

(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
2014年7月31日(31.07.2014)



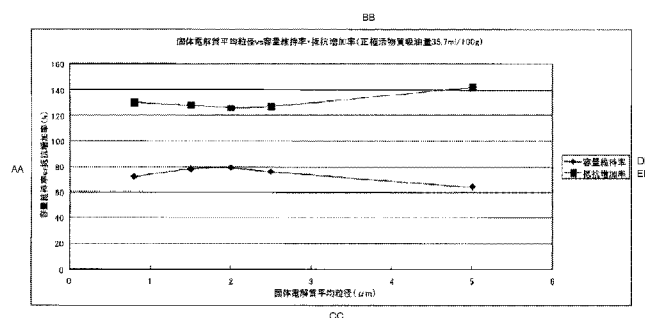
(10) 国際公開番号
WO 2014/115604 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050470
- (22) 国際出願日: 2014年1月14日(14.01.2014)
- (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 2013-011905 2013年1月25日(25.01.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 井上 俊彦 (INOUE, Toshihiko); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL, AND WHOLE SOLID SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、全固体二次電池

【図3】



AA Capacity retention or resistance increase rate (%)
BB Average particle diameter vs. capacity retention · resistance increase rate of solid electrolyte (oil absorbency of positive electrode active material 35.7 ml/100 g)
CC Average particle diameter of solid electrolyte (μm)
DD Capacity retention
EE Resistance increase rate

(57) Abstract: Provided is a positive electrode for a secondary cell having high capacity retention, a method for manufacturing the positive electrode for a secondary cell, and a whole solid secondary cell provided with the positive electrode. The aforementioned problem is resolved by providing a positive electrode for a secondary cell, characterized in that having a positive electrode active material layer that includes at least a positive electrode active material and a solid electrolyte, wherein the positive electrode for a secondary cell is characterized in that the oil absorbency of the positive electrode active material is 35 to 50 mL per 100 g, the average particle diameter of the solid electrolyte is 1.5 to 2.5 μm, and the positive electrode active material layer is obtained by mixing the positive electrode active material and the solid electrolyte without a solvent and pressure-molding the mixture.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/115604 A1

容量維持率の高い二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、当該正極を備える全固体二次電池を提供する。正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する二次電池用正極であって、前記正極活物質の吸油量が100g当たり35～50mlであり、前記固体電解質の平均粒径が1.5～2.5 μm であり、前記正極活物質層が、前記正極活物質と前記固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型してなることを特徴とする、二次電池用正極を提供することにより、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、全固体二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、当該正極を備える全固体二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換し放電を行うことができる他に、放電時と逆方向に電流を流すことにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積（充電）することが可能な電池である。

近年、車両搭載用電源、或いは、ノート型のパーソナルコンピューターや、携帯電話機等の携帯機器の電源として、リチウム二次電池等の二次電池が幅広く用いられている。特に可燃性の有機溶媒を溶媒とする電解液ではなく固体電解質を用いる全固体二次電池は、漏液する恐れがなく、安全性に優れた電池として注目されている。

[0003] 二次電池は、一般的に、正極活物質を含む正極活物質層を有する正極と、負極活物質を含む負極活物質層を有する負極と、これら電極の間に介在する電解質層とを有する。

二次電池の性能向上のために、二次電池に用いられる正極活物質や電解質について様々な研究がされている（例えば、特許文献１～３）。

例えば、特許文献１では、二次電池用正極の製造方法として、正極活物質と導電材と結着剤とを溶媒下で混合してスラリー化し、当該スラリーを集電体上に塗布した後、乾燥し、加圧して正極を製造する方法が用いられている。そして、正極活物質をスラリー化するのを前提として、正極活物質の塗布性の指標として吸油量を規定し、N-メチルピロリドン（NMP）に対する吸油量が100g当たり30ml以上50ml以下である正極活物質を正極に用いた二次電池は、高い電池特性を有することが記載されている。

[0004] 電解質層に電解液を用いた二次電池の場合には、正極活物質層において正極活物質粒子間の空隙に電解液が浸透するため、正極活物質と電解質との界面面積が増大し、効率的にイオンを伝導させることができる。

一方、全固体二次電池の場合は、電解質層が固体電解質からなる固体電解質層であるため、固体電解質の粒子は正極活物質層における正極活物質粒子間の空隙に浸透しにくい。そのため、全固体二次電池は、電解質層に電解液を用いた二次電池と比較して正極活物質と固体電解質との界面面積が小さく、イオン伝導性が低いという問題がある。

それゆえ、全固体二次電池の正極活物質層は、通常、正極活物質粒子と固体電解質粒子とを含む混合物を用いて形成することにより、正極活物質粒子と固体電解質粒子との間の界面面積を確保し、イオン伝導性を高めている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2010/064504号

特許文献2：特開2009-211950号公報

特許文献3：特開2009-238636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 二次電池の正極活物質層に用いられる正極活物質は、充放電の際にイオンを吸蔵放出するため、膨張収縮することが知られているが、正極活物質粒子間に空隙が存在する場合、この空隙により、正極活物質の膨張収縮が吸収されると考えられる。

一方で、全固体二次電池の正極活物質層では、正極活物質と固体電解質との間の高イオン伝導性を得る観点から、正極活物質粒子と固体電解質粒子との接触性（密着性）が高いことが望ましい。そのため、全固体二次電池の正極を製造する際には、正極活物質粒子と固体電解質粒子との接触性を高めるべく、正極活物質粒子と固体電解質粒子を含む混合物に対して高い成型圧力

を付加し、正極活物質粒子と固体電解質粒子との間の隙間をできるだけ少なくすることが要求される。しかしながら、その結果、正極活物質粒子間の空隙が減少するため、充放電に伴う正極活物質の膨張収縮が吸収されにくくなり、正極活物質の割れ、正極活物質層の割れ、正極活物質粒子と固体電解質粒子との接触性の低下等が生じ、二次電池の容量維持率が低下してしまう。

[0007] また、正極活物質及び固体電解質を含む正極活物質層の製造において、特許文献1のように、スラリーを塗布、乾燥する方法を用いると、容量維持率が低下するという問題がある。また、スラリーの乾燥プロセスは、量産時に大掛かりな装置が必要となり、製造コストがかかるという問題がある。

[0008] 本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、容量維持率の高い二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、当該正極を備える全固体二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の二次電池用正極は、正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する二次電池用正極であって、

前記正極活物質の吸油量が100g当たり35～50mlであり、

前記固体電解質の平均粒径が1.5～2.5 μ mであり、

前記正極活物質層が、前記正極活物質と前記固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型してなることを特徴とする。

本発明では、上記特定の吸油量を有する正極活物質と上記特定の平均粒径を有する固体電解質とを組み合わせ、且つ、これらが無溶媒下で混合、加圧成型することによって、二次電池の容量維持率を高くすることができる。これは、正極活物質と固体電解質との接触性を確保しつつ、充放電時の正極活物質の膨張収縮に伴う正極活物質の割れ、正極活物質層の割れ等の発生を抑制することができるためである。

[0010] 本発明の二次電池用正極において前記正極活物質は、層状の結晶構造を有することが好ましい。

[0011] 本発明の二次電池用正極において前記固体電解質は、硫化物系固体電解質

であることが好ましい。硫化物系固体電解質は軟らかいため、変形しやすく、イオン伝導経路を形成しやすいからである。

[0012] 本発明の全固体二次電池は、前記二次電池用正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に介在する固体電解質層と、を備えることを特徴とするものである。本発明の全固体二次電池は、本発明の二次電池用正極を備えているため、容量維持率が優れている。

