

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6860681号  
(P6860681)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年3月30日(2021.3.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 50/10 (2021.01)	HO 1 M 2/02 Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2019-541982 (P2019-541982)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成30年8月29日 (2018.8.29)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/032030		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(87) 国際公開番号	W02019/054184	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成31年3月21日 (2019.3.21)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	令和2年2月21日 (2020.2.21)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2017-175610 (P2017-175610)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成29年9月13日 (2017.9.13)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100118809
			弁理士 篠田 育男
		(74) 代理人	100202898
			弁理士 植松 拓己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池、全固体二次電池用外装材及び全固体二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備し、外装材層で被覆された全固体二次電池であって、前記外装材層の少なくとも一部が、ガス透過係数  $40 \text{ c c} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  未満のゴム被覆層であり、前記ゴム被覆層を構成するゴムの 25 における弾性率が、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$  である、全固体二次電池。

【請求項 2】

前記外装材層の厚さが  $1 \sim 100,000 \mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載の全固体二次電池。

【請求項 3】

側面の少なくとも一部が、前記ゴム被覆層により被覆された、請求項 1 又は 2 に記載の全固体二次電池。

【請求項 4】

前記ゴム被覆層を構成するゴムの 25 における引張強さが  $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

【請求項 5】

前記正極活物質層、前記固体電解質層及び前記負極活物質層の少なくとも 1 層に含まれる無機固体電解質が、硫化物系無機固体電解質である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

【請求項 6】

ガス透過係数  $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  未満のゴム被覆層を有し、前記ゴム被覆層を構成するゴムの25における弾性率が、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$ である、全固体二次電池用外装材。

【請求項7】

全固体二次電池の製造方法であって、正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを有する積層体と該積層体の周囲に配置された外装材層との空間を減圧することにより、前記外装材層と前記積層体とを密着させた状態において、前記外装材層端部を接着させ、全固体二次電池全体を封止する工程を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体二次電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体二次電池、全固体二次電池用外装材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、安全性と信頼性のさらなる向上が求められている。

20

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

【0003】

30

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実用化に向けた研究開発が活発に進められており、全固体二次電池の電池性能向上のための技術が多数報告されるようになってきた。例えば、特許文献1には、防水層と弾性層とを有する全固体二次電池が記載されている。この全固体二次電池は、一定の高さから落下させても破損しにくく、耐水性に優れるとされる。特許文献2には、全固体二次電池とこの全固体二次電池の温度を緩衝する温度緩衝手段としての被覆層とを備える電池システムが記載されている。この電池システムは、簡易な温度緩衝手段により出力特性を安定化し向上させることができるとされる。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献1】特開2015-220099号公報

【特許文献2】特開2010-212062号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように、全固体二次電池は、電気自動車等の車両にも搭載されることが期待されている。すなわち、実際に車両に搭載されたときに、走行中に、振動を継続して、又は繰り返して受けても、電圧を安定維持することができ、サイクル特性に優れることが求められる。

50

特許文献1記載の全固体二次電池は、弾性層の弾性率が低すぎるため、振動を受け続けると電池性能が低下するおそれがある。他方、特許文献2記載の電池システムは、全固体二次電池の温度を制御することにより、出力特性を向上させており、電池が受ける振動による性能低下については記載がない。

【0006】

本発明は、放電容量密度が高く、電気自動車、電車等の車両に実際に搭載され走行して、大小の振動を受け続けても、電圧が低下しにくく、さらには、サイクル特性に優れる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、全固体二次電池の外装材層として用いることにより、放電容量密度が高く、上記のように車両に搭載され振動を受け続けても、電圧が低下しにくく、さらには、サイクル特性に優れる全固体二次電池を実現することができる全固体二次電池用外装材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の製造方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが種々検討した結果、上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 >

正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備し、外装材層で被覆された全固体二次電池であって、上記外装材層の少なくとも一部が、ガス透過係数  $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  未満のゴム被覆層であり、上記ゴム被覆層を構成するゴムの25 における弾性率が、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$  である、全固体二次電池。

20

< 2 >

上記外装材層の厚さが  $1 \sim 100,000 \mu\text{m}$  である、< 1 > に記載の全固体二次電池

< 3 >

側面の少なくとも一部が、上記ゴム被覆層により被覆された、< 1 > 又は < 2 > に記載の全固体二次電池。

< 4 >

上記ゴム被覆層を構成するゴムの25 における引張強さが  $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$  である、< 1 > ~ < 3 > のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

< 5 >

上記正極活物質層、上記固体電解質層及び上記負極活物質層の少なくとも1層（上記正極活物質層、上記固体電解質層及び/又は上記負極活物質層）に含まれる無機固体電解質が、硫化物系無機固体電解質である、< 1 > ~ < 4 > のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

30

< 6 >

ガス透過係数  $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  未満のゴム被覆層を有し、上記ゴム被覆層を構成するゴムの25 における弾性率が、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$  である、全固体二次電池用外装材。

< 7 >

全固体二次電池の製造方法であって、正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを有する積層体とこの積層体の周囲に配置された外装材層との空間を減圧することにより、上記外装材層と上記積層体とを密着させた状態において、上記外装材層端部を接着させ、上記積層体を封止する工程を含む、< 1 > ~ < 5 > のいずれか1つに記載の全固体二次電池の製造方法。

40

【0008】

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

【発明の効果】

【0009】

本発明の全固体二次電池は、放電容量密度が高く、実際の車両に搭載され大小の振動を

50

受け続けても、電圧が低下しにくく、さらには、サイクル特性に優れる。また、本発明の全固体二次電池用外装材は、全固体二次電池の外装材層として用いることにより、放電容量密度が高く、車両に搭載され振動を受け続けても、電圧が低下しにくく、さらには、サイクル特性に優れる全固体二次電池を実現することができる。さらに、本発明の全固体二次電池の製造方法は、上記の優れた性能を有する全固体二次電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【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。

10

【図2】本発明の好ましい実施形態に係る別の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】

<全固体二次電池>

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備し、外装材層で被覆されている。上記外装材層の少なくとも一部は、ガス透過係数  $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  未満のゴム被覆層である。

