも大気圧近傍の条件下で生成されたプラズマを用いるのが好ましい。

[0067] プラズマ照射には、種々の大気圧プラズマ装置を用いることができる。例えば、誘電体で覆われた電極間に大気圧近傍の圧力の不活性気体を通じつつ間欠放電を行うことにより低温大気圧プラズマを発生させることができる装

置等が好ましい。

[0068] プラズマ装置は、使用目的等に応じて種々の変型例を選択できる。より具体的には、特開2008-60115号公報において、基盤プラズマ処理に用いられる装置、特開2004-228136号公報に記載の常圧プラズマ装置、特開2006-21972号公報、特開2007-188690号公報および国際公開第2005/062338号、国際公開第2007/024134号、国際公開第2007/145513号などの明細書に記載のプラズマ装置が挙げられる。また、大気圧プラズマ装置は市販品があり、例えば、アリオス（株）のATMP-1000、株式会社ハイデン研究所の大気圧プラズマ装置、（株）魁半導体のS5000型大気圧低温プラズマジェット装置、ASS-400型、PPU-800型、SKIp-ZKB型で示される粉体プラズマ装置、（株）ウエルのMyPL100、ILP-1500、積水化学工業（株）のRD550など、現在上市されている大気圧プラズマ装置もまた好適に使用しうる（いずれも商品名）。また、プラズマの不均一な集中（ストリーマ）を避けて固体電解質層または電極活物質層へのダメージを軽減するために、例えば、国際公開第2005/062338号および国際公開第2007/024134号の各明細書に記載された、放電部への通電をパルス制御素子経由で行なうなどの電気回路の工夫をした装置を用いることが好ましい。

なお、本発明における「低温大気圧プラズマ」における上記「大気圧近傍の圧力」とは、70kPa以上130kPa以下の範囲を指し、好ましくは90kPa以上110kPa以下の範囲である。

[0069] 大気圧プラズマの生成時に用いられる放電ガスとしては、窒素、酸素、水素、アルゴン（Ar）、ヘリウム（He）、アンモニア、二酸化炭素のいずれかのガス、又はこれらの2種以上の混合ガスを利用することができる。不活性気体であるHe及びAr等の希ガス、または酸素ガス（O₂）を用いることが好ましく、Ar又はHeの希ガスが特に好ましい。プラズマを固体電解質層または電極活物質層表面に適用することで、プラズマにより固体電解質

層または電極活物質層中の無機固体電解質粒子、電極活物質粒子または導電助剤粒子が親水化される。固体電解質層または電極活物質層表面へのプラズマを適用することにより速やかに親水化が進行する。

[0070] なお、プラズマ処理はバッチ方式でも、他の工程とつなげてインライン方式で行ってもよい。

[0071] 固体電解質層または電極活物質層へのダメージを抑制するという観点からは、プラズマ作用部位と放電部位とを離すこと、または、放電回路の工夫によりプラズマの局所的集中（ストリーマ）の発生を抑制して、均一なプラズマを発生させること、が有効である。特に後者は、大面積にわたる均一なプラズマ処理ができる点で好ましい。前者としては、放電により生じたプラズマを不活性気体の気流により固体電解質層または電極活物質層表面まで搬送して接触させる方式が好ましく、特にいわゆるプラズマジェット方式が好ましい。この場合プラズマを含む不活性ガスを搬送する経路（導通管）は、ガラス、磁器、有機高分子などの誘電体であることが好ましい。後者としては、国際公開第2005/062338号および国際公開第2007/024134号明細書に記載の、パルス制御素子経由で誘電体により覆われた電極に通電することによりストリーマが抑制された均一なグロープラズマを発生させる方式が好ましい。

[0072] プラズマを含む不活性ガスの供給ノズルから固体電解質層または電極活物質層表面までの距離は0.01mm～100mmであることが好ましく、1mm～20mmであることがより好ましい。

プラズマ処理を施す領域に、不活性気体を十分に供給するか、その領域を不活性ガスで充満させてもよい。このような不活性ガスによるプラズマの搬送を行う際には、プラズマ点灯以前からプラズマ発生部位に不活性ガスを流しておき、プラズマ消灯後にも不活性ガスを流し続けることが好ましい。

[0073] プラズマ処理後の不活性ガスについては、プラズマの寿命が短時間であることから、特段の処理を行わず排気してもよいが、処理領域の近傍に吸気口を設けて処理済みの不活性ガスを回収してもよい。

[0074] プラズマ照射時の温度は、プラズマ照射される固体電解質層または電極活物質層中の材料の特性に応じて任意の温度を選択できるが、低温大気圧プラズマを照射することによってもたらされる温度上昇が小さいほうが、ダメージを軽減できるので好ましい。上記プラズマ適用領域をプラズマ発生装置から離間させることで、その効果がより向上する。

[0075] 上記方法において、低温大気圧プラズマを選択して照射することで、プラズマからの熱エネルギーの供給を軽減でき、固体電解質層または電極活物質層の温度上昇を抑制することができる。プラズマ照射されることによる固体電解質層または電極活物質層の温度上昇は、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましく、20℃以下が特に好ましい。

プラズマ照射時の温度は、プラズマ照射される固体電解質層または電極活物質層中の材料の耐え得る温度以下であることが好ましく、一般的には、-196℃以上150℃未満が好ましく、-21℃以上100℃以下がより好ましい。

さらに、-10℃以上80℃以下が好ましく、環境温度雰囲気下である室温（25℃）近傍がより好ましい。本発明における低温大気圧プラズマは、上記0℃以上50℃以下で照射されるプラズマを意味する。

