

(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  
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/176267 A1**

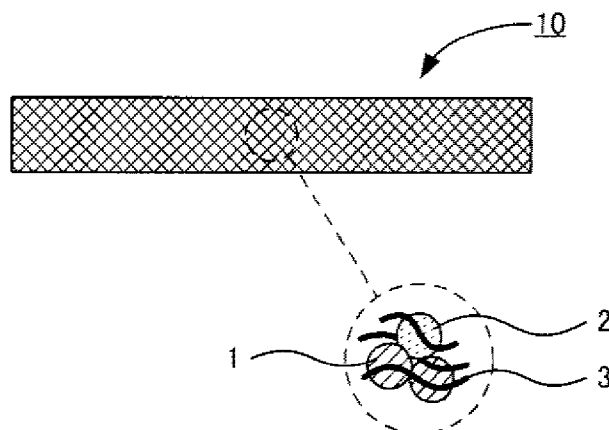
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064057
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 20 日(20.06.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 陶山 博司 (SUYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒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). 濱 重規 (HAMA, Shigenori) [JP/JP]; 〒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). 若杉 悟志 (WAKASUGI, Satoshi) [JP/JP]; 〒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: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE LAYER FOR SECONDARY CELL, SOLID ELECTROLYTE LAYER, AND ALL-SOLID STATE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用電極層、固体電解質層および全固体二次電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an electrode layer for a secondary cell that minimizes increased cell resistance and diminished discharge capacity. The present invention solves the problem by providing an electrode layer for a secondary cell, characterized by containing an active material, a sulfide solid electrolyte material substantially devoid of cross-linked sulfur, and a straight-chain polymer for binding the active material and the sulfide solid electrolyte material.

(57) 要約: 本発明は、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層を提供することを課題とする。本発明は、活物質と、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、上記活物質および上記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とする二次電池用電極層を提供することにより、上記課題を解決する。



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

二次電池用電極層、固体電解質層および全固体二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層に関する。

### 背景技術

[0002] さまざまな電池の中でも、軽量で高出力・高エネルギー密度という利点を持つリチウム電池は、小型携帯電子機器や携帯情報端末等の電源として多用され、現在の情報化社会を支えている。また、電気自動車やハイブリッド車の電源としても、リチウム電池が注目されており、更なる高エネルギー密度化、安全性の向上および大型化が求められている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] このような全固体リチウム電池の分野において、硫化物固体電解質材料を、固体電解質層や電極層に用いることにより、全固体リチウム電池の $\text{Li}$ イオン伝導性を向上させることが知られている。

[0005] 一方、固体電解質層や電極層に、結着材としてポリマーを添加する試みがある。ポリマーを添加することにより、層に可撓性を付与することができ、加工性や成形性を向上させることができる。例えば、特許文献1においては、水素添加ブタジエンゴム（HBR）を結着材として用い、硫化物固体電解質材料として $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{P}_2\text{S}_5$ を用いた固体電解質層および電極層が開示されている。また、特許文献2においては、水素添加ブロック共重

合体を含有する水素吸蔵合金電極用結着剤が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3 6 5 5 4 4 3号

特許文献2：特開平6－6 0 8 8 2号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1において使用される $0.5Li_2S-0.5P_2S_5$ は、架橋硫黄を有する硫化物固体電解質材料であるため、反応性が高く、結着材と反応することにより劣化し、 $Li$ イオン伝導度が低下してしまう。また、結着材が硫化物固体電解質材料や活物質の粒子表面を被覆することにより、 $Li$ イオン伝導度が低下するおそれがある。このため、電池抵抗が増加し、放電容量が低下するという問題がある。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層を提供することを主目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明においては、活物質と、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、上記活物質および上記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とする二次電池用電極層を提供する。

[0010] 本発明によれば、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることで、イオン伝導（例えば、 $Li$ イオン伝導）が阻害されることを抑制でき、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層とすることができる。

[0011] 上記発明においては、上記直鎖状ポリマーが、水素添加ポリマーであることが好ましい。二次電池用電極層の抵抗増加および容量低下をさらに抑制す

ることができるからである。

[0012] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることが好ましい。 $\text{Li}$ イオン伝導性に優れた硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0013] 上記発明においては、上記 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料における $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合が、モル換算で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=72:28\sim78:22$ の範囲内であることが好ましい。より架橋硫黄の少ない硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0014] また、本発明においては、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、上記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とする固体電解質層を提供する。