以下、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を例に挙げて説明する。なお、各図面に示される形態は、本発明の理解を容易にするための模式図であり、各部材のサイズないし相対的な大小関係等は説明の便宜上大小を変えている場合があり、実際の間接をそのまま示すものではない。また、本発明で規定する事項以外はこれらの図面に示された外形、形状に限定されるものでもない。

20

【0012】

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る、略立方体の全固体二次電池（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100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、この順に有する全固体二次電池積層体10の側面全体と、全固体二次電池積層体10に接して設けられた集電端子6の一部とが、外装材層7で被覆されている。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（ $\text{Li}^+$ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）が正極側に戻され、集電端子6を介して作動部位（図示せず）に電子が供給される。

30

【0013】

負極集電体1と負極活物質層2が形成する1つの側面と、その側面の上方の固体電解質層3の1つの側面と、その側面の上方の正極集電体5と正極活物質層4が形成する1つの側面を合わせて全固体二次電池積層体10の「1つの側面」とする。全固体二次電池積層体10はこの側面を4つ有する。すなわち、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、及び正極集電体5からなる積層体の積層方向の一側面が「1つの側面」であり、この積層体は略立方体であるため4つの側面を有している。また、集電端子6の、正極集電体5とは反対側の面（集電端子6を有しない場合、正極集電体5の、固体電解質層3とは反対側の面）を上面と称し、集電端子6の、負極集電体1とは反対側の面（集電端子6を有しない場合、負極集電体1の、固体電解質層3とは反対側の面）を下と称する。

40

【0014】

本発明の全固体二次電池の形状は、本発明の効果を損なわない範囲において、図1に記載の全固体二次電池の形状に限定されるものではない。本発明の全固体二次電池が採り得る形状の具体例として、 $n$ 角柱状（ $n$ は3～20の整数）、略 $n$ 角柱状（ $n$ は3～20の整数）、円盤状等、通常的全固体二次電池の形状が挙げられる。

$n$ 角柱状及び略 $n$ 角柱状の全固体二次電池は、上記側面を $n$ 個有する。

50

## 【0015】

図2は、本発明の好ましい実施形態に係る、円盤状の全固体二次電池（コイン電池）を模式化して示す断面図である。円盤状であること以外は、上記図1の全固体二次電池と同じである。

## 【0016】

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、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 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4、固体電解質層3及び負極活物質層2の少なくとも1層の厚さが、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることがさらに好ましい。

10

## 【0017】

また、外装材層7の厚さは特に制限されないが、下限は、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。上限は、 $100,000 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50,000 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20,000 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5,000 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、ゴム被覆層の厚さは特に制限されないが、下限は、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。上限は、 $100,000 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50,000 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20,000 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5,000 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

20

外装材層7又はゴム被覆層の厚さが上記範囲内にあることにより、振動を受け続けても、電池への衝撃を効果的に抑えることができ、電池としての放電容量密度をより高く保つことができる。なお、「外装材層7の厚さ」又は「ゴム被覆層の厚さ」が、均一でない場合は平均値（算術平均値）を意味する。

外装材層7の少なくとも一部は、ガス透過係数 $40 \text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ 未満のゴム被覆層である。ここで、「外装材層7の少なくとも一部は、ガス透過係数 $40 \text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ 未満のゴム被覆層である」とは、外装材層のいずれかの部分にゴム被覆層を有していることを意味する。ゴム被覆層を有する部分は、特に限定されないが、全固体二次電池積層体10を被覆した場合に、その積層体10の側面（正極活物質層、負極活物質層及び固体電解質層のうち2つの層の積層界面が現れる端面）、上面又は下面のいずれかを被覆する部分が好ましい。外装材層がゴム被覆層を有する態様は、特に限定されないが、外装材層の一部をゴム被覆層で置き換える態様、外装材層を形成する複層のうち少なくとも一層をゴム被覆層とする態様、又はこれらを組み合わせた態様が挙げられる。

30

## 【0018】

全固体二次電池積層体の表面のうち、ゴム被覆層で被覆される部位は特に制限されないが、例えば、以下の形態が挙げられる。

(1) n個の側面を有する全固体二次電池積層体の、上面、下面及びn個の側面がゴム被覆層で被覆された形態

円盤状の全固体二次電池積層体の、上面、下面及び側面がゴム被覆層で被覆された形態

40

上記(1)は、全固体二次電池積層体の表面のすべてがゴム被覆層で被覆された形態である。

(2) n個の側面を有する全固体二次電池積層体及び円盤状の全固体二次電池積層体の、上面及び下面の少なくとも一方がゴム被覆層で被覆された形態

## 【0019】

(3) n個の側面を有する全固体二次電池積層体の、n個の側面のうちの少なくとも1つの側面がゴム被覆層で被覆された形態（被覆される側面の数が多い程好ましい。）

例えば、4つの側面を有する全固体二次電池積層体においては、1つの側面がゴム被覆層で被覆されていることが好ましく、2つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがより好ましく、3つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、4つの側

50

面がゴム被覆層で被覆されていることが特に好ましい。5つの側面を有する全固体二次電池積層体においては、1つの側面がゴム被覆層で被覆されていることが好ましく、2つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがより好ましく、3つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、4つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、5つの側面がゴム被覆層で被覆されていることが特に好ましい。6つの側面を有する全固体二次電池積層体においては、1つの側面がゴム被覆層で被覆されていることが好ましく、2つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがより好ましく、3つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、4つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、5つの側面がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、6つの側面がゴム被覆層で被覆されていることが特に好ましい。後述の(4)

10

円盤状の全固体二次電池積層体において、側面の少なくとも一部が積層方向全体に亘りゴム被覆層で被覆された形態(被覆される側面の面積が大きい程好ましい。)

上記(3)において、n個の側面を有する全固体二次電池積層体および円盤状の全固体二次電池積層体において、側面の全面積のうち、10~100%がゴム被覆層で被覆されていることが好ましく、15~100%がゴム被覆層で被覆されていることがより好ましく、20~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、40~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、60~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、80~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、側面の全面積がゴム被覆層で被覆されていることが特に好ましい。