[0013] 本発明の二次電池用正極の製造方法は、少なくとも、吸油量が100g当たり35～50mlである正極活物質、及び、平均粒径が1.5～2.5 μ mである固体電解質を、無溶媒下で混合した混合物を準備する工程と、前記混合物を、加圧成型する工程と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、充放電時の正極活物質の膨張収縮に伴う正極活物質の割れ、正極活物質層の割れ等の発生を抑制することができるため、二次電池の容量維持率を高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]NMPのスラリーとヘプタンのスラリーの経時粘度の相対値を示した図である。

[図2]二次電池用正極を有する全固体二次電池の一例を示す断面模式図である。

[図3]固体電解質の平均粒径と電池の容量維持率及び抵抗増加率との関係を示す図である。

[図4]平均粒径1.5 μ mの固体電解質を用いた際の、正極活物質の吸油量と全固体二次電池の容量維持率及び抵抗増加率との関係を示す図である。

[図5]平均粒径2.0 μ mの固体電解質を用いた際の、正極活物質の吸油量と全固体二次電池の容量維持率及び抵抗増加率との関係を示す図である。

[図6]平均粒径2.5 μ mの固体電解質を用いた際の、正極活物質の吸油量と全固体二次電池の容量維持率及び抵抗増加率との関係を示す図である。

[図7]全固体二次電池の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す図であ

る。

[図8]全固体二次電池の充放電サイクル数と抵抗増加率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、及び、当該二次電池用正極を備える全固体二次電池について詳しく説明する。

[0017] 1. 二次電池用正極

本発明の二次電池用正極は、正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する二次電池用正極であって、

前記正極活物質の吸油量が100g当たり35～50mlであり、

前記固体電解質の平均粒径が1.5～2.5 μ mであり、

前記正極活物質層が、前記正極活物質と前記固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型してなることを特徴とするものである。

[0018] 本発明者は、正極活物質と固体電解質との接触性を確保しつつ、充放電時の正極活物質の膨張収縮に伴う正極活物質の割れ、正極活物質層の割れ等の発生を抑制し、優れた容量維持率を示す二次電池を得るべく、鋭意検討した。

[0019] まず、本発明者は、特許文献1のように、正極活物質と固体電解質とを溶媒下で混合してスラリー化し、当該スラリーを基板上に塗布、乾燥して、正極活物質層を形成する方法について検討した。

このようなスラリー塗布を用いた方法では、二次電池の容量維持率が低下する場合がある。その理由は次のように考えられる。すなわち、スラリー溶媒としてNMPや水を用いると、硫化物固体電解質等の固体電解質と反応してしまうため、スラリーの溶媒として使用できない。そこで、溶媒として酪酸ブチルやヘプタン等を使用すると、スラリーの経時粘度安定性が乏しく、例えば、図1に示すように、NMP系では数日～1週間に対して、数分～10分程度となる。なお、図1は、溶媒としてNMPを用いた場合及びヘプタンを用いた場合のE型粘度計によるスラリーの経時粘度の相対値を示したも

のである。経時粘度安定性に乏しいスラリーを用いると、塗膜の表面平滑性が大きく低下する。その結果、正極活物質層表面と固体電解質層表面との距離が不均一となり、これに伴い、正極活物質層における反応が不均一となるため、容量維持率が低下すると考えられる。塗膜の平滑性が低いことは、初期の微短絡の原因にもなる。

[0020] また、本発明者は、吸油量が100g当たり35～50mlの正極活物質と、平均粒径が1.5～2.5 μ mの固体電解質とを組み合わせることで、容量維持率を向上できることを見出した。これは、正極活物質と固体電解質との接触性が確保されると共に、正極活物質の割れや正極活物質層の割れ等が生じ難くなるからと考えられる。

すなわち、上記正極活物質は、吸油量が100g当たり35ml以上であるため、正極活物質粒子（一次粒子）内及び／又は正極活物質粒子（一次粒子）間に適度な空隙が存在する。この空隙によって、充放電時の正極活物質の膨張収縮が抑制されたり、発生した膨張収縮が吸収されと考えられる。また、上記正極活物質は、吸油量が100g当たり50ml以下であるため、正極活物質そのものの強度も確保されている。従って、充放電を繰り返しても正極活物質の割れや正極活物質層の割れ等が発生するのを抑制できると推測される。正極活物質の割れは、充放電時のイオンの吸蔵・放出機能の低下を招き、正極活物質層の割れは、正極活物質層におけるイオン伝導性、電子伝導性等の低下を招く。しかも、上記正極活物質は機械的強度が確保されているため、加圧成型時の正極活物質及び正極活物質層の割れも発生しにくい。

また、上記固体電解質は、平均粒径が1.5 μ m以上であるため、充放電時に正極活物質が膨張収縮しても正極活物質層内において変位しにくく、充放電に伴う正極活物質の膨張収縮に固体電解質が追従し易い。また、上記固体電解質は、平均粒径が2.5 μ m以下であるため、正極活物質との界面面積を確保することができる。従って、充放電を繰り返しても、正極活物質層における正極活物質と固体電解質との界面面積が確保されると推測される。

[0021] 本発明者は、上記知見に基づき、本発明を完成させるに至った。すなわち、適切な吸油量を有する正極活物質と適切な平均粒径を有する固体電解質とを組み合わせ、且つ、これら正極活物質と固体電解質を無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型することにより、二次電池の容量維持率を高くすることができる二次電池用正極を得ることに成功した。

さらに、本発明者によって、上記のようにして得られた二次電池用正極を用いることにより二次電池の抵抗増加率も抑制できることが確認された。これは、本発明の二次電池用正極において、上記したような、正極活物質及び正極活物質層の割れ、正極活物質層における固体電解質の変位等が抑制されているためと考えられる。すなわち、本発明によれば、高い容量維持率と共に低い抵抗増加率を有する二次電池用正極を提供することも可能である。

本発明の正極は、上記特定の正極活物質及び上記特定の固体電解質を無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型して正極活物質層が形成されているため、正極活物質層製造工程において、スラリー化に適切な溶媒を選択する必要がない。また、溶媒を用いないため、二次電池の容量維持率を高くすることができると共に、乾燥工程が不要であり、製造コストを下げることができる。

[0022] 本発明において、正極活物質の吸油量とは、正極活物質 100 g 当りに吸液される亜麻仁油の体積 (ml) を示し、正極活物質粒子内の細孔、及び／又は、正極活物質粒子間の空隙の大きさ、形態等を間接的に表した指標として用いている。

吸油量の測定は、JIS K 6217 規格に準拠して行うことができる。具体的には、株式会社あさひ総研製の吸収量測定器 S-410 型により亜麻仁油を用いて測定することができる。より具体的には、所定量の乾燥した正極活物質を混練しながら、亜麻仁油を滴下し、粘度特性の変化をトルク検出器によって測定する。最大トルクの 70% のトルクとなる点での亜麻仁油量を正極活物質投入量で除算することで、正極活物質の 100 g 当たりの吸油量を算出することができる。

[0023] また、本発明における粒子の平均粒径は、常法により算出される。粒子の平均粒径の算出方法の例は以下の通りである。まず、400,000倍又は1,000,000倍の透過型電子顕微鏡（TEM）画像において、ある1つの粒子について、当該粒子を球状と見なした際の粒径を算出する。このようなTEM観察による平均粒径の算出を、同じ種類の200～300個の粒子について行い、これらの粒子の平均を平均粒径とする。