[0076] <粒子表面の焼成による改質方法>

本発明において、焼成によっても粒子表面に酸素元素を導入することができる。

焼成する方法は、200℃以上、1200℃以下の温度、より好ましくは300℃以上900℃以下、最も好ましくは350℃以上500℃以下の温度に粒子を晒すことである。雰囲気は酸素存在下、空気下、不活性雰囲気下（窒素、アルゴンなど）のいずれでもよい。酸素が存在しない雰囲気では焼成した場合は焼成後に酸素雰囲気中に一定時間晒す。このことにより粒子表面が酸化され、酸素元素が導入され、表面の親水性が向上する。最も好ましくは酸素存在下で焼成することである。焼成時間は5分～24時間、より好ましくは10分～10時間、最も好ましくは30分から2時間である。焼成を行

うための装置としては、焼成炉を用いることができ、焼成炉の種類としては電気炉、ガス炉、灯油炉などを好適に用いることができる。

[0077] (バインダー)

本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、バインダーを含有することとも好ましい。

本発明で使用するバインダーは、有機ポリマーであれば特に限定されない。

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

[0078] 含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリビニレンジフルオリド (PVdF)、ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (PVdF-HFP) などが挙げられる。

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

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

またそのほかのビニル系モノマーとの共重合体も好適に用いられる。例え

ばポリ（メタ）アクリル酸メチルーポリスチレン共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸ブチルーアクリロニトリルスチレン共重合体などが挙げられる。

[0079] 上記ラジカル重合系ポリマー以外にも重縮合系ポリマーも用いることができる。重縮合系ポリマーとはたとえば、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、ポリエステル樹脂、などを好適に用いることができる。

重縮合系ポリマーはハードセグメント部位とソフトセグメント部位を有することが好ましい。ハードセグメント部位は分子間水素結合を形成しうる部位を示し、ソフトセグメント部位は一般的にガラス転移温度（ T_g ）が室温（ $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ）以下で分子量が400以上の柔軟な部位を示す。

これらは1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] バインダーのガラス転移温度は、上限は 50°C 以下が好ましく、 0°C 以下がさらに好ましく、 -20°C 以下が最も好ましい。下限は -100°C 以上が好ましく、 -70°C 以上がさらに好ましく、 -50°C 以上が特に好ましい。

[0081] ガラス転移温度（ T_g ）は、乾燥試料を用いて、示差走査熱量計「X-DSC7000」（SII・ナノテクノロジー（株）社製）を用いて下記の条件で測定する。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用する。

測定室内の雰囲気：窒素（ $50\text{ mL}/\text{min}$ ）

昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$

測定開始温度： -100°C

測定終了温度： 200°C

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量： 5 mg

T_g の算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度の小数点以下を四捨五入することで T_g を算定する。

[0082] 本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの水分濃度は、 100 ppm （質量基準）以下が好ましく、 T_g は 100°C 以下が好ましい。

また、本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーは、晶析させて乾燥させてもよい、ポリマー溶液をそのまま用いてもよい。金属系触媒（ウレタン化、ポリエステル化触媒＝スズ、チタン、ビスマス）は少ない方が好ましい。重合時に少なくするか、晶析で触媒を除くことで、共重合体中の金属濃度を、100 ppm（質量基準）以下とすることが好ましい。

[0083] ポリマーの重合反応に用いる溶媒は、特に限定されない。なお、無機固体電解質や活物質と反応しないこと、さらにそれらを分解しない溶媒を用いることが望ましい。例えば、炭化水素系溶媒（トルエン、ヘプタン、キシレン）やエステル系溶媒（酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、エーテル系溶媒（テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジエトキシエタン）、ケトン系溶媒（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、ニトリル系溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル）、ハロゲン系溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム）などを用いることができる。

[0084] 本発明に用いられるバインダーを構成するポリマーの質量平均分子量は10,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましく、50,000以上がさらに好ましい。上限としては、1,000,000以下が好ましく、200,000以下がより好ましく、100,000以下がさらに好ましい。

本発明において、ポリマーの分子量は、特に断らない限り、質量平均分子量を意味する。質量平均分子量は、GPCによってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。このとき、GPC装置HLC-8220（東ソー（株）社製）を用い、カラムはG3000HXL+G2000HXLを用い、23℃で流量は1 mL/minで、RIで検出することとする。溶離液としては、THF（テトラヒドロフラン）、クロロホルム、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）、m-クレゾール/クロロホルム（湘南和光純薬（株）社製）から選定することができ、溶解するものであればTHFを用いることとする。

[0085] バインダーの全固体二次電池用固体電解質組成物中での含有量は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

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

[0086] さらに上記バインダーは塩基性基である置換基Xを有することが好ましい。全固体二次電池用粒子表面が酸素原子で修飾されており、酸性をおびるため、塩基性基とのイオン相互作用が強くなるためより強い結着性が発現できる点で好ましい。

[0087] 置換基Xは、共役酸のpKaが14以下である官能基（官能基X）を含有する基を表し、置換基Xの共役酸のpKaが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く、6以下であることが特に好ましい。下限としては、共役酸のpKa－10以上であることが好ましく、－5以上であることがより好ましく、0以上であることが特に好ましい。ここでいう「pKa」とは、化学便覧（11）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載されている定義のものである。測定温度は水温で25℃とする。

共役酸のpKaが14以下である官能基Xは、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されない。共役酸のpKaとしてはBordwell pKa Tableに記載されているものを使用できる。