20

【0020】

(4)n個の側面を有する全固体二次電池積層体において、n個の側面のうちの少なくとも1つの側面において、負極集電体及び正極集電体の側面はゴム被覆層で被覆されず、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層の側面がゴム被覆層で被覆された形態(この形態でゴム被覆層により被覆される側面の数が多い程好ましい。)

円盤状の全固体二次電池積層体において、側面のうちの少なくとも一部において、負極集電体及び正極集電体の側面はゴム被覆層で被覆されず、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層の側面がゴム被覆層で被覆された形態(この形態でゴム被覆層により被覆される側面の面積が大きい程好ましい。)

上記(4)において、n個の側面を有する全固体二次電池積層体および円盤状の全固体二次電池積層体において、負極集電体及び正極集電体の側面を除く側面の全面積のうち、10~100%がゴム被覆層で被覆されていることが好ましく、15~100%がゴム被覆層で被覆されていることがより好ましく、20~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、40~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、60~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、80~100%がゴム被覆層で被覆されていることがさらに好ましく、負極集電体及び正極集電体の側面を除く側面の全面積がゴム被覆層で被覆されていることが特に好ましい。

30

(5)n個の側面を有する全固体二次電池及び円盤状の全固体二次電池において、上面または下面と側面がゴム被覆層で被覆された形態

上記(1)~(5)の形態において、ゴム被覆層が振動を吸収するように用いられることが好ましい。すなわち、例えば、振動が部材を介して伝わる場合、この部材とゴム被覆層が接していることが好ましい。

40

【0021】

上記形態のうち、(1)、(3)及び(4)が特に好ましい。負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4のうち2つの層で形成される積層界面からのガスの侵入を効果的に防止して、ガスの接触による性能低下、すなわち、電圧及びサイクル特性の低下を抑制することができるからである。

積層界面からのガスの侵入抑制の観点からは、本発明の全固体二次電池は、全固体二次電池積層体の側面のうち、少なくとも、負極集電体及び正極集電体の側面を除いた部分のすべてがゴム被覆層で被覆されていることが好ましい。

50

本発明の全固体二次電池において、外装材層は、そのすべてがゴム被覆層であることも好ましい。

【0022】

(外装材層)

上述のように、外装材層7の一部は、ゴム被覆層からなる。以下、ゴム被覆層及びゴム被覆層を構成するゴムについて記載する。

【0023】

本発明に用いられるゴムのガス透過係数は、 $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 未満である。ガス透過係数の下限は特に制限されないが、 $0.1 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以上が実際的である。ガス透過係数は、実施例に記載の測定方法により求められる値である。

10

【0024】

ゴム被覆層は、本発明の効果を損なわない範囲内でゴム以外の成分を含んでもよい。ゴム被覆層中、ゴムの含有量は、20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、100質量%でもよい。

【0025】

本発明に用いられるゴムの25における弾性率は、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 80 \text{ MPa}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 50 \text{ MPa}$ であることがさらに好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$ であることが特に好ましい。本発明に用いられるゴムの弾性率は、実施例に記載の測定方法により求められる値である。

20

【0026】

振動を受け続けても、ゴム被覆層が破損することなく、電池への衝撃を抑えることができるため、本発明に用いられるゴムの25における引張強さが $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 80 \text{ MPa}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 50 \text{ MPa}$ であることが特に好ましい。本発明に用いられるゴムの引張強さは、実施例に記載の測定方法により求められる値である。

【0027】

本発明に用いられるゴムとして、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、ニトリルゴム、ニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロプレンゴム、アルキルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、エチレン・酢酸ビニルゴム、エピクロルヒドリンゴム及び多硫化ゴム等のうち少なくともガス透過係数が、 $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 未満のものを用いることができる。本発明ではブチルゴムを用いることが好ましい。

30

上記ゴムを母材として、各種フィラーなどを用いて複合化することにより、ガス透過係数を $40 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 未満としたものを用いることもできる。

本発明に用いられるゴムは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。

【0028】

外装材層7は、単層でも複層でもよい。また、外装材層7は全固体二次電池積層体10及び集電体6の少なくとも一方に接してもよく、接着層を介して全固体二次電池積層体10及び集電体6の少なくとも一方を被覆してもよい。

40

【0029】

外装材層7のゴム被覆層以外を構成する成分は特に制限されず、例えば、ステンレス鋼などの各種金属類、PETフィルムなどの各種プラスチックシートおよびアルミ蒸着層を有するPETフィルムなどの複合シートが挙げられる。

また、被覆の形態も図1に示した形態に限定されるものではなく、例えば、全固体二次電池積層体と集電端子とをステンレス鋼管と、上記ゴム被覆層を形成するゴムからなるゴム栓とを組み合わせ外装材層とする形態も本発明の全固体二次電池に含まれる。

【0030】

50

本発明の全固体二次電池用外装材は、上記ゴム被覆層を有し、その形状は特に制限されない。形状として例えば、シート、立方体及び直方体等が挙げられる。

【0031】

<全固体二次電池の製造方法>

本発明の全固体二次電池の製造方法は特に制限されない。以下、本発明の全固体二次電池の製造方法の好ましい形態について説明する。

【0032】

- 全固体二次電池積層体10の作製 -

全固体二次電池積層体10は、全固体二次電池積層体として一般的に用いられているものを広く用いることができ、常法により作製することができる。

10

【0033】

- 全固体二次電池積層体10の封止 -

全固体二次電池積層体10を、接着層を有する2つの外層材料(例えば、ゴムシート)により上面側および下面側から挟み込み、この積層体の外部環境圧力を減圧する。減圧した状態でゴムシート端部の接着層同士を接着させることによりゴムシートを接着させ、封止する。