[0015] 本発明によれば、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることで、イオン伝導（例えば、 $\text{Li}$ イオン伝導）が阻害されることを抑制でき、電池抵抗の増加を抑制した固体電解質層とすることができる。

[0016] 上記発明においては、上記直鎖状ポリマーが、水素添加ポリマーであることが好ましい。固体電解質層の抵抗増加をさらに抑制することができるからである。

[0017] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることが好ましい。 $\text{Li}$ イオン伝導性に優れた硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0018] 上記発明においては、上記 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料における $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合が、モル換算で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=72:28\sim78:22$ の範囲内であることが好ましい。より架橋硫黄の少ない硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0019] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、上記正極層および上記負極層の少

なくとも一方が、上述した二次電池用電極層であることを特徴とする全固体二次電池を提供する。

[0020] 本発明によれば、上述した二次電池用電極層を用いることにより、電池抵抗が低く、放電容量の大きい全固体二次電池とすることができる。また、活物質と硫化物固体電解質材料との反応による高抵抗層の生成を抑制することができ、電池抵抗の低い全固体二次電池とすることができる。

[0021] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、上記固体電解質層が、上述した固体電解質層であることを特徴とする全固体二次電池を提供する。

[0022] 本発明によれば、上述した固体電解質層を用いることにより、電池抵抗の低い全固体二次電池とすることができる。

### 発明の効果

[0023] 本発明においては、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層を得ることができるという効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の二次電池用電極層の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の固体電解質層の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の全固体二次電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。

[図4]実施例1および比較例1で得られた評価用電池における電池抵抗測定の結果を示すグラフである。

[図5]実施例1および比較例1で得られた評価用電池における放電容量測定の結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の二次電池用電極層、固体電解質層および全固体二次電池について、詳細に説明する。

[0026] A. 二次電池用電極層

まず、本発明の二次電池用電極層について説明する。本発明の二次電池用

電極層は、活物質と、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、上記活物質および上記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とするものである。

[0027] 本発明によれば、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることで、イオン伝導（例えば、 $\text{Li}^+$ イオン伝導）が阻害されることを抑制でき、電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層とすることができる。従来、電極層に結着材を用いた場合、結着材が電極材料の粒子表面を被覆するため、物理的にイオン伝導が阻害されてしまうという問題がある。これに対して、本発明においては、結着材として直鎖状ポリマーを用いることで、直鎖状ポリマーは繊維状に活物質および硫化物固体電解質材料の粒子をつなぐため、結着材の粒子表面への接着面積が小さくなり、イオン伝導阻害を起こしにくくすることができ、結果として、二次電池用電極層の抵抗増加および放電容量の低下を抑制することができる。

[0028] 本発明においては、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料を用いる。架橋硫黄（例えば、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ ユニットの架橋硫黄）は反応性が高いため、結着材と反応することで、硫化物固体電解質材料の劣化の原因となる。これに対し、本発明における硫化物固体電解質材料は、実質的に架橋硫黄を有しないため、劣化しにくく、二次電池用電極層の抵抗増加を抑制することができる。

[0029] また、二次電池用電極層に含まれる活物質は、通常、架橋硫黄を有する硫化物固体電解質材料と反応し、高抵抗層を生成する。これに対して、本発明においては、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料を用いることにより、高抵抗層の生成を抑制できる。その結果、より抵抗の低い二次電池用電極層とすることができる。

[0030] 図1は、本発明の二次電池用電極層の一例を示す概略断面図である。図1に示される二次電池用電極層10は、活物質1と、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料2と、活物質1および硫化物固体電解質材料2を

結着する直鎖状ポリマー 3 とを含有するものである。

以下、本発明の二次電池用電極層について、構成ごとに説明する。

[0031] 1. 硫化物固体電解質材料

まず、本発明における硫化物固体電解質材料について説明する。本発明における硫化物固体電解質材料は、実質的に架橋硫黄を有しないものである。ここで、「架橋硫黄」とは、硫化物固体電解質材料の合成時に生じる  $-S-$  結合の硫黄元素をいう。「実質的に架橋硫黄を有しない」とは、硫化物固体電解質材料に含まれる架橋硫黄の割合が、直鎖状ポリマーとの反応で硫化物固体電解質材料を劣化させない程度に少ないことをいう。この場合、架橋硫黄の割合は、例えば、 $10\text{ mol}\%$  以下であることが好ましく、 $5\text{ mol}\%$  以下であることがより好ましい。