官能基Xの具体例として、アミン類が挙げられる。

$-\text{NH}_3^+$ ($-\text{NH}_2$ の共役酸のpKa) 10.66

$-NR^1R^2H^+$ ($-NR^1R^2$ の共役酸の pK_a) R^1R^2 がアルキル基の場合： $9.0 \sim 11.0$ 、 R^1 がアルキル基で、 R^2 がアリール基の場合： $2.0 \sim 5.0$ などである。

本発明において、 R^1 および R^2 が炭素数1～18のアルキル基が好ましく、具体例として、メチル、エチル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシルおよびベンジルが挙げられ、メチル基が好ましい。なお R^1 、 R^2 は適当な2価の基で環を形成していてもよい。このような環状アミンとしてはピペリジンやピロリジン、モルホリン等が挙げられる。

上記記載のアミン類以外にも、ニトリル類、などが挙げられる。

[0088] 本発明に用いられるバインダーは粒子形状を保持している、ポリマー粒子であることも好ましい。本発明では、ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（PVdF-HFP）、ポリメタクリル酸メチルと2-（ジメチルアミノエチル）メタクリレートとの共重合体（PMMA-DMEAMA）、ポリ（メタ）アクリル酸メチル（PMMA）またはポリ（メタクリル酸メチル-メタクリル酸）共重合体（PMMA-PMA）が好ましく用いられる。

ここで、「ポリマー粒子」とは、後述の分散媒体に添加しても完全に溶解せず、粒子状のまま分散媒体に分散し、 $0.01 \mu m$ 超の平均粒子径を示すものを指す。

[0089] ポリマー粒子は固形を保持していれば、形状は限定されない。ポリマー粒子は単一分散であっても多分散であってもよい。ポリマー粒子は真球状であっても扁平形状であってもよく、さらに無定形であってもよい。ポリマー粒子の表面は平滑であっても凹凸形状を形成していてもよい。ポリマー粒子はコアシェル構造を取ってもよく、コア（内核）とシェル（外殻）が同様の材料で構成されていても、異なる材質で構成されていてもよい。また中空であっても良く、中空率についても限定されない。

[0090] ポリマー粒子は、界面活性剤、乳化剤または分散剤の存在下で重合する方法、分子量が増大するにしたがって結晶状に析出させる方法、によって合成

することができる。

また既存のポリマーを機械的に破碎する方法や、ポリマー液を最沈殿によって微粒子状にする方法を用いてもよい。

[0091] ポリマー粒子の平均粒子径は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0092] 本発明に用いられるポリマー粒子の平均粒子径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件および定義によるものとする。

ポリマー粒子を任意の溶媒（全固体二次電池用固体電解質組成物の調製に用いる分散媒体。例えば、ヘプタン）を用いて20mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、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、得られた体積平均粒子径を平均粒子径とする。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つの試料を作製して測定し、その平均値を採用する。

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上記ポリマー粒子の平均粒子径の測定方法に準じてその測定を行い、あらかじ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。

[0093] なお、本発明に用いられるバインダーは市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

[0094] （リチウム塩）

本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、リチウム塩を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好まし

く、特に制限はない。例えば、L i T F S I および特開 2 0 1 5 - 0 8 8 4 8 6 号公報の段落 0 0 8 2 ~ 0 0 8 5 記載のリチウム塩が挙げられる。本発明においては、L i T F S I が好ましく用いられる。

[0095] リチウム塩の含有量は、固体電解質 1 0 0 質量部に対して 0 質量部以上が好ましく、5 質量部以上がより好ましい。上限としては、5 0 質量部以下が好ましく、2 0 質量部以下がより好ましい。

[0096] (分散剤)

本発明の全固体二次電池用組成物は、分散剤を含有することが好ましい。粒子表面が親水化処理されているため分散剤との濡れ性が改善され、より結着性向上の観点から好ましい。

[0097] 分散剤は、好ましくは、分子量 2 0 0 以上 3 0 0 0 未満の低分子またはオリゴマーからなり、下記官能基群 (I) 群から選択される少なくとも 1 種と、炭素数 8 以上のアルキル基または炭素数 1 0 以上のアリアル基を同一分子内に含有することが好ましい。

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

[0098] 分散剤の分子量として、より好ましくは 3 0 0 以上、2 0 0 0 未満であり、特に好ましくは 5 0 0 以上 1 0 0 0 未満である。上記上限値未満であると、粒子の凝集が生じにくくなり、出力の低下を効果的に抑制することができる。また上記下限値以上であると、全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーを塗布し乾燥する段階で揮発しにくくなる。

[0099] 官能基群 (I) のなかでも酸性基 (例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基)、塩基性窒素原子を有する基 (例えば、アミノ基) またはシアノ基が好ましく、酸性基がより好ましい。酸性基のなかでもカルボキシ基が特に好ましい。

[0100] 分散剤は炭素数 8 以上のアルキル基又は炭素数 1 0 以上のアリアル基を有する。

[0101] 炭素数8以上のアルキル基は、総炭素数が8以上のアルキル基であればよく、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよく、炭化水素である場合に限らず炭素－炭素結合間にヘテロ原子を含有してもよい。また、炭素数8以上のアルキル基は、無置換でもよく、さらに置換基を有していてもよく、置環基を有する場合、置換基がハロゲン原子であることが好ましい。さらに途中に不飽和炭素－炭素結合を有していても良い。

[0102] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0103] 炭素数8以上のアルキル基としては、炭素数8以上50以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以上30以下のアルキル基がより好ましく、炭素数8以上20以下のアルキル基がさらに好ましく、炭素数8以上18以下のアルキル基が特に好ましい。