具体的には、例えば、接着層を有するゴムシートの接着剤層を負極側の集電端子6の一部と負極集電体1に接触させる。他方、接着層を有する別のゴムシートを正極側の集電端子6の一部と正極集電体5に接触させる。このようにして、全固体二次電池積層体10を挟み込む。挟み込んだ状態で負極と正極の両側から圧力を加えた状態で、集電体と重ならない側面側から減圧し、接着層同士が重なったゴムシートを接着することにより全固体二次電池積層体10を封止することができる。

20

図1に示す形状以外の形状を有する全固体二次電池も同様にして作製することができる。

【0034】

(全固体二次電池積層体の構成成分)

負極活物質層2は少なくとも無機固体電解質と負極活物質とを含み、バインダーを含んでもよい。固体電解質層3は少なくとも無機固体電解質を含み、バインダーを含んでもよい。正極活物質層4は少なくとも無機固体電解質と正極活物質とを含み、バインダーを含んでもよい。

30

【0035】

(無機固体電解質)

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

40

【0036】

本発明において、無機固体電解質は、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は(i)硫化物系無機固体電解質と(ii)酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができるため、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

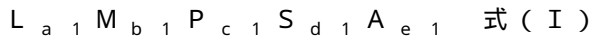
【0037】

50

## (i) 硫化物系無機固体電解質

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

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



10

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はさらに、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はさらに、2.5~10が好ましく、3.0~8.5がより好ましい。e1はさらに、0~5が好ましく、0~3がより好ましい。

## 【0038】

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

20

## 【0039】

硫化物系無機固体電解質は、非結晶(ガラス)であっても結晶化(ガラスセラミックス化)していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、P及びSを含有するLi-P-S系ガラス、又はLi、P及びSを含有するLi-P-S系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)、硫化リン(例えば五硫化二磷(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>))、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム(例えばLiI、LiBr、LiCl)及び上記Mであらわされる元素の硫化物(例えばSiS<sub>2</sub>、SnS、GeS<sub>2</sub>)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。

30

## 【0040】

Li-P-S系ガラス及びLi-P-S系ガラスセラミックスにおける、Li<sub>2</sub>SとP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>との比率は、Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。Li<sub>2</sub>SとP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>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1×10<sup>-4</sup>S/cm以上、より好ましくは1×10<sup>-3</sup>S/cm以上とすることができる。上限は特にないが、1×10<sup>-1</sup>S/cm以下であることが実際的である。

## 【0041】

40

具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。たとえばLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiCl、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>S、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>S-LiCl、Li<sub>2</sub>S-LiI-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-LiI-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-LiBr-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>-LiCl、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SnS、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-ZnS、Li<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-

50

$\text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。このような原料組成物を用いて硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法、溶液法及び熔融急冷法を挙げられる。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

#### 【0042】

##### (ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

10

#### 【0043】

具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$  ( $x_a = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y_a = 0.3 \sim 0.7$ ) (LLT)、 $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_z\text{M}^{b_b}\text{O}_{n_b}$  ( $\text{M}^{b_b}$ はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり $x_b$ は5、 $x_b - 10$ を満たし、 $y_b$ は1、 $y_b - 4$ を満たし、 $z$ は1、 $z - 4$ を満たし、 $m_b$ は0、 $m_b - 2$ を満たし、 $n_b$ は5、 $n_b - 20$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}\text{O}_{n_c}$  ( $\text{M}^{c_c}$ はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり $x_c$ は0、 $x_c - 5$ を満たし、 $y_c$ は0、 $y_c - 1$ を満たし、 $z_c$ は0、 $z_c - 1$ を満たし、 $n_c$ は0、 $n_c - 6$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$  (ただし、 $1 - x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$ )、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$  ( $x_e$ は0以上0.1以下の数を表し、 $\text{M}^{e_e}$ は2価の金属原子を表す。 $\text{D}^{e_e}$ はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$  ( $1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$ )、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$  ( $1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$ )、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$  ( $w$ は $w < 1$ )、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、NASICON (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_{3-y_h}\text{O}_{12}$  (ただし、 $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$ )、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) 等が挙げられる。またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD<sup>1</sup> ( $\text{D}^1$ は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種)等が挙げられる。また、 $\text{LiA}^1\text{ON}$  ( $\text{A}^1$ は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種)等も好ましく用いることができる。

20

30

40

#### 【0044】

無機固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されないが、0.01 μm以上であることが好ましく、0.1 μm以上であることがより好ましい。上限としては、100 μm以下であることが好ましく、50 μm以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水(水に不安定な物質の場合はヘプタン)を用いて20 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 (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:

50

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つの試料を製作しその平均値を採用する。

【0045】

無機固体電解質の負極活物質層2、固体電解質層3又は正極活物質層4中の含有量は、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、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

ただし、負極活物質層2及び正極活物質層4中の無機固体電解質の含有量は、活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

10

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。

【0046】

(活物質)

活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物および含硫黄化合物又は、負極活物質であるチタン酸リチウム、黒鉛、リチウム金属およびリチウムと合金化可能な化合物が好ましい。

【0047】

- 正極活物質 -

20

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、遷移金属酸化物や、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<sup>a</sup>(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<sup>b</sup>(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<sup>a</sup>の量(100mol%)に対して0~30mol%が好ましい。Li/Ma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。

30

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。

【0048】

(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<sub>2</sub>(コバルト酸リチウム[LCO])、LiNiO<sub>2</sub>(ニッケル酸リチウム)LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム[NCA])、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(ニッケルマンガンコバルト酸リチウム[NMC])及びLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(マンガンニッケル酸リチウム)が挙げられる。

40

(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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(LMO)、LiCoMnO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>FeMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、Li<sub>2</sub>CuMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、Li<sub>2</sub>CrMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びLi<sub>2</sub>NiMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>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<sub>4</sub>(リン酸鉄リチウム[LFP])及びLi<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等のピロリン酸鉄類、LiCoPO<sub>4</sub>等のリン酸コバルト類ならびにLi<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(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。

50

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

#### 【0049】

正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は特に限定されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 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、通常の粉碎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、有機溶剤にて洗淨した後使用してもよい。正極活物質粒子の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(商品名、HORIBA社製)を用いて測定することができる。