[0032] また、「実質的に架橋硫黄を有しない」ことは、ラマン分光スペクトルにより、確認することもできる。例えば、本発明における硫化物固体電解質材料が、 $Li_2S-P_2S_5$  材料である場合、架橋硫黄を有する  $S_3P-S-P_3S_3$  ユニット ( $P_2S_7$  ユニット) のピークが生じ得る。このピークは、通常  $402\text{ cm}^{-1}$  に現れる。そのため、本発明においては、このピークが検出されないことが好ましい。また、 $PS_4$  ユニットのピークは、通常  $417\text{ cm}^{-1}$  に現れる。本発明においては、 $402\text{ cm}^{-1}$  における強度  $I_{402}$  が、 $417\text{ cm}^{-1}$  における強度  $I_{417}$  よりも小さいことが好ましい。より具体的には、強度  $I_{417}$  に対して、強度  $I_{402}$  は、例えば、 $70\%$  以下であることが好ましく、 $50\%$  以下であることがより好ましく、 $35\%$  以下であることがさらに好ましい。また、 $Li_2S-P_2S_5$  材料以外の硫化物固体電解質材料についても、架橋硫黄を有するユニットを特定し、そのユニットのピークを測定することにより、実質的に架橋硫黄を有しないことを判断することができる。なお、「実質的に架橋硫黄を有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定結果以外にも、硫化物固体電解質材料を合成する際の原料組成比、NMR の測定結果を用いても確認することができる。

[0033] 本発明における硫化物固体電解質材料は、実質的に架橋硫黄を有しないも

のであれば特に限定されるものではない。ここで、本発明の二次電池用電極層が全固体リチウム電池に用いられる場合、上記硫化物固体電解質材料として、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ 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。上記第13族～第15族の元素としては、例えば、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 等を挙げることができる。中でも、本発明においては、 $\text{Li}_2\text{S}$ 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硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料または $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 材料であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることがより好ましい。 $\text{Li}$ イオン伝導性に優れているからである。なお、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料とは、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ を含有する原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料であり、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ を主原料として含むものであれば良く、さらに他の材料を含むものであっても良い。他の記載も同様である。

[0034] 上記原料組成物に含まれる $\text{Li}_2\text{S}$ は、不純物が少ないことが好ましい。副反応を抑制することができるからである。 $\text{Li}_2\text{S}$ の合成方法としては、例えば、特開平7-330312号公報に記載された方法等を挙げることができる。さらに、 $\text{Li}_2\text{S}$ は、WO2005/040039に記載された方法等を用いて精製されていることが好ましい。また、原料組成物は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、および第13族～第15族の元素の硫化物の他に、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ および $\text{Li}_3\text{AlO}_3$ からなる群から選択される少なくとも一種のオルトオキソ酸リチウムを含有していても良い。このようなオルトオキソ酸リチウムを加えることで、より安定な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0035] また、本発明における硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}$ を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、上記硫化物固体電解質材料は、実質的に

$\text{Li}_2\text{S}$ を有しないことが好ましい。「実質的に $\text{Li}_2\text{S}$ を有しない」とは、出発原料に由来する $\text{Li}_2\text{S}$ を実質的に含有しないことをいう。 $\text{Li}_2\text{S}$ は、架橋硫黄と同様に反応性が高いため、含まれないことが好ましい。「実質的に $\text{Li}_2\text{S}$ を有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}$ のピーク ( $2\theta = 27.0^\circ$ 、 $31.2^\circ$ 、 $44.8^\circ$ 、 $53.1^\circ$ ) を有しない場合は、 $\text{Li}_2\text{S}$ を実質的に含有しないと判断することができる。なお、原料組成物における $\text{Li}_2\text{S}$ の割合が大きすぎると、硫化物固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S}$ を含む傾向にあり、逆に、原料組成物における $\text{Li}_2\text{S}$ の割合が小さすぎると、硫化物固体電解質材料が上述した架橋硫黄を含む傾向にある。