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

[0104] これらの中でも、ノルマルオクチル基、2－エチルヘキシル基、ノルマルノニル基、ノルマルデシル基、ノルマルウンデシル基、ノルマルドデシル基、ノルマルテトラデシル基またはノルマルオクタデシル基（ステアリル基）が好ましい。

[0105] 炭素数8以上のアルキル基が置換基を有する場合、置換基としては、フェニル基またはナフチル基等の炭素数6以上アリール基またはハロゲン原子等が挙げられる。例えば、アリール基で置換されたアルキル基、ハロゲンで置換されたハロゲン化アルキル基であってもよい。

[0106] 炭素数10以上のアリール基は、総炭素数が10以上のアリール基であればよく、炭化水素である場合に限らず炭素－炭素結合間にヘテロ原子を含有してもよい。また、炭素数10以上のアリール基は、無置換でもよく、さら

に置換基を有していてもよく、置換基を有する場合、置換基がハロゲン原子であることが好ましい。

[0107] 炭素数10以上のアリール基としては、炭素数10以上50以下のアリール基が好ましく、炭素数10以上30以下のアリール基がより好ましく、炭素数10以上20以下のアリール基がさらに好ましく、炭素数10以上18以下のアリール基が特に好ましい。

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

[0108] これらの中でも、縮環式芳香族炭化水素基が好ましい。

[0109] 炭素数10以上のアリール基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、置換基としては、ノルマルオクチル基等の炭素数8以上のアルキル基またはハロゲン原子が挙げられる。例えば、アルキル基に置換したアリール基であってもよい。

[0110] 特に好ましい組み合わせとしては、同一分子内にカルボキシ基と炭素数8以上のアルキル基を有する組み合わせであり、具体的には長鎖飽和脂肪酸、長鎖不飽和脂肪酸をより好適に用いることができる。

[0111] 同一分子内に官能基群(1)で表される基を2つ以上有し、かつ、炭素数8以上のアルキル基または炭素数10以上のアリール基を2つ以上有することがより好ましい。

[0112] (分散媒体)

本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は分散媒体を含有してもよい。分散媒体としては、上記の各成分を分散させるものであればよく、具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる。

[0113] アルコール化合物溶媒は、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、t-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-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

[0114] エーテル化合物溶媒は、例えば、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンが挙げられる。

[0115] アミド化合物溶媒は、例えば、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、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が挙げられる。

[0116] アミノ化合物溶媒は、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンが挙げられる。

[0117] ケトン化合物溶媒は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンが挙げられる。

[0118] 芳香族化合物溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンが挙げられる。

[0119] エステル化合物溶媒は、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル

、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、イソ酪酸メチル、イソ酪酸イソプロピル、ピバル酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピルが挙げられる。

[0120] 脂肪族化合物溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンが挙げられる。

[0121] ニトリル化合物溶媒は、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、ブチロニトリルが挙げられる。

上記分散媒体は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0122] 分散媒体は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがさらに好ましい。

[0123] 本発明においては、アルコール化合物溶媒（好ましくは、t-ブタノール）、エーテル化合物溶媒（好ましくは、ジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジグリム）、アミド化合物溶媒（好ましくは、N,N-ジメチルホルムアミド）、芳香族化合物溶媒（好ましくは、トルエン）、エステル化合物溶媒（好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）および脂肪族化合物溶媒（好ましくは、ヘプタン）からなる少なくとも1種を用いることが好ましい。本発明においては、上記分散媒体がエステル化合物溶媒および炭化水素系溶媒からなる少なくとも1種を用いることが好ましく、炭化水素系溶媒が特に好ましい。炭化水素系溶媒としては、上記芳香族化合物溶媒および脂肪族化合物溶媒が挙げられる。

上記分散媒体を用いることで、無機固体電解質の劣化を防ぎ、かつ、固体粒子を分散させた組成物を得ることができる。

[0124] （全固体二次電池用固体電解質組成物の含水率）

本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物の含水率、すなわち分散媒体を含有する場合の全固体二次電池用固体電解質組成物としての含水率は、5

0 p p m以下が好ましく、4 0 p p m以下がより好ましく、3 0 p p m以下がさらに好ましい。含水率の下限値は特に制限されないが、0. 0 0 1 p p m以上が实际的である。

なお、全固体二次電池用固体電解質組成物の含水率は、カールフィッシャー法により測定することができる。測定装置は、例えば、微量水分測定装置 C A - 2 0 0（商品名、三菱化学アナリテック（株）製）、カールフィッシャー液はアクアミクロン A X（商品名、三菱化学（株）製）を使用することができる。

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

[0125] 全固体二次電池用固体電解質組成物の全固形分質量 1 0 0 質量部に対する分散媒体の含有量は、1 0 ~ 3 0 0 質量部が好ましく、5 0 ~ 1 5 0 質量部がさらに好ましい。

[0126] <集電体（金属箔）>

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

[0127] 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 μ m ~ 5 0 0 μ m が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0128] <全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成

した全固体二次電池用電極シートとする方法が挙げられる。

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

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

[0129] 例えば、正極集電体である金属箔上に正極材料となる本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物を塗布し、正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための組成物を塗布し、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、負極材料となる本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物を塗布し、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極側の集電体（金属箔）を重ねることで、正極層と負極層の間に、固体電解質層が挟まれた全固体二次電池の構造を得ることができる。

[0130] なお、上記の各組成物の塗布方法は常法によればよい。このとき、正極活物質層を形成するための、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物、無機固体電解質層を形成するための組成物および負極活物質層を形成するための、本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物は、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。なお、下限は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒体を除去し、固体状態にすることができる。

[0131] [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、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。