10

#### 【0050】

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

#### 【0051】

正極活物質の、正極活物質層4中における含有量は、特に限定されず、 $10 \sim 99$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 98$ 質量%がより好ましく、 $50 \sim 97$ 質量%がさらに好ましく、 $55 \sim 95$ 質量%が特に好ましい。

20

#### 【0052】

- 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リチウムの少なくとも1つ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。

30

#### 【0053】

負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック(AB)等のカーボンブラック、黒鉛(天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等)、及びPAN(ポリアクリロニトリル)系の樹脂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、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウイスカーならびに平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

40

#### 【0054】

負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK線を用いたX線回折法で、 $2\theta$ 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。

#### 【0055】

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 $\sim$ 15(V

50

B) 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、なら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、 $Ga_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $GeO$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_2O_4$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_8$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_8$ 、 $Si_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 、 $SnSiO_3$ 、 $GeS$ 、 $SnS$ 、 $SnS_2$ 、 $PbS$ 、 $PbS_2$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2S_5$ 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。

#### 【0056】

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。

10

#### 【0057】

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。

#### 【0058】

負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、 $0.1 \sim 60 \mu m$ が好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル及び旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒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、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

20

#### 【0059】

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。

30

#### 【0060】

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。

#### 【0061】

負極活物質の、負極活物質層2中における含有量は、特に限定されず、 $10 \sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 100$ 質量%がより好ましい。

40

#### 【0062】

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

50

もよい。

さらに、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。

【0063】

（バインダー（D））

負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4はバインダーを含有してもよく、好ましくはポリマー粒子を含有してもよい。

本発明で使用するバインダーは、有機ポリマーであれば特に限定されない。

本発明に用いることができるバインダーは、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。

【0064】

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との共重合体（PVdF-HFP）が挙げられる。

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

アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー類、（メタ）アクリルアミドモノマー類、及びこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体（好ましくは、アクリル酸とアクリル酸メチルとの共重合体）が挙げられる。

また、そのほかのビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、（メタ）アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられる。本願明細書において、コポリマーは、統計コポリマー及び周期コポリマーのいずれでもよく、ブロックコポリマーが好ましい。

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

その中でも含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂及びセルロース誘導体樹脂が好ましく、無機固体電解質との親和性が良好であり、また、樹脂自体の柔軟性が良好なため、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂が特に好ましい。

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。

【0065】

バインダーの形状は特に限定されず、全固体二次電池中において粒子状であっても不定形状であってもよく、粒子状であることが好ましい。

【0066】

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。

【0067】

本発明に用いられるバインダーの水分濃度は、100ppm（質量基準）以下が好ましい。

また、本発明に用いられるバインダーは、固体の状態で使用しても良いし、ポリマー粒子分散液又はポリマー溶液の状態でもよい。

【0068】

本発明に用いられるバインダーの質量平均分子量は5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、30,000以上がさらに好ましい。上限としては、1,000,000以下が実質的であるが、この範囲の質量平均分子量を有するバインダーが架橋された態様も好ましい。

【0069】

- 分子量の測定 -

本発明においてバインダーの分子量については、特に断らない限り、質量平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量を計測する。測定法としては、下記条件の方法により測定した値とする。ただし、バインダー種によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

【0070】

（条件）

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

【0071】

バインダーの負極活物質層2、固体電解質層3又は正極活物質層4中での含有量は、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すると、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、5質量%以下がさらに好ましい。

【0072】

本発明の全固体二次電池を構成する各層は、本発明の効果を損なわない範囲内で、導電助剤、分散剤及びリチウム塩を含んでもよい。

【0073】

- 集電体（金属箔） -

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。

【0074】

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。

【0075】

本発明において、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及び正極集電体5の各層の間には、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。

1つの全固体二次電池積層体10を外装材層で被覆した全固体二次電池について説明したが、本発明の全固体二次電池はこれに限定されず、例えば、複数の全固体二次電池積層体10を外装材層で一体的に被覆したものも包含する。

【0076】

10

20

30

40

50

[ 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。これらの中でも使用時に全固体二次電池に大きな振動がかかる、自動車、電動車両、モーター、時計、カメラ、医療機器、及び携帯電話に用いられることが好ましく、自動車、電動車両、医療機器及び携帯電話に用いられることがより好ましい。

10

【 0 0 7 7 】

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及び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有機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や添加剤として有機化合物を適用することができる。

20

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、LLT及びLLZ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」又は「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。

30

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 】

【 0 0 7 8 】

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、「室温」は25℃を意味する。

40

【 0 0 7 9 】

- 硫化物系無機固体電解質（Li-P-S系ガラス）の合成 -

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

【 0 0 8 0 】

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

50

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

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 66 個投入し、上記硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 510 rpm で 20 時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質 (Li-P-S 系ガラス) 6.20 g を得た。

#### 【0081】

- 正極用組成物 (P-1) の調製 -

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で合成した Li-P-S 系ガラス 3.0 g、分散媒体としてヘプタン 12.3 g を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 300 rpm で 2 時間混合した。その後、活物質として LCO ( $\text{LiCoO}_2$ 、日本化学工業社製) 7.0 g を容器に投入し、同様に、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 100 rpm で 10 分間混合を続け、正極用組成物 (P-1) を調製した。

#### 【0082】

下記表 1 に記載の組成に変えた以外は正極用組成物 (P-1) と同様にして、下記表 1 に記載の正極用組成物を調製した。

#### 【0083】

#### 【表 1】

正極用組成物	無機固体電解質		正極活物質		バインダー		分散媒体	
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)
P-1	Li-P-S	3.0	LCO	7.0	-	-	ヘプタン	12.3
P-2	Li-P-S	2.7	LCO	7.0	UF-20S	0.3	ヘプタン	12.3
P-3	Li-P-S	1.9	LCO	8.0	UF-20S	0.1	ヘプタン	12.3
P-4	LLZ	2.7	LCO	7.0	UF-20S	0.3	ヘプタン	12.3
P-5	LLT	3.5	NMC	6.0	PVdF-HFP	0.5	ヘプタン	12.3
P-6	Li-P-S	2.7	NMC	7.0	UF-20S	0.3	ヘプタン	12.3