[0036] 本発明における硫化物固体電解質材料が、実質的に架橋硫黄および $\text{Li}_2\text{S}$ を有しない場合、通常、硫化物固体電解質材料は、オルト組成またはその近傍の組成を有している。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本発明においては、硫化物で最も $\text{Li}_2\text{S}$ が付加している結晶組成をオルト組成という。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では $\text{Li}_3\text{PS}_4$ がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系では $\text{Li}_4\text{SiS}_4$ がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系では $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系では $\text{Li}_3\text{AlS}_3$ がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系では $\text{Li}_3\text{BS}_3$ がオルト組成に該当する。

[0037] また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質材料の場合、オルト組成を得る $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系の硫化物固体電解質材料の場合、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系の硫化物固体電解質材料の場合も同様である。一方、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の硫化物固体電解質材料の場合、オルト組成を得る $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{SiS}_2$ の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.7:33.3$ である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系の硫化物固体電解質材料の場合も同様である。

[0038] 本発明における硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料である場合

、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合は、モル換算で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 72 : 28 \sim 78 : 22$ の範囲内であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 73 : 27 \sim 77 : 23$ の範囲内であることがより好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 74 : 26 \sim 76 : 24$ の範囲内であることがさらに好ましい。両者の割合を、オルト組成を得る割合（ $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ ）およびその近傍を含む範囲とすることで、直鎖状ポリマーとの反応性をさらに低くすることができるからである。なお、上記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{Al}_2\text{S}_3$ 材料である場合、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 材料である場合も同様である。一方、上記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 材料である場合、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{SiS}_2$ の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 63 : 37 \sim 70 : 30$ の範囲内であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 64 : 36 \sim 69 : 31$ の範囲内であることがより好ましく、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 65 : 35 \sim 68 : 32$ の範囲内であることがさらに好ましい。両者の割合を、オルト組成を得る割合（ $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 66.7 : 33.3$ ）およびその近傍を含む範囲とすることで、直鎖状ポリマーとの反応性をさらに低くすることができるからである。なお、上記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 材料である場合も同様である。

[0039] 本発明における硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、その硫化物ガラスを熱処理して得られる結晶化硫化物ガラスであっても良い。硫化物ガラスは、例えば、上記原料組成物に対して、非晶質化法を行うことにより得ることができる。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溶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。メカニカルミリングは、原料組成物を、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でも、ボールミルが好ましく、特に、遊星型ボールミルが好ましい。所望の硫化物固体電解質材料を効率良く得ることができるから

である。また、メカニカルミリングの条件は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができるように設定することが好ましい。一方、結晶化硫化物ガラスは、例えば、硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理することにより得ることができる。すなわち、原料組成物に対して、非晶質化法を行い、さらに熱処理を行うことにより、結晶化硫化物ガラスを得ることができる。なお、熱処理の条件によっては、架橋硫黄および  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成する可能性や安定相が生成する可能性があるため、本発明においては、これらが生成しないように、熱処理温度および熱処理時間を調整することが好ましい。

[0040] 本発明における硫化物固体電解質材料の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、硫化物固体電解質材料が粒子形状である場合、その平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。また、本発明における硫化物固体電解質材料が  $\text{Li}$  イオン伝導体である場合、常温における  $\text{Li}$  イオン伝導度は、例えば、 $1 \times 10^{-5}\ \text{S}/\text{cm}$  以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4}\ \text{S}/\text{cm}$  以上であることがより好ましい。

[0041] 二次電池用電極層における硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、1質量%～90質量%の範囲内であることが好ましく、10質量%～50質量%の範囲内であることがより好ましい。硫化物固体電解質材料の含有量が少なすぎると、二次電池用電極層のイオン伝導性が低くなる可能性があるからであり、硫化物固体電解質材料の含有量が多すぎると、容量の低下が生じる可能性があるからである。

[0042] 2. 直鎖状ポリマー

次に、本発明における直鎖状ポリマーについて説明する。本発明における直鎖状ポリマーは、上述した硫化物固体電解質材料、および、後述する活物質を結着するものである。ここで、「直鎖状ポリマー」とは、直鎖状の構造を有するポリマーをいい、「直鎖状」とは、ポリマーの主鎖を形成する炭素原子が枝分かれ構造を作らずに、一本の鎖状に結合している構造をいう。直