[0024] また、本発明において「正極活物質と固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型する」とは、正極活物質と固体電解質の混合及び該混合物の加圧成型時に、溶媒を実質的に使用しないことを意味する。すなわち、正極活物質や固体電解質等を、溶媒を用いてスラリー化し、該スラリーを塗布、乾燥（溶媒を揮発）して正極活物質層を成型する、いわゆる湿式プロセスとは異なるものであり、粉体材料を加圧して成型する、いわゆる圧粉成型である。ここで、「溶媒を実質的に使用しない」とは、正極活物質と固体電解質との混合時及び該混合物の加圧成型時に、溶媒を全く使用しないことが理想であるが、例えば、固体電解質や正極活物質の合成時に使用された溶媒が極微量残存し、上記混合物に含まれることを排除するものではない。

[0025] 本発明の正極は、二次電池を構成する正極として利用することができ、二次電池の種類、用途等に限定はない。本発明の正極は、電解液を用いなくても正極活物質層における正極活物質と固体電解質との界面面積が確保されていることから、固体電解質層を有する全固体二次電池に好適に用いることができる。

[0026] 以下、本発明の二次電池用正極の構成について詳しく説明する。

本発明の二次電池用正極は、正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する。本発明の二次電池用正極は、正極活物質層に加えて、正極集電体、及び当該正極集電体に接続された正極リードを備えていてもよい。

[0027] 正極活物質は、100g当たり35～50mlの吸油量を有するものであれば特に限定されない。

正極活物質の吸油量を上記範囲に制御する方法は、特に限定されないが、例えば、正極活物質合成時の条件（例えば、一次粒子共沈時のpH、二次粒子焼成時の焼成条件等）や、正極活物質粉碎時の条件等を調整することにより制御することができる。

正極活物質の結晶構造は、特に限定されず、層状構造、オリビン構造、スピネル構造等が挙げられ、層状構造を有するものが好ましい。

[0028] 正極活物質は、伝導イオン種（例えば、リチウムイオン等）に応じて、適宜選択すればよく、例えば、リチウム二次電池の正極活物質としては、具体的には、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-y-x}\text{Mn}_y\text{O}_2$)、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、 LiMn_2O_4 、鉄オリビン (LiFePO_4)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、コバルトオリビン (LiCoPO_4)、ニッケルオリビン (LiNiPO_4)、マンガンオリビン (LiMnPO_4)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) [LVPと称することがある。] 等のリチウム遷移金属化合物、銅シュブレル ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$)、硫化鉄 (FeS)、硫化コバルト (CoS)、硫化ニッケル (NiS) 等のカルコゲン化合物などが挙げられる。

層状構造を有する正極活物質としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、等が挙げられる。

オリビン構造を有する正極活物質としては、鉄オリビン (LiFePO_4)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、コバルトオリビン (LiCoPO_4)、ニッケルオリビン (LiNiPO_4)、マンガンオリビン (LiMnPO_4) 等が挙げられる。

スピネル構造を有する正極活物質としては、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、 LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、等が挙げ

られる。

[0029] 正極活物質の平均粒径としては、例えば $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

正極活物質の平均粒径が過小だと、比表面積増加に伴い、電子伝導、イオン伝導に必要な導電材と固体電解質が過剰に必要となり、エネルギー密度が低下する。一方、正極活物質の平均粒径が過大だと、粒子間にイオン伝導を維持するために必要な固体電解質を充填することが困難になる。

なお、正極活物質の平均粒径は、上記TEM観察を用いた方法により求めることができる。

本発明において、正極活物質は粒子状であることが好ましい。正極活物質層において、固体電解質粒子間に空隙を形成することができ、正極活物質が膨張収縮した際の機械的な変位を空隙により吸収することができるからである。

[0030] 正極活物質層における正極活物質の含有割合は、特に限定されないが、電池容量の観点からは、より多いことが好ましい。例えば、正極活物質層の総質量を100質量%としたとき、好ましくは60～75質量%である。

[0031] 固体電解質は、平均粒径が $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲であれば特に限定されない。

固体電解質の平均粒径は、上記TEM観察を用いた方法により求めることができる。

本発明においては、固体電解質が、粒子状であることが好ましい。正極活物質層において、固体電解質粒子間に空隙を形成することができ、正極活物質が膨張収縮した際の機械的な変位を空隙により吸収することができるからである。

[0032] 固体電解質は、伝導イオン種（例えば、リチウムイオン等）に応じて適宜選択すればよく、例えば、酸化物系固体電解質や硫化物系固体電解質等が挙げられ、硫化物系固体電解質であることが好ましい。硫化物系固体電解質は軟らかいため、変形しやすく、イオン伝導経路を形成しやすいからである。

[0033] 硫化物系固体電解質としては、硫黄（S）を含有し、かつ、イオン伝導性および絶縁性を有するものであれば特に限定されず、例えば、以下に示す各材料及び各元素の組成比が異なる類似の材料が挙げられる。すなわち、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （ $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=50:50\sim100:0$ （モル比））、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ $\text{Z}=\text{Ge}$ 、 Zn 、 Ga ）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.76}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ $\text{M}=\text{P}$ 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In ）等が挙げられる。

[0034] 酸化物系固体電解質としては、例えば、NASICON型酸化物、ペロブスカイト型酸化物、LISICON型酸化物、ガーネット型酸化物等が挙げられる。以下、全固体リチウム二次電池に使用可能な酸化物系固体電解質の具体例を挙げる。

[0035] NASICON型酸化物としては、例えば、以下に示す各材料及び各元素の組成比が異なる類似の材料が挙げられる。すなわち、 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{P}_d\text{O}_e$ （ X は B 、 Al 、 Ga 、 In 、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Sb 及び Se よりなる群から選択される少なくとも1種であり、 Y は Ti 、 Zr 、 Ge 、 In 、 Ga 、 Sn 及び Al よりなる群から選択される少なくとも1種であり、 $a\sim e$ は、 $0.5<a<5.0$ 、 $0\leq b<2.98$ 、 $0.5\leq c<3.0$ 、 $0.02<d\leq 3.0$ 、 $2.0<b+d<4.0$ 、 $3.0<e\leq 12.0$ の関係を満たす）で表される酸化物を挙げることができる。特に、上記式において、 $\text{X}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}=\text{Ti}$ である酸化物（ $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ti}-\text{P}-\text{O}$ 系NASICON型酸化物）、及び、 $\text{X}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}=\text{Ge}$ 若しくは $\text{X}=\text{Ge}$ 、 $\text{Y}=\text{Al}$ である酸化物（ $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ge}-\text{P}-\text{O}$ 系NASICON型酸化物）が好ましく、具体的には、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 〔LAGPと称する

ことがある] が挙げられる。

[0036] ペロブスカイト型酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 等で表される酸化物 ($\text{Li}-\text{La}-\text{Ti}-\text{O}$ 系ペロブスカイト型酸化物) を挙げることができる。

[0037] LiSiCON 型酸化物としては、例えば、以下に示す各材料及び各元素の組成比が異なる類似の材料が挙げられる。すなわち、 $\text{Li}_4\text{XO}_4-\text{Li}_3\text{YO}_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種であり、 Y は P 、 As 及び V から選ばれる少なくとも1種である)、 $\text{Li}_4\text{XO}_4-\text{Li}_2\text{AO}_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種であり、 A は Mo 及び S から選ばれる少なくとも1種である)、 $\text{Li}_4\text{XO}_4-\text{Li}_2\text{ZO}_2$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種であり、 Z は Al 、 Ga 及び Cr から選ばれる少なくとも1種である)、並びに、 $\text{Li}_4\text{XO}_4-\text{Li}_2\text{BXO}_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種であり、 B は Ca 及び Zn から選ばれる少なくとも1種である)、 $\text{Li}_3\text{DO}_3-\text{Li}_3\text{YO}_4$ (D は B 、 Y は P 、 As 及び V から選ばれる少なくとも1種である) 等が挙げられる。特に、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等が好ましい。