[0132] 本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

〔1〕周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子を含み、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子を含有し、硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の各表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0 at m%以上である全固体二次電池用固体電解質組成物（正極または負極の電極用組成物）。

〔2〕周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子を含み、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子を含有し、硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子の各表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0 at m%である全固体二次電池用電極シート。

〔3〕上記全固体二次電池用電極シートを用いて構成される全固体二次電池。

〔4〕上記全固体二次電池用固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔５〕上記全固体二次電池用固体電解質組成物を湿式スラリー塗工する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔６〕上記全固体二次電池用全固体二次電池用電極シート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。

[0133] なお、集電体上に本発明の全固体二次電池用固体電解質組成物を適用する方法としては、例えば、塗布（湿式塗布、スプレー塗布、スピコート塗布、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布ディップコート）が挙げられ、湿式塗布（塗工）が好ましい。

[0134] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、ＬＬＴやＬＬＺ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

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

本発明において「組成物」というときには、２種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく

、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。

実施例

[0135] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において「部」および「%」というときには、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、その列の組成を有しないこと等を意味する。また、室温とは25℃を意味する。

[0136] <硫化物系無機固体電解質の合成>

—Li—P—S系ガラスの合成—

硫化物系無機固体電解質として、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. HamGa, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231–235および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、Li—P—S系ガラスを合成した。

[0137] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点−70℃）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ 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 および 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℃、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物固体電解質（

L i - P - S系ガラス) 6. 2 0 gを得た。

[0138] <粒子の表面処理>

— UV 処理 —

[粒子OR-11の調製]

テフロン (登録商標、イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー) 製バットに天然黒鉛粉末CGB-20 (商品名、日本黒鉛工業 (株) 製) 20 gを均一になるように馴染ましてUV処理装置OPL1102 (商品名、マリオネットワーク社製) に入れ、室温で、酸素ガスを10分間装置に吹き込んで酸素雰囲気とした。これに60分間UV照射を行い、表面処理した天然黒鉛粉末を得た。

XPS (商品名: PHI 5000 VersaProbe II、アルバック・ファイ (株) 製) を用いて粒子表面の酸素元素の割合を求めたところ、5. 2 at m %であった。

また、顕微ラマンスペクトル装置 (商品名: LabRAM HR Revolution、堀場製作所 (株) 製) により領域 (I) ($2,800\text{ cm}^{-1}$ ~ $3,700\text{ cm}^{-1}$) に新たなピークが検出され、酸素含有官能基が天然黒鉛粉末の粒子表面に直接結合していることを確認した。このようにして、天然黒鉛粉末の粒子表面を改質した、粒子OR-11を得た。

同様にして、後述の表1に示す粒子OR-21、粒子OR-31、粒子OR-41、粒子OR-51および粒子OR-52を得た。

[0139] — 電子線 (EB) 処理 —

[粒子OR-12の調製]

テフロン製バットに天然黒鉛粉末CGB-20 20 gを均一になるように馴染ましてEB処理装置EC250/15/180L (商品名、アイ・エレクトロンビーム製) に入れ、室温、真空状態で20分間電子線を照射し、表面処理した天然黒鉛粉末を得た。

XPSを用いて粒子表面の酸素元素の割合を求めたところ、3. 6 at m %であった。

また、顕微ラマンスペクトル装置により領域（Ⅰ）に新たなピークが検出され、酸素含有官能基が粒子表面に直接結合していることを確認した。このようにして、天然黒鉛粉末の粒子表面を改質した、粒子OR-12を得た。

同様にして、後述の表1に示す粒子OR-42および粒子OR-53を得た。

[0140] ー低温大気圧プラズマ処理方法ー

[粒子OR-13の調製]

大気圧粉体プラズマ装置ASS-400（商品名、魁半導体製）に天然黒鉛粉末CGB-2020gを加え、低温大気圧プラズマとして酸素プラズマを20分間照射した。照射条件を以下に示す。

[0141] <照射条件>

照射温度：室温（25℃）

天然黒鉛粉末CGB-2020と大気圧粉体プラズマ装置のノズルとの距離：100mm

酸素ガス流量0.5L/min

出力：250W

回転速度：4rpm

圧力：100kPa

[0142] 低温大気圧プラズマ照射後の粉末をXPSを用いて粒子表面の酸素元素の割合を求めたところ、9.2atm%であった。

また、顕微ラマンスペクトル装置により領域（Ⅰ）、領域（ⅠⅠ）（1,600cm⁻¹～1,800cm⁻¹）、領域（ⅠⅠⅠ）（1,020cm⁻¹～1,250cm⁻¹）に新たなピークが検出され、酸素含有官能基が天然黒鉛粉末の粒子表面に直接結合していることを確認した。このようにして、天然黒鉛粉末の粒子表面を改質した、粒子OR-13を得た。

同様にして、後述の表1に示す粒子OR-22、粒子OR-32、粒子OR-33、粒子OR-43、粒子OR-54および粒子OR-55を得た。

[0143]

[表1]