鎖状ポリマーは、結着材として二次電池用電極層に添加した際に、活物質および硫化物固体電解質材料の粒子を繊維状につなぐと考えられる。粒子を繊維状につなぐことで、結着材の粒子表面への接着面積が小さくなるため、イオン伝導（例えば、 $\text{Li}^+$ イオン伝導）が阻害されにくくなる。そのため、所望の可撓性を有し、かつ電池抵抗の増加および放電容量の低下を抑制した二次電池用電極層を得ることができる。

[0043] 本発明における直鎖状ポリマーは、エラストマーであることが好ましい。結着性に優れているからである。また、上記エラストマーは、熱硬化性エラストマーであっても良く、熱可塑性エラストマーであっても良いが、熱硬化性エラストマーであることが好ましく、ゴムであることがより好ましい。また、ゴムは、加硫されたものであっても良く、加硫されていないものであっても良い。

[0044] また、本発明における直鎖状ポリマーは、炭化水素系ポリマーであることが好ましい。炭化水素系ポリマーは、炭素および水素から構成されるものであっても良く、炭素に結合する水素の一部または全部がフッ素等のハロゲンで置換されているものであっても良い。

[0045] また、本発明においては、上記炭化水素系ポリマーが、主鎖に二重結合を有するジエン系ポリマーであっても良く、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系ポリマーであっても良いが、中でも、後者であることが好ましい。非ジエン系ポリマーは、主鎖に二重結合を有しないため、反応性が低く、硫化物固体電解質材料の劣化を抑制し、電池抵抗の増加を抑制できるからである。非ジエン系ポリマーとしては、例えば、エチレンプロピレンゴム（EPM）等のオレフィン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素系ポリマー等を挙げることができる。

[0046] 一方、ジエン系ポリマーとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレングム（IR）、クロロプレングム（CR）等を挙げることができる。

[0047] また、本発明においては、直鎖状ポリマーが、水素添加ポリマーであるこ

とが好ましい。二次電池用電極層の抵抗増加および容量低下をさらに抑制することができるからである。水素添加によって直鎖状ポリマーの不飽和結合の数が減ることで、直鎖状ポリマーが弾性変形しやすくなり、充放電に伴う活物質の膨張収縮を吸収しやすくなる。これにより、二次電池用電極層から活物質および硫化物固体電解質材料等の電極材料が剥離することを抑制できる。また、水素添加により直鎖状ポリマーの不飽和結合が少なくなるため、直鎖状ポリマーと、硫化物固体電解質材料に含まれる非架橋硫黄、および、僅かながら存在し得る架橋硫黄との反応性が低くなり、硫化物固体電解質材料の劣化を抑制できる。その結果、抵抗増加および容量低下を抑制した二次電池用電極層とすることができる。

[0048] 水素添加ポリマーとしては、例えば、水素添加スチレンブタジエンゴム（H S B R）、水素添加ブタジエンゴム（H B R）、水素添加イソプレンゴム（H I R）等を挙げることができ、中でも、H S B RおよびH B Rが好ましい。二次電池用電極層に高い可撓性を与えることができるからである。

[0049] 水素添加ポリマーの水素添加率としては、例えば、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。水素添加ポリマーの水素添加率が低すぎると、直鎖状ポリマー中の不飽和結合があまり除去されず、上述した水素添加による効果を十分に発揮することができない可能性があるからである。

[0050] また、直鎖状ポリマーの数平均分子量としては、例えば、1,000~700,000の範囲内であることが好ましく、10,000~500,000の範囲内であることがより好ましく、150,000~300,000の範囲内であることがさらに好ましい。直鎖状ポリマーの分子量が小さすぎると、所望の可撓性が得られない可能性があるからであり、直鎖状ポリマーの分子量が大きすぎると、溶媒に対する溶解性が低くなり、所望の分散状態が得られない可能性があるからである。なお、直鎖状ポリマーの数平均分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