[0038] ガーネット型酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_y\text{G}_z\text{M}_{2-v}\text{B}_v\text{O}_{12}$ で表される酸化物及び各元素の組成比が異なる類似の材料を挙げることができる。ここで、 A 、 G 、 M および B は金属カチオンである。 A は、 Ca 、 Sr 、 Ba 及び Mg 等のアルカリ土類金属カチオン、又は、 Zn 等の遷移金属カチオンであることが好ましい。また、 G は、 La 、 Y 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Lu 、 Eu 等の遷移金属カチオンであることが好ましい。また、 M としては、 Zr 、 Nb 、 Ta 、 Bi 、 Te 、 Sb 等の遷移金属カチオンを挙げることができ、中でも Zr が好ましい。また、 B は、例えば In であることが好ましい。 x は、 $0 \leq x \leq 5$ を満たすことが好ましく、 $4 \leq x \leq 5$ を満たすことがより好ましい。 y は、 $0 \leq y \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $0 \leq y \leq 2$ を満たすことがより好ましい。 z は、 $0 \leq z \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $1 \leq$

$z \leq 3$ を満たすことがより好ましい。 v は、 $0 \leq v \leq 2$ を満たすことが好ましく、 $0 \leq v \leq 1$ を満たすことがより好ましい。なお、 O は部分的に、または、完全に二価アニオン及び／又は三価のアニオン、例えば N^{3-} と交換されていてもよい。ガーネット型酸化物としては、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 等の $Li-La-Zr-O$ 系酸化物が好ましい。

[0039] また、正極活物質層における固体電解質の含有割合は、イオン伝導性を確保できれば特に限定されないが、電池の容量確保の観点から、より少ないことが好ましい。例えば、正極活物質層の総質量を100質量%としたとき、好ましくは25～40質量%である。

[0040] 正極活物質層は、必要に応じて導電材及び結着剤等を含有していても良い。

導電材としては、正極活物質層の導電性を向上させることができれば特に限定されるものではないが、例えば、導電性炭素材料が挙げられる。

導電性炭素材料としては特に限定されないが、反応場の面積や空間の観点から、高比表面積を有する炭素材料が好ましい。具体的には、導電性炭素材料は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましい。

高比表面積を有する導電性炭素材料の具体例として、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）、活性炭、カーボン炭素繊維（例えば、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー、気相法炭素繊維等）等を挙げることができる。

ここで、導電材の比表面積は、たとえばBET法によって測定することができる。

また、正極活物質層における導電材の含有割合は、導電材の種類によって異なるものであるが、正極活物質層の総質量を100質量%としたとき、通常、1～30質量%であることが好ましい。

[0041] 結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を挙げることができる。また、正極活物質

層における結着剤の含有割合は、正極活物質等を固定化できる程度であれば良く、より少ないことが好ましい。結着剤の含有割合は、正極活物質層の総質量を100質量%としたとき、通常、1～10質量%であることが好ましい。

[0042] 正極活物質層の厚さは、目的とする電池の用途等により異なるものであるが、10～250 μ mであることが好ましく、20～200 μ mであることがより好ましく、30～150 μ mであることがさらに好ましい。

[0043] 正極集電体は、上記正極活物質層の集電を行う機能を有するものである。正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、SUS、ニッケル、鉄、カーボン及びチタン等を挙げることができる。正極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができる。

[0044] 本発明の二次電池用正極は、正極活物質層が、上記したような正極活物質と固体電解質とを、無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型することによって形成されたものである。

正極活物質層の形成方法については、下記「2. 二次電池用正極の製造方法」において詳しく説明する。

[0045] 2. 二次電池用正極の製造方法

本発明の二次電池用正極の製造方法は、少なくとも、吸油量が100g当たり35～50mlである正極活物質、及び、平均粒径が1.5～2.5 μ mである固体電解質を、無溶媒下で混合した混合物を準備する工程と、前記混合物を、加圧成型する工程と、を有することを特徴とする。

本発明の二次電池用正極の製造方法は、正極活物質と固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型することによって正極活物質層を形成するため、乾燥工程が不要であり、製造コストを下げることができる。また、上記にて説明した、本発明の二次電池用正極を製造することができ、二次電池の容量維持率の向上にも貢献するものである。

[0046] 混合物準備工程は、少なくとも、吸油量が100g当たり35～50mlである正極活物質、及び、平均粒径が1.5～2.5 μ mである固体電解質

を、無溶媒下で混合した混合物を準備する工程である。

正極活物質及び固体電解質については、上記「1. 二次電池用正極」において説明した材料、含有量と同様にすることができる。

正極活物質と固体電解質を混合する方法は、無溶媒下での混合であれば特に限定されず、乳鉢、ビーズミル、ボールミル等を用いた混合方法が挙げられる。

また、上記混合物は、正極活物質及び固体電解質の他、必要に応じて、導電材や結着剤等を含んでいてもよい。導電材や結着剤については、上記「1. 二次電池用正極」において説明した材料、含有量と同様にすることができる。導電材や結着剤を含む混合物は、正極活物質及び固体電解質と共に、導電材や結着剤を無溶媒下で混合することで、準備される。

[0047] 加圧成型工程では、上記のようにして準備された混合物を加圧成型し、正極活物質層を形成する。

加圧成型時の圧力は、容量維持率向上の観点から、 $0.5 \text{ t o n} / \text{cm}^2$ ($\div 49 \text{ MPa}$) 以上、特に $1.5 \text{ t o n} / \text{cm}^2$ ($\div 147 \text{ MPa}$) 以上であることが好ましく、 $7 \text{ t o n} / \text{cm}^2$ ($\div 686 \text{ MPa}$) 以下、特に $4 \text{ t o n} / \text{cm}^2$ ($\div 392 \text{ MPa}$) 以下であることが好ましい。圧力が低すぎると、正極活物質層における固体電解質と正極活物質との接触性（密着性）が確保できない恐れがある。一方、圧力が高すぎると、正極活物質粒子間の空隙が減少し、当該空隙が充放電に伴う正極活物質の膨張収縮を吸収しきれず、正極活物質の構造の破壊や正極活物質の割れ等が生じ、二次電池の容量維持率が低下する恐れがある。

上記混合物を加圧成型する方法は、特に限定されず、例えば、準備した混合物を、金型等成型型内に充填し加圧する方法が挙げられる。このとき、型内に正極集電体や後述する固体電解質層を配置し、上記混合物と共に加圧することで、正極集電体や固体電解質層と積層した正極活物質層を作製することができる。

[0048] 3. 全固体二次電池

本発明の全固体二次電池は、上記本発明の二次電池用正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に介在する固体電解質層と、を備えることを特徴とするものである。

[0049] 図2は、本発明の全固体二次電池の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面の模式図である。なお、本発明の全固体二次電池は、必ずしもこの例のみに限定されない。

全固体二次電池100は、正極活物質層2及び正極集電体4を含む正極6と、負極活物質層3及び負極集電体5を含む負極7と、当該正極6及び当該負極7に挟持される固体電解質層1を備える。

以下、本発明の全固体二次電池について、構成ごとに説明する。

[0050] 負極は、負極活物質を含有する負極活物質層を備える。本発明に用いられる負極は、負極活物質層に加えて、負極集電体、及び当該負極集電体に接続された負極リードを備えていてもよい。

負極活物質としては、伝導イオン種、典型的には金属イオンを吸蔵、放出可能なものであれば特に限定されない。例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等のカーボン材料；チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等のリチウム遷移金属酸化物； $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 等の金属合金等を挙げることができる。また、負極活物質は、粉末状であっても良く、薄膜状であっても良い。