#### 【0084】

< 表の注 >

Li-P-S : 上記で合成した Li-P-S 系ガラス

LLZ :  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (豊島製作所製)

LLT :  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (豊島製作所製)

LCO :  $\text{LiCoO}_2$  (日本化学工業製)

NMC :  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (アルドリッチ社製)

PVdF-HFP : (ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (アルケマ社製、商品名「KYNAR FLEX 2500-20」))

UF-20S : 商品名、フローセン UF-20S (住友精化社製、ポリエチレン粉末、平均粒子径 20  $\mu\text{m}$ )

#### 【0085】

- 負極用組成物 (N-1) の調製 -

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で合成した Li-P-S 系ガラス 4.0 g、分散媒体としてヘプタン 12.3 g を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 300 rpm で 2 時間混合した。その後、活物質として CGB20 (商品名

10

20

30

40

50

、日本黒鉛社製) 6.0 g を容器に投入し、同様に、遊星ボールミル P - 7 に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 200 rpm で 15 分間混合を続け負極用組成物 (N - 1) を調製した。

【0086】

下記表 2 に記載の組成に変えた以外は負極用組成物 (N - 1) と同様にして、下記表 2 に記載の負極用組成物を調製した。

【0087】

【表 2】

負極用組成物	無機固体電解質		負極活物質		バインダー		分散媒体	
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)
N-1	Li-P-S	4.0	CGB20	6.0	-	-	ヘフタン	12.3
N-2	Li-P-S	3.7	CGB20	6.0	PVdF-HFP	0.3	ヘフタン	20
N-3	Li-P-S	3.9	CGB20	6.0	UF-20S	0.1	ヘフタン	20
N-4	LLZ	3.7	CGB20	6.0	UF-20S	0.3	ヘフタン	20
N-5	LLT	3.9	CGB20	6.0	PVdF-HFP	0.1	ヘフタン	20
N-6	Li-P-S	3.7	Sn	6.0	UF-20S	0.3	ヘフタン	20

【0088】

< 表の注 >

Li - P - S : 上記で合成した Li - P - S 系ガラス

LLZ :  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (豊島製作所製)

LLT :  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (豊島製作所製)

CGB20 : 商品名、日本黒鉛社製負極活物質 体積平均粒子径 20  $\mu\text{m}$

Sn : アルドリッチ社製 体積平均粒子径 10  $\mu\text{m}$

PVdF - HFP : (ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (アルケマ社製、商品名「KYNAR FLEX 2500 - 20」))

UF - 20S : 商品名、フローセン UF - 20S (住友精化社製、ポリエチレン粉末、平均粒子径 20  $\mu\text{m}$ )

【0089】

- 固体電解質組成物 (E - 1) の調製 -

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で合成した Li - P - S 系ガラス 10.0 g、分散媒体としてヘフタン 15.0 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 に容器をセットし、温度 25 °C、回転数 300 rpm で 2 時間攪拌を続け、固体電解質組成物 (E - 1) を調製した。

無機固体電解質、バインダー及び分散媒体を下記表 3 に記載の構成に変えた以外は固体電解質組成物 (E - 1) と同様にして、下記表 3 に記載の固体電解質組成物を調製した。

【0090】

【表 3】

固体電解質組成物	無機固体電解質		バインダー		分散媒体	
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)
E-1	Li-P-S	10.0	-	-	ヘフタン	15.0
E-2	Li-P-S	9.7	PVdF-HFP	0.3	ヘフタン	15.0
E-3	Li-P-S	9.9	UF-20S	0.1	ヘフタン	15.0
E-4	LLZ	9.7	PVdF-HFP	0.3	ヘフタン	15.0
E-5	LLT	9.7	UF-20S	0.3	ヘフタン	15.0

【0091】

< 表の注 >

Li - P - S : 上記で合成した Li - P - S 系ガラス

LLZ :  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (豊島製作所製)

LLT :  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (豊島製作所製)

PVdF - HFP : (ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (アルケマ社製、商品名「KYNAR FLEX 2500 - 20」))

UF - 20S : 商品名、フローセンUF - 20S (住友精化社製、ポリエチレン粉末、平均粒子径  $20\ \mu\text{m}$ )

【0092】

- 全固体二次電池用負極シートの作製 -

上記で調製した負極用組成物 (N - 1) を、厚み  $20\ \mu\text{m}$  の銅箔上に、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、 $80^\circ\text{C}$  で1時間加熱後、さらに  $110^\circ\text{C}$  で1時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱 ( $120^\circ\text{C}$ ) しながら加圧 ( $20\ \text{MPa}$ 、1分間)、負極活物質層 / 銅箔の積層構造を有する全固体二次電池用負極シートを作製した。

10

【0093】

上記で作製した負極活物質層上に、上記で調製した固体電解質組成物 (E - 1) を、アプリケーションにより塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で1時間加熱後、さらに  $110^\circ\text{C}$  で6時間乾燥させた。負極活物質層上に固体電解質層を形成したシートをヒートプレス機を用いて、加熱 ( $120^\circ\text{C}$ ) しながら加圧 ( $30\ \text{MPa}$ 、1分間) し、固体電解質層 / 負極活物質層 / 銅箔の積層構造を有する全固体二次電池用負極シートを作製した。

20

【0094】

- 全固体二次電池用正極シートの作製 -

上記で調製した正極用組成物 (P - 1) を、厚み  $20\ \mu\text{m}$  のアルミ箔上に、アプリケーションにより塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で1時間加熱後、さらに  $110^\circ\text{C}$  で1時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱 ( $120^\circ\text{C}$ ) しながら加圧 ( $20\ \text{MPa}$ 、1分間) し、正極活物質層 / アルミ箔の積層構造を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