[0051] 二次電池用電極層における直鎖状ポリマーの含有量は、直鎖状ポリマーの種類に応じて異なるものであるが、例えば、0.01質量%～30質量%の範囲内であることが好ましく、0.1質量%～10質量%の範囲内であることがより好ましい。直鎖状ポリマーの含有量が少なすぎると、所望の可撓性を得られない可能性があるからであり、直鎖状ポリマーの含有量が多すぎると、イオン伝導性や電子伝導性が低下する可能性があるからである。

[0052] 3. 活物質

次に、本発明における活物質について説明する。本発明における活物質は、正極活物質であっても良く、負極活物質であっても良いが、中でも、正極活物質であることが好ましく、特に、酸化物正極活物質であることが好ましい。酸化物正極活物質は、架橋硫黄を有する硫化物固体電解質材料と反応し、高抵抗層を生成しやすいからである。本発明においては、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料を用いることにより、高抵抗層の生成を抑制することができる。また、酸化物正極活物質を用いることにより、エネルギー密度の高い二次電池用電極層を得ることができる。例えば、全固体リチウム電池に用いられる酸化物正極活物質としては、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  ( $\text{M}$  は遷移金属元素であり、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1 \sim 2$ 、 $z = 1.4 \sim 4$ ) で表される酸化物正極活物質を挙げることができる。上記一般式において、 $\text{M}$  は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{V}$  および  $\text{Fe}$  からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  および  $\text{Mn}$  からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。このような酸化物正極活物質としては、具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等の岩塩層状型正極活物質、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$  等のスピネル型正極活物質等を挙げることができる。また、上記一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$  以外の酸化物正極活物質としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$  等のオリビン型正極活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  等の  $\text{Si}$  含有正極活物質等を挙げることができる。

[0053] 一方、本発明における負極活物質としては、例えば、金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えば、 $\text{In}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  および  $\text{Sn}$  等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、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、ソフトカーボン等を挙げることができる。

[0054] 活物質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、活物質が粒子形状である場合、その平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。また、二次電池用電極層における活物質の含有量は、例えば、 $10\text{質量}\% \sim 99\text{質量}\%$  の範囲内であることが好ましく、 $20\text{質量}\% \sim 90\text{質量}\%$  の範囲内であることがより好ましい。

[0055] 4. 二次電池用電極層

本発明の二次電池用電極層は、上述した活物質、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーを少なくとも含有するものである。さらに、本発明の二次電池用電極層は、導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、二次電池用電極層の電子伝導性を向上させることができる。導電化材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、本発明の二次電池用電極層は、所望の可撓性を有することが好ましい。加工性および成形性に優れるからである。二次電池用電極層の形状としては、例えば、シート状およびペレット状等を挙げることができる。二次電池用電極層の厚さは、目的とする全固体二次電池の種類および二次電池用電極層の用途等によって異なるものであるが、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0056] 本発明の二次電池用電極層の製造方法としては、上記の二次電池用電極層を得ることができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、活物質、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーを溶媒中で混合してス

ラリーを作製し、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法等の塗工法を用いて、このスラリーを基板上に塗工した後、溶媒を乾燥する方法等を挙げることができる。上記溶媒としては、活物質、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーを分散させることができれば特に限定されるものではないが、硫化物固体電解質材料が極性溶媒と反応してしまうため、非極性溶媒を用いることが好ましい。非極性溶媒としては、例えば、飽和炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、フッ素系溶媒、塩素系溶媒等を挙げることができる。

[0057] B. 固体電解質層

次に、本発明の固体電解質層について説明する。本発明の固体電解質層は、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、上記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とするものである。

[0058] 本発明によれば、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることで、イオン伝導（例えば、 $\text{Li}^+$ イオン伝導）が阻害されることを抑制でき、電池抵抗の増加を抑制した固体電解質層とすることができる。直鎖状ポリマーは、繊維状に硫化物固体電解質材料の粒子をつなぐため、結着材として直鎖状ポリマーを用いることにより、硫化物固体電解質材料の粒子表面への結着材の接着面積が小さくなり、イオン伝導を阻害されにくくすることができる。また、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料を用いることにより、結着材との反応により硫化物固体電解質材料が劣化することを抑制することができる。

なお、本発明における硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーの利点については、上記「A. 二次電池用電極層」に記載した内容と同様である。