[0051] 負極活物質層は、必要に応じて固体電解質、導電材及び結着剤等を含有していても良い。

固体電解質、導電材及び結着剤の詳細は、上述した正極活物質層における固体電解質、導電材及び結着剤等と同様である。

負極活物質層の層厚としては、特に限定されるものではないが、例えば10～100 μm 、中でも10～50 μm であることが好ましい。

負極集電体は、上記負極活物質層の集電を行う機能を有するものである。負極集電体の材料としては、例えば、SUS、ニッケル、銅及びカーボン等

を挙げることができる。また、負極集電体の形状としては、上述した正極集電体の形状と同様のものを採用することができる。

- [0052] 負極を製造する方法は、特に限定されないが、粉末状の負極活物質を用いる場合、電池の製造コスト低減の観点から、無溶媒下、負極活物質又は負極活物質を含む混合物を加圧成型することで負極活物質層を形成する方法が好ましい。このとき、負極集電体や後述する固体電解質層上に上記混合物を配置した状態で加圧することで、負極集電体や固体電解質層と積層した負極活物質層を作製することができる。

なお、負極活物質層における固体電解質の含有割合は、上述した正極活物質層における固体電解質の含有割合と同様とすることができる。また、負極活物質層の加圧成型時の圧力は特に限定されない。

- [0053] 固体電解質層は、正極及び負極の間に介在し、正極及び負極の間で伝導イオン種を交換する働きを有する。

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含み、必要に応じて、上述した結着剤を含有していても良い。固体電解質層に含まれる固体電解質は、正極活物質層に含まれる固体電解質と同様のものをを用いることができる。

固体電解質層における固体電解質の含有量は、所望の絶縁性が得られる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、10～100体積%の範囲内、中でも、50～100体積%の範囲内であることが好ましい。

固体電解質層の厚さは、例えば、0.1～1000 μ mの範囲内であることが好ましく、0.1～300 μ mの範囲内であることがより好ましい。

固体電解質層の製造方法としては、特に限定されないが、製造コスト低減の観点から、無溶媒下、固体電解質又は固体電解質を含む混合物を加圧成型する方法が好ましい。このとき、正極活物質層や負極活物質層上に上記混合物を配置した状態で加圧することで、正極活物質層や負極活物質層と積層した固体電解質層を作製することができる。

- [0054] 本発明の全固体二次電池は、正極、固体電解質層及び負極等を収納する電池ケースを備えていてもよい。電池ケースの形状としては、具体的にはコイ

ン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。

[0055] 本発明の全固体二次電池の種類としては、全固体リチウム二次電池、全固体ナトリウム二次電池、全固体マグネシウム二次電池および全固体カルシウム二次電池等を挙げることができ、中でも、全固体リチウム二次電池が好ましい。

実施例

[0056] (実施例 1)

[固体電解質の合成]

Li_2S (日本化学工業株式会社製) と P_2S_5 (アルドリッチ社製) を出発原料として用い、 Li_2S を 0.7656 g、 P_2S_5 を 1.2344 g 秤量し、メノウ乳鉢で 5 分混合した。続いて、ヘプタンを 4 g 入れ、遊星型ボールミルを用いて、40 時間メカニカルミリングを行い、固体電解質 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (モル比 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$) を得た。その後、分級することにより、平均粒径 0.8 μm 、1.5 μm 、2.5 μm 、5 μm の固体電解質に分離した。実施例 1 では、平均粒径 1.5 μm の固体電解質を用いた。

[電池の作製]

まず、正極活物質として層状構造を有する $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (吸油量 35.7 ml/100 g、日亜化学工業株式会社製)、導電材として VGC F (登録商標 昭和電工株式会社製) を準備した。正極活物質 12.03 mg と、導電材 0.51 mg と、合成した固体電解質 (平均粒径 1.5 μm) 5.03 mg とを秤量し、無溶媒下で混合して正極混合物 (質量比 正極活物質:固体電解質:導電材=68:29:3) を調製した。

一方、負極活物質としてグラファイト (吸油量 59.2 ml/100 g、三菱化学株式会社製) を準備した。負極活物質 9.06 mg と、上記と同様に合成した固体電解質 8.24 mg (平均粒径 10 μm) とを秤量し、無溶媒下で混合して負極混合物 (質量比 負極活物質:固体電解質=52:48) を調製した。

次に、上記と同様にして合成した固体電解質（平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ ）を 18 mg 秤量して 1 cm^2 の金型に充填し、 1 ton/cm^2 ($\div 98 \text{ MPa}$) でプレスし、固体電解質層を作製した。金型中の固体電解質層の片側に、正極混合物を 17.57 mg 入れ、 1 ton/cm^2 ($\div 98 \text{ MPa}$) でプレスして正極活物質層を作製した。さらに、金型中の固体電解質層の逆側に、負極混合物を 17.3 mg 入れ、 4 ton/cm^2 ($\div 392 \text{ MPa}$) でプレスすることで負極活物質層を作製した。また、集電体として、正極側に $15 \mu\text{m}$ の Al 箔（日本製箔株式会社製）、負極側に $10 \mu\text{m}$ の Cu 箔（日本製箔株式会社製）を積層し、全固体リチウム二次電池を得た。

[0057]（実施例 2）

吸油量 40.2 ml/100 g の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0058]（実施例 3）

吸油量 45.5 ml/100 g の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0059]（実施例 4）

平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 35.7 ml/100 g の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0060]（実施例 5）

平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 40.2 ml/100 g の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0061]（実施例 6）

平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 45.5 ml/100 g の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0062]（実施例 7）

平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $35.7\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0063] (比較例 1)

吸油量 $19.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0064] (比較例 2)

吸油量 $24.6\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0065] (比較例 3)

吸油量 $31.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0066] (比較例 4)

吸油量 $53.3\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0067] (比較例 5)

平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $35.7\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0068] (比較例 6)

平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $35.7\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0069] (比較例 7)

平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $19.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0070] (比較例 8)

平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $19.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0071] (比較例 9)

平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $53.3\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0072] (比較例 10)

平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $53.3\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0073] (比較例 11)

平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $19.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0074] (比較例 12)

平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $53.3\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0075] (比較例 13)

平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $19.2\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0076] (比較例 14)

平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の固体電解質、吸油量 $53.3\ \text{m l} / 100\ \text{g}$ の正極活物質を用いて正極活物質層を作製した以外は実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

[0077] [充放電試験]

25℃に保ったアルゴン雰囲気デシケータ（温度調節機能付）内において、実施例1～7、比較例1～14で作製した電池に対して、 1 ton/cm^2 （ $\div 98\text{ MPa}$ ）の圧をかけた状態で、0.3mAで4.2Vまで定電流（CC）充電した後、0.3mAで2.5VまでCC放電する充放電サイクルを3サイクル実施した。3サイクル目の放電容量を測定し、初期容量とした。

その後、0.3mAで3.6VまでCC充電し、0.003mAまで3.6Vのまま定電圧（CV）充電した後、 $\pm 0.1\text{ mA}$ 、 $\pm 0.3\text{ mA}$ 、 $\pm 1\text{ mA}$ の10秒間放電を交互に実施し、IV線図を作図し、傾きから初期抵抗を求めた。

[サイクル試験]

初期抵抗測定後、0.3mAで2.5VまでCC放電した。その後、雰囲気温度を60℃に上げ、セルの温度が十分馴染んだことを確認し、0.3mAで4.2VまでCC充電した後、0.3mAで2.5VまでCC放電する充放電サイクルを10サイクル繰り返した。