粒子 (改質後)	粒子 (改質前)	表面処理方法			XPS 表面酸素元素割合 (atm%)	ラマンスペクトルピークの有無		
		活性光線	雰囲気	処理時間(分)		領域(I)	領域(II)	領域(III)
R-1	天然黒鉛 (負極活物質)	処理なし	—	—	2.1	無	無	無
OR-11		UV	酸素ガス	60	5.2	有	無	無
OR-12		EB	真空	20	3.6	有	無	無
OR-13		大気圧プラズマ	酸素ガス	20	9.2	有	有	有
R-2	ケイ素粉末 (負極活物質)	処理なし	—	—	0.2	無	無	無
OR-21		UV	空気	60	4.6	有	無	有
OR-22		大気圧プラズマ	酸素ガス	20	6.7	有	有	有
R-3		処理なし	—	—	0.1	無	無	無
OR-31	Li-P-S (硫化物系無機 固体電解質)	UV	酸素ガス	60	3.4	有	無	無
OR-32		大気圧プラズマ	アルゴンガス	20	4.7	有	有	有
OR-33		大気圧プラズマ	酸素ガス	20	5.6	有	有	有
R-4		処理なし	—	—	1.8	無	無	無
OR-41	AB (導電助剤)	UV	酸素ガス	60	6.9	有	無	無
OR-42		EB	真空	20	8.0	有	無	無
OR-43		大気圧プラズマ	アルゴン(80%)/酸素(20%)ガス	20	10.3	有	有	有
R-5		処理なし	—	—	0.0	無	無	無
OR-51	硫黄粉末 (正極活物質)	UV	空気	60	3.2	有	無	無
OR-52		UV	酸素ガス	240	3.8	有	無	無
OR-53		EB	真空	20	3.9	有	無	無
OR-54		大気圧プラズマ	酸素ガス	20	5.2	有	有	有
OR-55		大気圧プラズマ	アルゴン(80%)/酸素(20%)ガス	60	5.9	有	有	有

[0144] <表の注>

L i - P - S : 上記で合成した L i - P - S 系ガラス

A B : アセチレンブラック

(I) : 領域 (I) $2,800\text{ cm}^{-1} \sim 3,700\text{ cm}^{-1}$

(I I) : 領域 (I I) $1,600\text{ cm}^{-1} \sim 1,800\text{ cm}^{-1}$

(I I I) : 領域 (I I I) $1,020\text{ cm}^{-1} \sim 1,250\text{ cm}^{-1}$

[0145] [実施例・比較例]

ー全固体二次電池用電極シート S - 1 の作製ー

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、表面改質した負極活物質 (粒子 OR - 11) 8.0 g、無機固体電解質として表面改質していない L i - P - S ガラス (粒子 R - 3) 4.0 g、分散媒体としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15 g を投入した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミル P - 7 (商品名) に容器をセットし、温度 25℃、回転数 300 rpm で 2 時間混合を続け、全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーを調製した。

上記全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーを厚み 20 μm のアルミ箔上に、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、80℃で 1 時間加熱した後、さらに 120℃で 1 時間加熱し、分散媒体を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、電極活物質層を加熱 (150℃) しながら加圧し (600 MPa、10 秒)、電極活物質層の厚さ 150 μm の全固体二次電池用電極シート S - 1 を得た。

下記表 2 に記載の成分を用いた以外は、全固体二次電池用電極シート S - 1 と同様にして、全固体二次電池用電極シート S - 2 ~ S - 6 および HS - 1 ~ HS - 4 を得た。なお、正極活物質の使用量は 8.0 g であり、バインダーの使用量は 1.0 g、導電助剤の使用量は 1 g である。

[0146] ー全固体二次電池用電極シート S - 7 の作製ー

[全固体二次電池用固体電解質組成物 (正極活物質層形成用組成物) スラリー

の調製]

下記表 2 に記載の成分（正極活物質 8.0 g、無機固体電解質 4.0 g およびバインダー 1.0 g）を用いた以外は、上記全固体二次電池用電極シート S-1 の全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーと同様にして、全固体二次電池用電極シート S-7 の正極活物質層を形成するための正極活物質層形成用組成物スラリーを調製した。

[0147] [固体電解質層形成用組成物スラリーの調製]

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、表面改質した無機固体電解質（粒子 OR-32）8 g、バインダーとして PMMA-DMEAMA を 1.0 g、分散媒体としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g を投入した。その後、この容器を遊星ボールミル P-7（フリッチュ社製）にセットし、温度 25℃、回転数 300 rpm で 2 時間攪拌を続け、固体電解質層形成用組成物スラリーを調製した。

[0148] [全固体二次電池用固体電解質組成物（負極活物質層形成用組成物）スラリーの調製]

下記表 2 に記載の成分（負極活物質 8.0 g、無機固体電解質 4.0 g およびバインダー 1.0 g）を用いた以外は、上記全固体二次電池用電極シート S-1 の全固体二次電池用固体電解質組成物スラリーと同様にして、全固体二次電池用電極シート S-7 の負極活物質層を形成するための負極活物質層形成用組成物スラリーを調製した。

[0149] 上記正極活物質層形成用組成物スラリーを厚み 20 μm のアルミ箔上に、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、80℃で 1 時間加熱した後、さらに 120℃で 1 時間加熱し、分散媒体を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、電極活物質層を加熱（150℃）しながら加圧し（600 MPa、10 秒）、正極活物質層の厚さ 150 μm の全固体二次電池用正極シートを得た。

[0150] 上記で作製した全固体二次電池用正極シート上に、上記固体電解質層形成

用組成物スラリーを、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、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、厚み50 μm の固体電解質層を形成した。その後、上記で調製した負極活物質層形成用組成物スラリーをさらに塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、厚み100 μm の負極活物質層を形成した。ヒートプレス機を用いて、加熱（120℃）しながら加圧し（200 MPa、1分）、全固体二次電池用電極シートS-7を得た。

下記表2に記載の成分を用いた以外は、全固体二次電池用電極シートS-7と同様にして、全固体二次電池用電極シートS-8～S-11およびHS-5を得た。なお、シートS-11およびHS-5の作製において、各スラリーに用いた導電助剤の使用量は1 gである。