[0059] 図2は、本発明の固体電解質層の一例を示す概略断面図である。図2に示される固体電解質層11は、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料2と、硫化物固体電解質材料2を結着する直鎖状ポリマー3とを含有するものである。

- [0060] 本発明の固体電解質層は、硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを少なくとも含有するものである。なお、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーについては、上記「A. 二次電池用電極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。
- [0061] 固体電解質層における硫化物固体電解質材料の含有量は、多いことが好ましい。具体的には、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。
- [0062] また、固体電解質層における直鎖状ポリマーの含有量は、直鎖状ポリマーの種類に応じて異なるものであるが、例えば、0.01質量%～30質量%の範囲内であることが好ましく、0.1質量%～10質量%の範囲内であることがより好ましい。直鎖状ポリマーの含有量が少なすぎると、所望の可撓性が得られない可能性があるからであり、直鎖状ポリマーの含有量が多すぎると、イオン伝導性が低下する可能性があるからである。
- [0063] 本発明の固体電解質層は、所望の可撓性を有することが好ましい。加工性および成形性に優れるからである。固体電解質層の形状としては、例えば、シート状およびペレット状等を挙げることができる。固体電解質層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、0.1  $\mu\text{m}$ ～1000  $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ ～300  $\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。
- [0064] 本発明の固体電解質層の製造方法としては、上記の固体電解質層を形成することができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーを溶媒中で混合してスラリーを作製し、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法等の塗工法を用いて、このスラリーを基板上に塗工した後、溶媒を乾燥する方法等を挙げることができる。上記溶媒としては、硫化物固体電解質材料および直鎖状ポリマーを分散させることができれば特に限定されるものではないが、硫化物固体電解質材料が極性溶媒と反応してしまうため、非極性溶媒を用いることが

好ましい。非極性溶媒としては、例えば、飽和炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、フッ素系溶媒、塩素系溶媒等を挙げることができる。

[0065] C. 全固体二次電池

次に、本発明の全固体二次電池について説明する。本発明の全固体二次電池は、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層とを有するものである。さらに、本発明の全固体二次電池は、二つの実施態様に大別することができる。以下、実施態様ごとに説明する。

[0066] 1. 第一実施態様

本発明の全固体二次電池の第一実施態様は、上記正極層および上記負極層の少なくとも一方が、上記「A. 二次電池用電極層」に記載した二次電池用電極層である実施態様である。この場合、上述した二次電池用電極層を用いることにより、電池抵抗が低く、放電容量の大きい全固体二次電池とすることができる。また、活物質と硫化物固体電解質材料との反応により高抵抗層が生成することを抑制でき、電池抵抗の低い全固体二次電池とすることができる。

[0067] 図3は、本発明の全固体二次電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。図3に示される全固体二次電池の発電要素20は、正極層12と、負極層13と、正極層12および負極層13の間に形成された固体電解質層14とを有する。本態様においては、正極層12および負極層13の少なくとも一方が、上述した二次電池用電極層であることを特徴とし、正極層12および負極層13の両方が、上述した二次電池用電極層であることが好ましい。電池抵抗の増加および放電容量の低下をさらに抑制することができるからである。また、本態様においては、固体電解質層が、上記「B. 固体電解質層」に記載した固体電解質層であることが好ましい。電池抵抗の増加をさらに抑制することができるからである。

[0068] 本態様における全固体二次電池は、正極層と、負極層と、正極層および負極層の間に形成された固体電解質層とからなる発電要素を少なくとも有する

ものである。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および負極層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でも、SUSが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でも、SUSが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、全固体二次電池の用途等に応じて、適宜選択することが好ましい。また、電池ケースには、一般的な全固体二次電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えば、SUS製電池ケース等を挙げることができる。

[0069] 本態様の全固体二次電池としては、繰り返し充放電できるため、例えば、車載用電池として好適に用いることができる。また、本態様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。本態様の全固体二次電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本態様の全固体二次電池の製造方法は、上述した全固体二次電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な全固体二次電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。

## [0070] 2. 第二実施態様

本発明の全固体二次電池の第二実施態様は、上記固体電解質層が、上記「B. 固体電解質層」に記載した固体電解質層である実施態様である。この場合、上述した固体電解質層を用いることにより、電池抵抗の低い全固体二次電池とすることができる。