続いて、雰囲気温度を25℃に下げ、セルの温度が十分馴染んだことを確認し、0.3mAで4.2VまでCC充電した後、0.3mAで2.5VまでCC放電したときの放電容量を測定した。この放電容量を初期容量で除することで容量維持率を算出した。

その後、0.3mAで3.6VまでCC充電し、0.003mAまで3.6VのままCV充電した後、 $\pm 0.1\text{ mA}$ 、 $\pm 0.3\text{ mA}$ 、 $\pm 1\text{ mA}$ の10秒間放電を交互に実施し、IV線図を作図し、傾きからサイクル試験後の抵抗を求めた。この抵抗を初期抵抗で除することで抵抗増加率を算出した。

以降、上記サイクル試験を100サイクルまで継続し、容量維持率と抵抗増加率のデータを得た。

[0078] [サイクル試験結果]

実施例1～7、比較例1～14の100サイクル後の容量維持率と抵抗増加率を表1に示す。

[0079] [表1]

	固体電解質	正極活物質	100サイクル後	
	平均粒径 (μm)	吸油量 (ml/100)	容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例1	1.5	35.7	78	128
実施例2	1.5	40.2	79	126
実施例3	1.5	45.5	77	127
実施例4	2.5	35.7	76	127
実施例5	2.5	40.2	79	127
実施例6	2.5	45.5	77	127
実施例7	2.0	35.7	79	126
比較例1	1.5	19.2	50	180
比較例2	1.5	24.6	60	155
比較例3	1.5	31.2	65	145
比較例4	1.5	53.3	70	135
比較例5	0.8	35.7	72	130
比較例6	5.0	35.7	64	142
比較例7	0.8	19.2	48	158
比較例8	5.0	19.2	38	200
比較例9	0.8	53.3	65	138
比較例10	5.0	53.3	50	160
比較例11	2.5	19.2	42	190
比較例12	2.5	53.3	70	145
比較例13	2.0	19.2	45	185
比較例14	2.0	53.3	68	142

[0080] 実施例1、4及び7、比較例5及び6の固体電解質の平均粒径と100サイクル後の容量維持率及び抵抗増加率との関係を図3に示す。

また、平均粒径が1.5 μm の固体電解質を用いた実施例1～3、比較例1～4の正極活物質の吸油量と100サイクル後の容量維持率及び抵抗増加率との関係を図4に、平均粒径が2.0 μm の固体電解質を用いた実施例7、比較例13及び14の正極活物質の吸油量と100サイクル後の容量維持率及び抵抗増加率との関係を図5に、平均粒径が2.5 μm の固体電解質を用いた実施例4～6、比較例11及び12の正極活物質の吸油量と100サイクル後の容量維持率及び抵抗増加率との関係を図6に示す。

また、実施例1～7、比較例1～14の10サイクルごとの容量維持率を図7、抵抗増加率を図8に示す。

[0081] 表1に示すように、吸油量が100g当たり35～50mlの正極活物質と、平均粒径が1.5～2.5 μm の固体電解質とを組み合わせ、且つ、無溶媒下で加圧成型して正極活物質層を形成した実施例1～7は、容量維持率

が高く、しかも、抵抗増加率が低かった。

一方、平均粒径が $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲外の固体電解質及び吸油量が 100 g 当たり $35 \sim 50 \text{ ml}$ の範囲外の正極活物質を用いた比較例7～10と、平均粒径が $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲外の固体電解質及び吸油量が 100 g 当たり $35 \sim 50 \text{ ml}$ の範囲内の正極活物質を用いた比較例5、6と、並びに吸油量が 100 g 当たり $35 \sim 50 \text{ ml}$ の範囲外の正極活物質及び平均粒径が $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲内の固体電解質を用いた比較例1～4、11～14は、いずれも、実施例1～7と比較して、容量維持率が低く、さらには、抵抗増加率も劣っていた。

また、図3に示すように、正極活物質の 100 g 当たりの吸油量を $35 \sim 50 \text{ ml}$ (35.7 ml) の範囲に設定すると共に、固体電解質の平均粒径を $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に設定すれば、容量維持率が向上し、抵抗増加率が低下することがわかる。

図4～6に示すように、固体電解質の平均粒径を 1.5 、 2.0 及び $2.5 \mu\text{m}$ に設定した場合、正極活物質の吸油量が 100 g 当たり $35 \sim 50 \text{ ml}$ であれば、容量維持率が向上し、抵抗増加率が低下することがわかる。

図7に示すように、実施例1～7は、比較例1～14と比較して、10サイクルごとの容量維持率が高いことがわかる。

図8に示すように、実施例1～7は、比較例1～14と比較して、10サイクルごとの抵抗増加率が低いことがわかる。

符号の説明

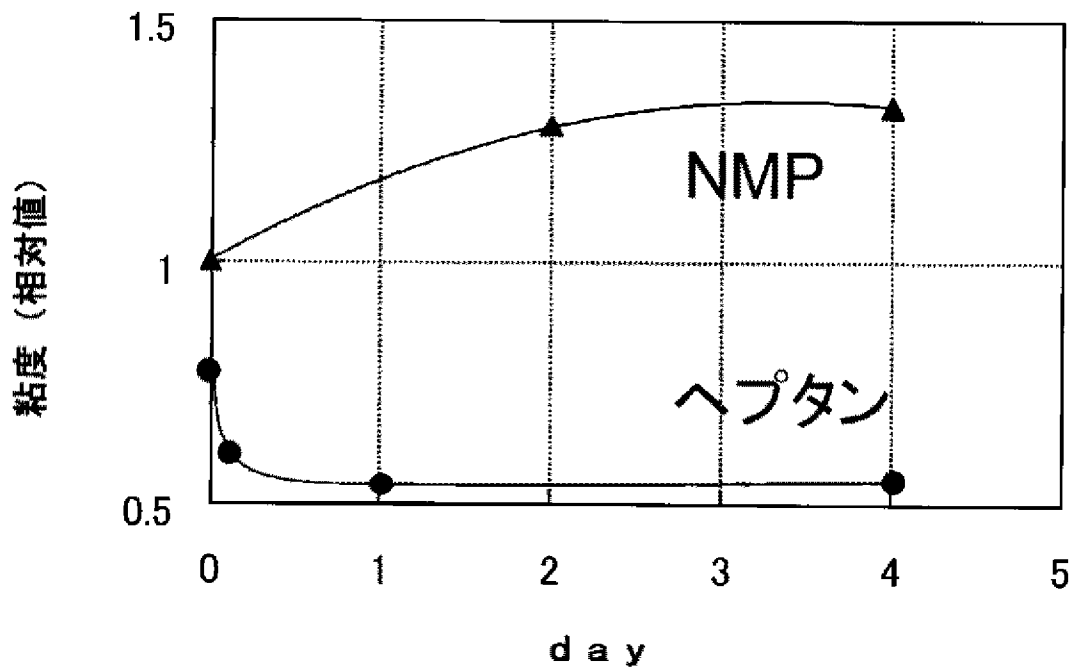
- [0082] 1 固体電解質層
2 正極活物質層
3 負極活物質層
4 正極集電体
5 負極集電体
6 正極
7 負極