[0151] S-1～S-11が本発明の規定を満たす全固体二次電池用電極シートであり、HS-1～HS-5が比較用の全固体二次電池用電極シートである。

なお、下記表2において、全固体二次電池用電極シートを「シート」と記載してある。

[0152] <試験>

上記で作製した全固体二次電池用電極シートについて結着性試験を行った。以下、試験方法を記載する。また、測定結果を下記表2にまとめて記載する。

[0153] <結着性試験>

得られた全固体二次電池用電極シートについて180°ピール強度試験（JIS Z0237-2009）を行った。

全固体二次電池用電極シートの電極活物質層に粘着テープ（幅24 mm、長さ300 mm）（商品名：セロテープCT-24、ニチバン社製）を貼り付けた。テープの端を把持して180°に折り返して電極活物質層から25 mmはがした後、下記試験機に設置した下側の治具にその粘着テープをはがした部分の全固体二次電池用電極シートの片端を固定し、上側の治具に粘着

テープを固定した。

300mm/minの負荷速度で試験を実施した。測定開始後25mm粘着テープを引き剥がした後、電極活物質層から引きはがされた50mmの長さ0.05mmごとの粘着力測定値を平均し、引きはがし粘着力の値（平均ピール強度（N））とした。

その際の平均ピール強度が高いほど結着力が高いことを示す。

ピール強度は標準タイプデジタルフォースゲージZTS-5Nと、縦型電動計測スタンドMX2シリーズ（いずれも商品名、イマダ（株）製）を組み合わせて行った。

なお、下記表2のシートのうち、S-4～S-6、HS-2、HS-3は、正極活物質層に対して試験を行い、シートS-1～S-3、S-7～S-11、HS-1、HS-4、HS-5は、負極活物質層に対して試験を行った。

[0154] [表2]

	シート	正極 活物質	無機固体 電解質	負極 活物質	導電 助剤	バインダー	平均ピール 強度(N)
実施例 1	S-1	—	R-3	OR-11	—	—	1.42
実施例 2	S-2	—	R-3	OR-12	—	—	1.68
実施例 3	S-3	—	OR-31	OR-13	—	PVdF-HFP	2.15
実施例 4	S-4	R-5	OR-31	—	OR-41	PVdF-HFP	2.54
実施例 5	S-5	OR-51	OR-32	—	OR-42	PVdF-HFP	2.30
実施例 6	S-6	OR-52	OR-32	—	OR-43	PVdF-HFP	2.80
実施例 7	S-7	OR-51	OR-32	OR-21	—	PMMA-DMEAMA	3.24
実施例 8	S-8	OR-52	OR-33	OR-22	—	PMMA-DMEAMA	3.55
実施例 9	S-9	OR-53	OR-33	OR-11	—	PMMA	3.23
実施例 10	S-10	OR-54	OR-33	OR-12	—	PMMA-PMA	3.54
実施例 11	S-11	OR-55	OR-33	OR-13	OR-43	PMMA-PMA	3.25
比較例 1	HS-1	—	R-3	R-1	—	—	0.35
比較例 2	HS-2	R-5	R-3	—	—	PVdF-HFP	0.13
比較例 3	HS-3	R-5	R-3	—	R-4	PMMA-DMEAMA	0.17
比較例 4	HS-4	—	R-3	R-2	R-4	PMMA-DMEAMA	0.19
比較例 5	HS-5	R-5	R-3	R-2	R-4	PMMA-PMA	0.32

[0155] <表の注>

PVdF-HFP：ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（アルケマ（株）製）

PMMA-DMEAMA：ポリメタクリル酸メチルと2-（ジメチルアミノ

エチル)メタクリレートとの共重合体 PMMAとDMEAMAとのモル比 80:20 (定法のラジカル重合により調製した。モル比はモノマー仕込み比を示す。)

PMMA:ポリメタクリル酸メチル:質量平均分子量7万、アルドリッチ(株)製

PMMA-PMA:ポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸)共重合体:質量平均分子量7万、モル比 70:30 (定法のラジカル重合により調製した。モル比はモノマー仕込み比を示す。)

[0156] 上記表2から明らかなように、粒子表面を酸素元素で改質した、本発明の全固体二次電池用粒子を含有する全固体二次電池用電極シートはピール強度が高く、結着性に優れることが分かる。

上記表2から本発明の全固体二次電池は、ピール強度が高く、結着性に優れることが明らかである。

[0157] 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。

[0158] 本願は、2015年12月25日に日本国で特許出願された特願2015-255357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

- [0159] 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] 周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、
非酸化物系電極活物質粒子とを含有する全固体二次電池であって、
前記硫化物系無機固体電解質粒子および前記非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の全固体二次電池であって、
導電助剤粒子を含有し、
前記硫化物系無機固体電解質粒子、前記非酸化物系電極活物質粒子および前記導電助剤粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池。
- [請求項3] 活性光線により、前記粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上にした請求項1または2に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記非酸化物系電極活物質粒子および前記導電助剤粒子の少なくとも1種が、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上の炭素質材料の粒子である請求項2または3に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上であり、かつ、
2,800cm⁻¹～3,700cm⁻¹
1,600cm⁻¹～1,800cm⁻¹
1,020cm⁻¹～1,250cm⁻¹
の少なくともいずれかの範囲内にラマン分光スペクトルピークが1つ以上検出される請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項6] バインダーを含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体

二次電池。

[請求項7] 前記バインダーが塩基性基を有する請求項6に記載の全固体二次電池。

[請求項8] 活性光線により、前記粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上にする工程を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の全固体二次電池の製造方法。