【0095】

- 全固体二次電池用積層体 (L - 1) の作製 -

上記で作製した負極活物質層上に固体電解質層を有する全固体二次電池用負極シートを一辺  $22\ \text{mm}$  角の正形状に切り出した。他方、上記で作製した全固体二次電池用正極シートを一辺  $20\ \text{mm}$  角の正形状に切り出した。全固体二次電池用正極シートの正極活物質層と固体電解質層が向かい合うように配置した後に、ヒートプレス機を用いて、加熱 ( $120^\circ\text{C}$ ) しながら加圧 ( $40\ \text{MPa}$ 、1分間) し、アルミ箔 / 正極活物質層 / 固体電解質層 / 負極活物質層 / 銅箔の積層構造を有する全固体二次電池用積層体 (L - 1) を作製した。

30

【0096】

下記表4に記載の層構成に変えたこと以外は、全固体二次電池用積層体 (L - 1) と同様にして、下記表4に記載の全固体二次電池用積層体を作製した。

【0097】

【表 4】

積層体	正極			固体電解質層		負極		
	種類	目付量 (mg/cm <sup>2</sup> )	層厚(μm)	種類	層厚(μm)	種類	目付量 (mg/cm <sup>2</sup> )	層厚(μm)
L-1	P-1	13	40	E-1	25	N-1	8	39
L-2	P-2	15	41	E-2	28	N-2	9	40
L-3	P-3	13	39	E-2	25	N-2	9	40
L-4	P-4	15	41	E-4	100	N-4	9	40
L-5	P-5	13	35	E-5	100	N-5	8	35
L-6	P-6	13	40	E-3	30	N-3	8	38
L-7	P-3	26	60	E-3	25	N-6	8	35

10

## 【0098】

- 試験 No. 101 の全固体二次電池の製造 -

上記で作製した全固体二次電池用積層体(L-1)の銅箔及びアルミ箔の組成物未塗布部(電極活物質層が形成されていない面)に接する厚み100μm、幅5mm、長さ20mmの、正極用集電端子及び負極用集電端子を配置した。正極用集電端子はアルミ製、負極用集電端子はニッケル製を用いた。外装材層として、片面にポリエチレン製熱融着層を有する厚み1mm、一辺が30mm角の正方形のブチルゴムシート2枚を用いて、全固体二次電池用積層体L-1を挟んだ状態で、積層体L-1を加圧(20MPa)しながら、周辺環境圧力を減圧し、ブチルゴムシートの余剰分のポリエチレン製熱融着層同士を接着させることにより、4つの側面を封止した。このようにして、図1に示す構成を有する、試験 No. 101 の全固体二次電池を得た。試験 No. 101 の全固体二次電池の集電端子は外装材層の熱融着層を介して、密封を保ち、電池との導通が確保できる。

20

## 【0099】

試験 No. 101 の全固体二次電池と同様にして、下記表5に記載の試験 No. 102 ~ 118 及び c01 ~ c04 の全固体二次電池を製造した。

## 【0100】

## 【 表 5 】

試験No.	積層体 種類	外装材層						製造条件	
		種類	厚み ( $\mu\text{m}$ )	ガス透過率 ( $\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}^2/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ )	弾性率 (MPa)	引張強さ (MPa)	加圧	減圧	
101	L-1	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
102	L-2	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
103	L-3	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
104	L-4	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
105	L-5	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
106	L-6	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
107	L-7	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
108	L-2	ブチルゴムシート	100	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
109	L-2	ブチルゴムシート	20	2.2	0.8	8.1	20MPa	有	
110	L-2	クロロブレンゴムシート	3,500	7.7	1.7	8.4	20MPa	有	
111	L-2	フッ素ゴムシート	3,000	6.9	2.1	12.8	20MPa	有	
112	L-2	ニトリルゴムシート	800	1.6	1.2	7	20MPa	有	
113	L-2	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	無し	有	
114	L-2	ブチルゴムシート	1,000	2.2	0.8	8.1	20MPa	無し	
115	L-2	塩素化ブチルゴムシート	1,000	2.3	1.0	8.5	20MPa	無し	
116	L-7	ブレンドゴムシートA	15,000	35	0.4	5.2	20MPa	有	
117	L-7	上面ブチルゴムシート /下面アルミラミネートシート/ 側面ブチルゴムシート	1,000/100/1,000	2.2/0.5/2.2	0.8/2,800/0.8	8.1/50/8.1	20MPa	有	
118	L-7	上面ブチルゴムシート /下面アルミラミネートシート/ 側面アルミラミネートシート	1,000/100/100	2.2/0.5/0.5	0.8/2,800/2,800	8.1/50/50	20MPa	有	
c01	L-1	アルミラミネートシート	100	0.5	2,800	50	無し	有	
c02	L-1	シリコーンゴムシート	20,000	1,700	0.6	5.9	無し	有	
c03	L-1	SBRシート	1,000	41.5	0.3	3	無し	有	
c04	L-1	エポキシ樹脂	1,000	3.5	2,400	30	無し	無し	

10

20

30

40

## 【 0 1 0 1 】

&lt; 表の注 &gt;

ブレンドゴムシートA：SBRシートにニトリルゴムを20質量%ブレンドしたもの。  
 アルミラミネートシート：アルミニウムシートとポリエチレンテレフタレートシートとの  
 ラミネートフィルム（アルミラミネートシートの厚さ：アルミニウムシートとポリエチレン  
 テレフタレートシートの厚さ = 30 : 70）、ポリエチレン製熱融着層をアルミニウム

50

シート上に有する。またそれぞれシート界面には、接着剤層を有する。

SBR：スチレン・ブタジエンゴム

【0102】

<ガス透過係数>

ガス透過係数の測定はJIS K 6275-1(2009)に準拠して測定した。ガス透過係数の単位： $\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm})$ は、測定するシートが $20 \mu\text{m}$ 厚みの場合に、シート面積 $1 \text{m}^2$ 、気圧 $1 \text{atm}$ 下で、24時間あたりに透過する気体の量を示す。窒素ガスを測定対象として、25 で測定を行った。

【0103】

<弾性率>

JIS K 6251-1993に準拠した条件で測定した。すなわち、ダンベル状試験片のうち、3号形試験片を用いて、該試験片を引張試験機にセットし、25 の環境温度下で引張速度 $500 \text{mm} / \text{分}$ で試験し、引張応力と引張歪み、及び試験片の断面積から算出した。