1 0 0 全固体二次電池

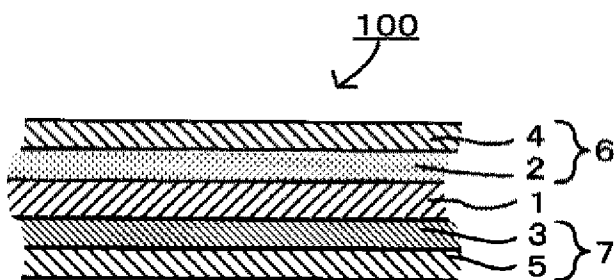
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する二次電池用正極であって、
前記正極活物質の吸油量が100g当たり35～50mlであり、
前記固体電解質の平均粒径が1.5～2.5 μ mであり、
前記正極活物質層が、前記正極活物質と前記固体電解質とを無溶媒下で混合し、当該混合物を加圧成型してなることを特徴とする、二次電池用正極。
- [請求項2] 前記正極活物質が、層状の結晶構造を有する、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項3] 前記固体電解質が、硫化物系固体電解質である、請求項1又は2に記載の二次電池用正極。
- [請求項4] 前記請求項1乃至3のいずれか一項に記載の二次電池用正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に介在する固体電解質層と、を備えることを特徴とする全固体二次電池。
- [請求項5] 少なくとも、吸油量が100g当たり35～50mlである正極活物質、及び、平均粒径が1.5～2.5 μ mである固体電解質を、無溶媒下で混合した混合物を準備する工程と、
前記混合物を、加圧成型する工程と、
を有することを特徴とする、二次電池用正極の製造方法。

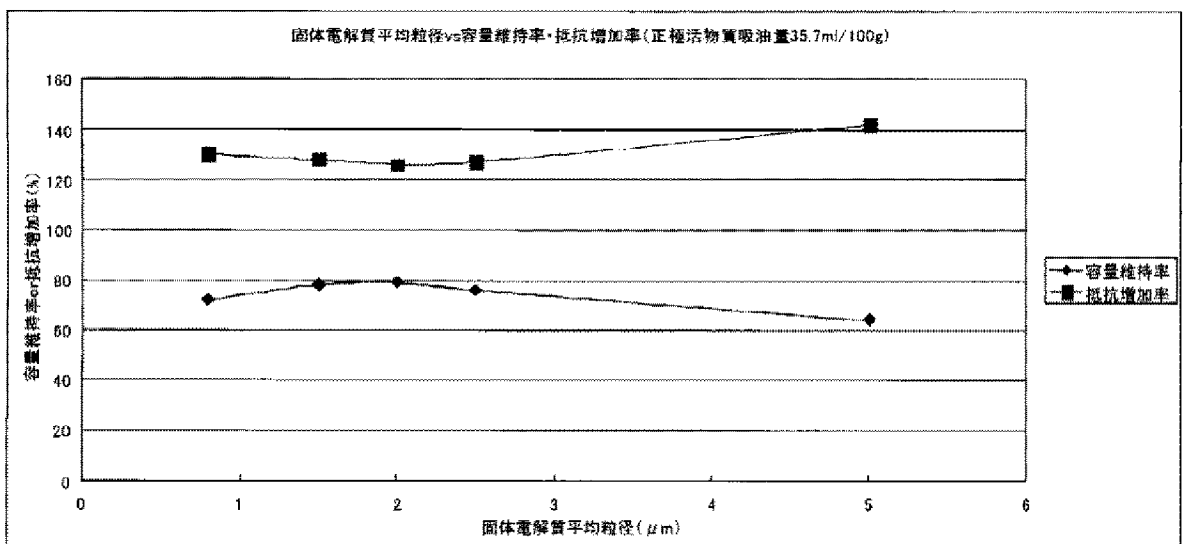
[図1]



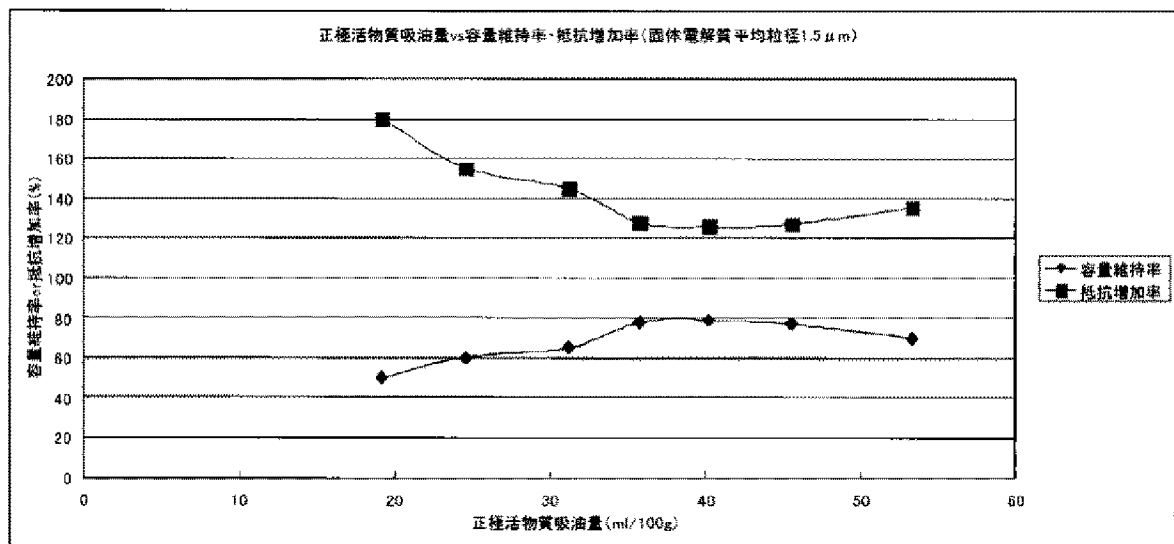
[図2]



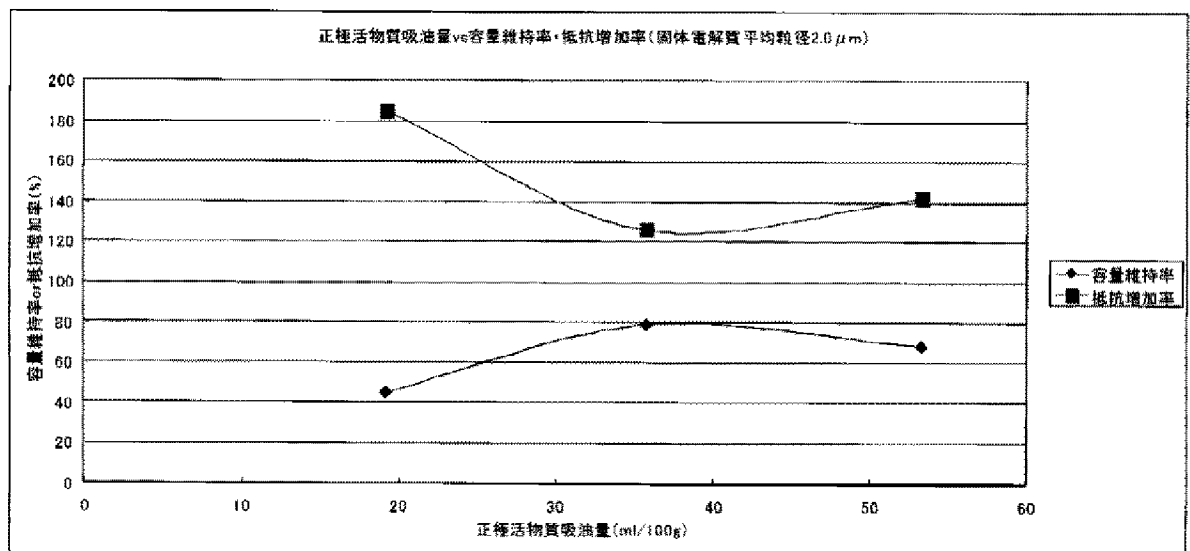
[図3]