[請求項9] 前記活性光線が窒素、酸素、水素、二酸化炭素、アンモニア、ヘリウムおよびアルゴンのいずれかのガス、またはこれらの2種以上の混合ガスから生じるプラズマである請求項8に記載の全固体二次電池の製造方法。

[請求項10] 前記プラズマが低温大気圧プラズマである請求項9に記載の全固体二次電池の製造方法。

[請求項11] 周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、非酸化物系電極活物質粒子または導電助剤粒子であって、表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池用粒子。

[請求項12] 活性光線により、前記粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上にする工程を含む請求項11に記載の全固体二次電池用粒子の製造方法。

[請求項13] 周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子を含有する全固体二次電池用固体電解質組成物であって、

前記硫化物系無機固体電解質粒子および前記非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である請求項1～7のいずれか1項に記載の全固体二次電池に用いられる全固体二次電池用固体電解質組成物。

[請求項14] 請求項13に記載の全固体二次電池用固体電解質組成物であって、導電助剤粒子を含有し、

前記硫化物系無機固体電解質粒子、前記非酸化物系電極活物質粒子および前記導電助剤粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池用固体電解質組成物。

[請求項15] 活性光線または焼成により、前記粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上にする工程を含む請求項13または14に記載の全固体二次電池用固体電解質組成物の製造方法。

[請求項16] 請求項1～7のいずれか1項に記載の全固体二次電池に用いられる全固体二次電池用電極シートであって、

周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子と、

非酸化物系電極活物質粒子とを含有し、

前記硫化物系無機固体電解質粒子および前記非酸化物系電極活物質粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池用電極シート。

[請求項17] 請求項16に記載の全固体二次電池用電極シートであって、導電助剤粒子を含有し、

前記硫化物系無機固体電解質粒子、前記非酸化物系電極活物質粒子および前記導電助剤粒子の少なくとも1種の表面の元素組成における酸素元素の割合が3.0atm%以上である全固体二次電池用電極シート。

[請求項18] 下記工程〔1〕および〔2〕をこの順に含む請求項16に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔1〕周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子および非酸化物系電極活物質粒子を含有する固体電解質組成物を塗工する工程

〔2〕前記固体電解質組成物に活性光線を照射することにより、前記粒子表面の元素組成における酸素元素の割合を3.0atm%以上に

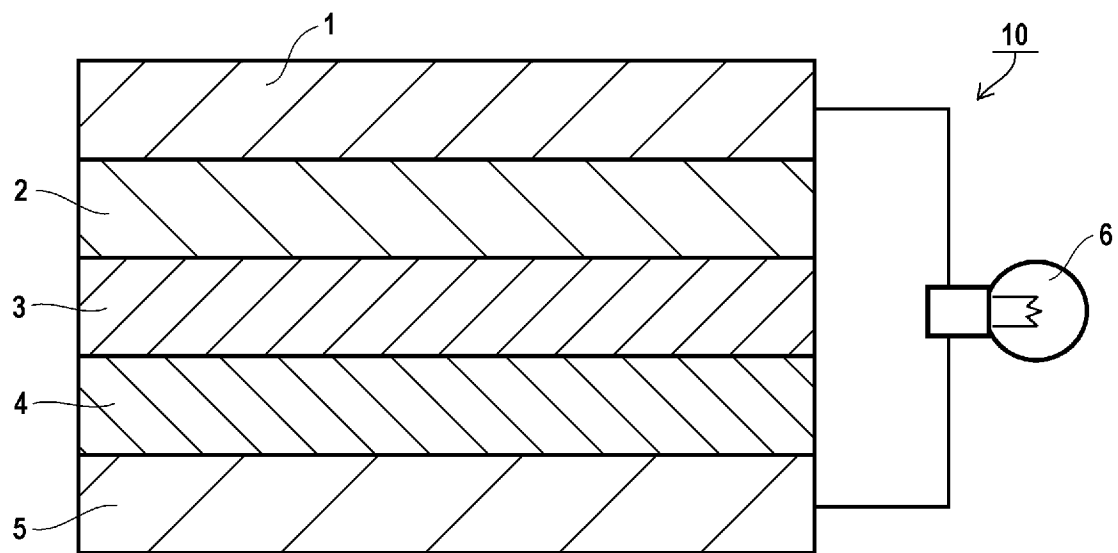
する工程

[請求項19] 下記工程〔1〕および〔2〕をこの順に含む請求項17に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔1〕周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質粒子、非酸化物系電極活物質粒子および導電助剤粒子を含有する固体電解質組成物を塗工する工程

〔2〕前記固体電解質組成物に活性光線を照射することにより、前記粒子表面の元素組成における酸素原子の割合を3.0atm%以上にする工程

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/054(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)

H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/139, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/054, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-94445 A (Toyota Motor Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), (Family: none)	1-19
A	JP 2004-39443 A (Mitsubishi Electric Corp.), 05 February 2004 (05.02.2004), (Family: none)	1-19
A	JP 2005-317447 A (Sony Corp.), 10 November 2005 (10.11.2005), (Family: none)	1-19
A	JP 7-105938 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April 1995 (21.04.1995), (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February 2017 (02.02.17)

Date of mailing of the international search report
14 February 2017 (14.02.17)

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/JP2016/088573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-198536 A (Unitika Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i,
H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/139, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/054, H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-94445 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.05.17, (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-39443 A (三菱電機株式会社) 2004.02.05, (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2005-317447 A (ソニー株式会社) 2005.11.10, (ファミリーなし)	1-19
A	JP 7-105938 A (松下電器産業株式会社) 1995.04.21, (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2008-198536 A (ユニチカ株式会社) 2008.08.28, (ファミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.02.2017

国際調査報告の発送日

14.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477