【0104】

<引張強さ>

JIS K 6251-1993に準拠した条件で測定した。すなわち、ダンベル状試験片のうち、3号形試験片を用いて、該試験片を引張試験機にセットし、25 の環境温度下で引張速度 $500 \text{mm} / \text{分}$ で試験し、試験片の切断に至るまでの最大引張力を読み取り、引張強さとした。

【0105】

- 放電容量密度の測定 -

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」(商品名)により測定した。全固体二次電池を電池電圧が $4.2 \text{V}$ になるまで電流値 $0.2 \text{mA}$ で充電した後、電池電圧が $3.0 \text{V}$ になるまで電流値 $0.2 \text{mA}$ で放電した。この充放電を1サイクルとした。このサイクルを繰り返し、3サイクル目の放電容量を全固体二次電池の放電容量とした。この放電容量を、外装材層を含む電池の質量で割った値を放電容量密度とした。なお、放電容量密度 $5 \text{Wh} / \text{kg}$ 以上が本試験の合格レベルである。

【0106】

- 振動試験後の電圧 -

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」(商品名)により測定した。全固体二次電池を電池電圧が $4.2 \text{V}$ になるまで電流値 $0.2 \text{mA}$ で充電した。充電後の全固体二次電池を電極積層面と平行になるように振動試験機にセットし、自動車部品振動試験方法であるJIS-D-1601に準拠した条件で、振動試験を実施した。すなわち、5.3 振動耐久試験において、段階30、振動数 $33 \text{Hz}$ 、振動加速度 $30 \text{m} / \text{s}^2$ の条件で振動試験を実施した後、全固体二次電池の電圧を測定し、下記評価基準により振動試験後の電圧を評価した。なお、評価C以上が本試験の合格レベルである。

【0107】

(評価基準)

A： $4.0 \text{V}$ 以上

B： $3.9 \text{V}$ 以上 $4.0 \text{V}$ 未満

C： $3.8 \text{V}$ 以上 $3.9 \text{V}$ 未満

D： $3.7 \text{V}$ 以上 $3.8 \text{V}$ 未満

E： $3.7 \text{V}$ 未満

【0108】

- 振動試験後のサイクル特性の評価 -

上記で実施した振動試験後の全固体二次電池のサイクル特性を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000」(商品名)により測定した。電池電圧が $4.2$

10

20

30

40

50

Vになるまで電流値0.2mAで充電した後、電池電圧が3.0Vになるまで電流値0.2mAで放電した。この充放電を1サイクルとした。3サイクル目の放電容量の80%未満の放電容量となるまでこのサイクルを繰り返した。3サイクル目の放電容量の80%以上の放電容量を維持したサイクル数から、下記評価基準に従ってサイクル特性を評価した。なお、サイクル特性C以上が本試験の合格レベルである。

## 【0109】

(評価基準)

A：50回以上

B：40回以上50回未満

C：30回以上40回未満

D：10回以上30回未満

E：10回未満

## 【0110】

## 【表6】

試験No.	放電容量密度(Wh/kg)	振動試験後の電圧	振動試験後のサイクル特性
101	15.3	A	B
102	19.5	A	A
103	19.5	A	A
104	8.3	C	C
105	8.8	C	C
106	16.2	A	A
107	36.3	A	A
108	73.8	A	B
109	101.2	B	C
110	9.3	A	B
111	9.8	A	B
112	26.1	A	A
113	16.8	A	A
114	16.5	A	B
115	17.5	A	A
116	7.5	A	C
117	55.5	B	A
118	55.0	C	B
c01	68.1	E	E
c02	1.1	D	E
c03	3.2	D	D
c04	17.7	E	E

## 【0111】

表6から明らかなように、本発明に規定する外装材層を有さない試験No. c01～c04の全固体二次電池は、振動試験後の電池電圧の低下とサイクル特性がいずれも不合格であった。なお、試験No. c03は、ガス透過係数が高く、電池の外部環境の水蒸気を含む気体が電池内部に侵入したことにより、電池材料が劣化したため、放電容量密度が不合格であったと考えられる。

これに対して、No. 101～118の本発明の全固体二次電池は、振動試験後の電池電圧の低下とサイクル特性がいずれも合格であった。

また、試験No. 102と104との比較から、硫化物系無機固体電解質を用いた本発明の全固体二次電池は、ガスとの接触、とりわけ活物質と硫化物系無機固体電解質との界面から侵入するガスとの接触を防止でき、さらに、実走行を想定した振動試験後の電池電

10

20

30

40

50

圧の低下とサイクル特性の低下を、酸化物系無機固体電解質を用いた本発明の全固体二次電池と同程度に抑制できたことがわかる。

【0112】

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。

【0113】

本願は、2017年9月13日に日本国で特許出願された特願2017-175610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。

10

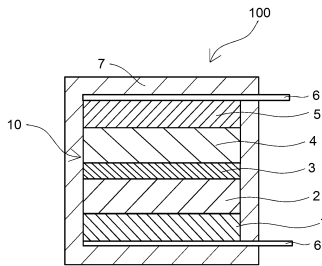
【符号の説明】

【0114】

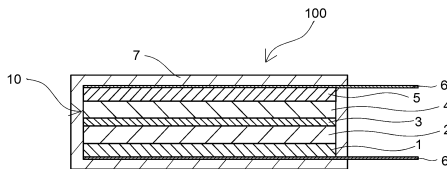
- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 集電端子
- 7 外装材層
- 10 全固体二次電池積層体
- 100 全固体二次電池

20

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 望月 宏顕  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 牧野 雅臣  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 三村 智則  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2006-351326(JP,A)  
特開2004-199994(JP,A)  
特開2015-220099(JP,A)  
特開2015-220106(JP,A)  
特開2008-192377(JP,A)  
特開2000-173564(JP,A)  
特開昭64-060953(JP,A)  
特開2015-103370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0585  
H01M 2/02  
H01M 4/62  
H01M 10/0562