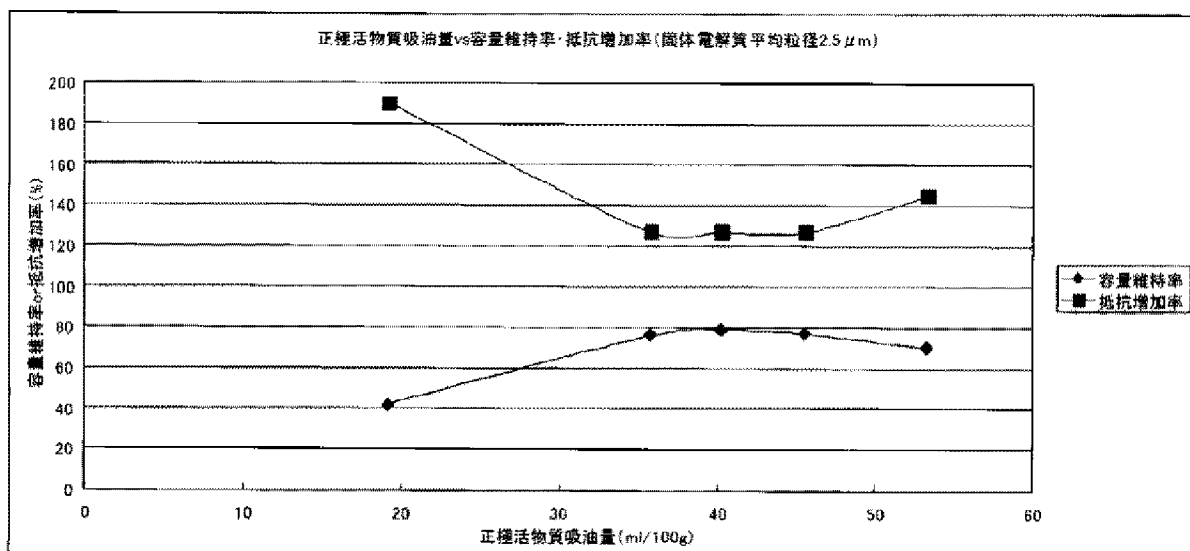
[図4]



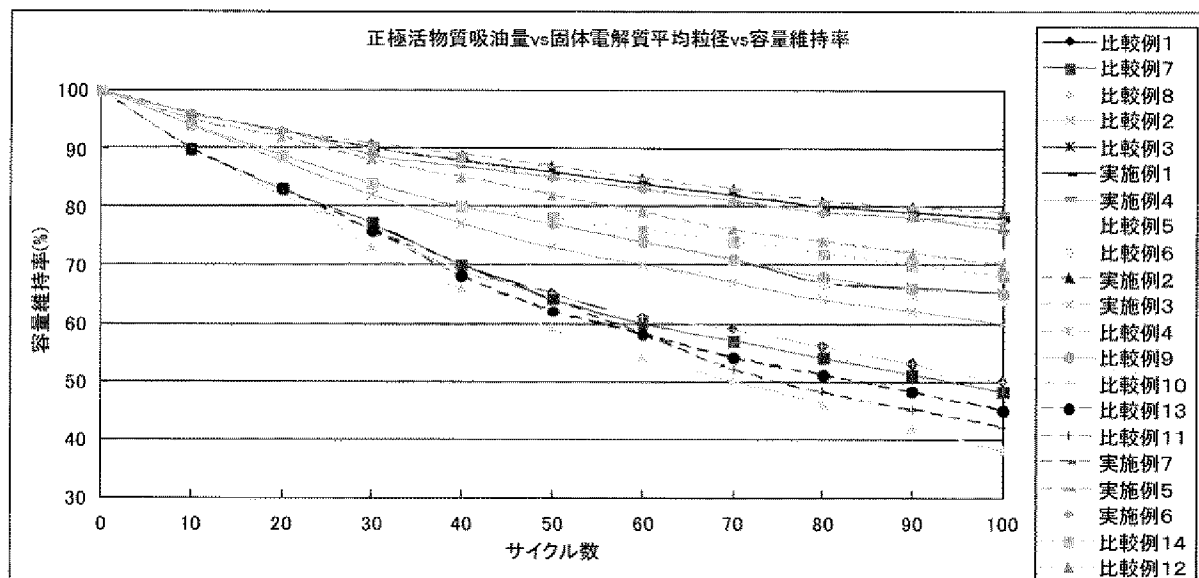
[図5]



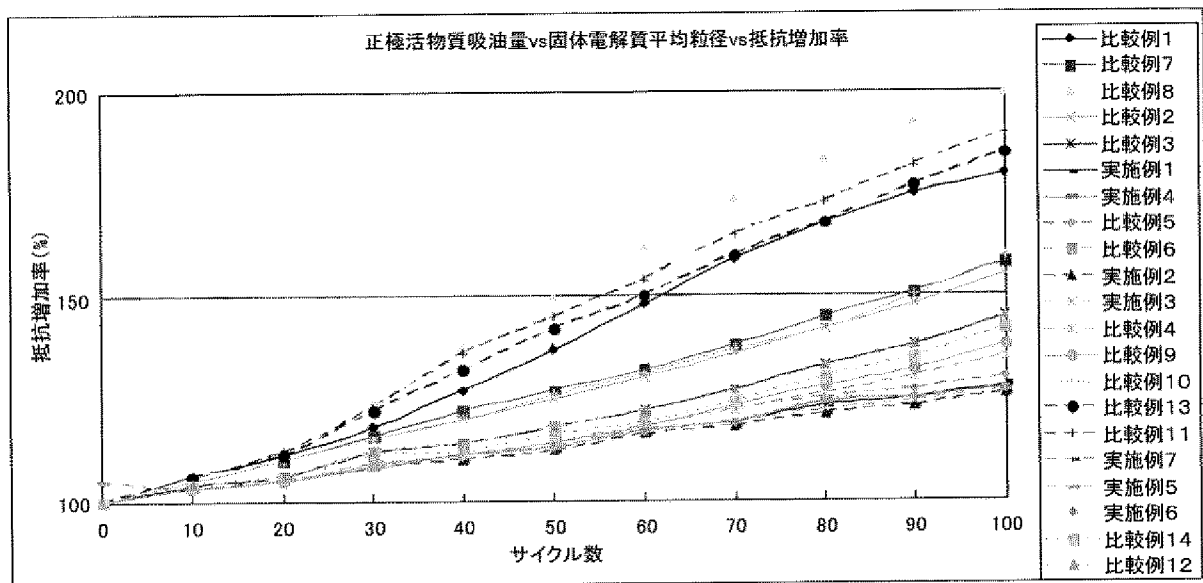
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(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)

H01M4/13, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2011/033707 A1 (Panasonic Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text; all drawings & US 2011/0262811 A1 & CN 102246333 A	1-5
A	WO 2012/176904 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2001-196095 A (Kabushiki Kaisha AT Battery), 19 July 2001 (19.07.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

☒ 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
27 March, 2014 (27.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050470

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 2006-156256 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
P, A	JP 2013-73749 A (Toyota Motor Corp.), 22 April 2013 (22.04.2013), entire text; all drawings & US 2013/0078365 A1 & CN 103022421 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	WO 2011/033707 A1（パナソニック株式会社）2011.03.24, 全文, 全図 & US 2011/0262811 A1 & CN 102246333 A	1-5
A	WO 2012/176904 A1（旭硝子株式会社）2012.12.27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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 重樹

4 X

4 1 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-196095 A (株式会社エイ・ティーバッテリー) 2001. 07. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-156256 A (日本ゼオン株式会社) 2006. 06. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2013-73749 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 04. 22, 全文, 全図 & US 2013/0078365 A1 & CN 103022421 A	1-5