[0071] 本態様においては、図3における固体電解質層14が、上述した固体電解質層であることを特徴とする。なお、発電要素以外の全固体二次電池の構成等、その他の事項については、上述した第一実施態様に記載した内容と同様

であるので、ここでの記載は省略する。

[0072] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 実施例

[0073] 以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0074] [実施例 1]

(実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料の合成)

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) とを用いた。これらの粉末を  $x \text{ Li}_2\text{S} \cdot (100 - x) \text{ P}_2\text{S}_5$  の組成において、 $x = 75$  のモル比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合し、原料組成物を得た。次に、得られた原料組成物 1 g を 45 ml のジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボール ( $\phi 10 \text{ mm}$ 、10 個) を投入し、ポットを完全に密閉した。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P 7) に取り付け、回転数 300 rpm で 20 時間メカニカルミリングを行い、硫化物固体電解質材料 ( $75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 25 \text{ P}_2\text{S}_5$  ガラス) を得た。なお、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$  (モル比) の関係は、上述したオルト組成を得る関係であり、得られた硫化物固体電解質材料は、実質的に架橋硫黄を有しないものである。

[0075] (正極層の作製)

まず、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  (1040 mg)、硫化物固体電解質材料として  $75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 25 \text{ P}_2\text{S}_5$  ガラス (445 mg)、直鎖状ポリマーとして直鎖状の水素添加ブタジエンゴム (JSR 株式会社製、水素添加率 94%、数平均分子量 200,000 ~ 300,000、15 mg) を用意し、これらの材料を脱水ヘプタン (660 mg) 中に分散させ、正極層形成用スラリーを得た。正極層形成用スラリーの固形分組成は、 $\text{LiCoO}_2$  が 69.3 質量%、 $75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 25 \text{ P}_2\text{S}_5$  ガラスが 29.7 質量%、直鎖状の水

素添加ブタジエンゴムが1質量%であった。次に、ドクターブレードを用いて、このスラリーを、正極集電体であるSUS箔上に、目付量 $16.1\text{ mg/cm}^2$ で塗工し、 $120^\circ\text{C}$ で60分間熱処理を行った。最後に、得られた膜をセルサイズ( $1\text{ cm}^2$ )に切り抜くことで、正極層を得た。

[0076] (評価用電池の作製)

固体電解質層形成用材料として $75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 25\text{ P}_2\text{S}_5$ ガラス( $65\text{ mg}$ )を用意し、負極層形成用合材として、グラファイト( $6.0\text{ mg}$ )および $75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 25\text{ P}_2\text{S}_5$ ガラス( $6.0\text{ mg}$ )の混合物を用意した。その後、固体電解質層形成用材料を $1\text{ ton/cm}^2$ の圧力でプレスし、固体電解質層を得た。次に、固体電解質層の一方の表面に、上記の正極層を配置し、 $1\text{ ton/cm}^2$ の圧力でプレスした。さらに、固体電解質層の他方の表面に、負極層形成用合材を添加し、 $4.3\text{ ton/cm}^2$ の圧力でプレスした。最後に、発電要素の負極層にSUS箔を配置し、評価用電池を得た。

[0077] [比較例1]

直鎖状ポリマーの代わりに、非直鎖状ポリマーとして非直鎖状の水素添加ブタジエンゴム(JSR株式会社製、水素添加率94%、数平均分子量500,000~600,000、 $15\text{ mg}$ )を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、評価用電池を得た。

[0078] [評価]

(電池抵抗測定)

実施例1および比較例1で得られた評価用電池を用いて、電池抵抗を測定した。評価用電池をSOC80%に充電し、交流インピーダンス測定によって抵抗を測定した。なお、交流インピーダンス測定の条件は、電圧振幅 $10\text{ mV}$ 、測定周波数 $1\text{ MHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ 、 $25^\circ\text{C}$ とした。その結果を図4に示す。図4に示されるように、実施例1で得られた評価用電池においては、比較例1に比べて、電池抵抗が低いことが確認された。これは、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることにより、 $\text{Li}$ イオン伝導が阻害されることを抑制することができたためであ

ると考えられる。

[0079] (放電容量測定)

実施例 1 および比較例 1 で得られた評価用電池を用いて、放電容量を測定した。評価用電池を SOC 0%~SOC 100%で充放電し、放電容量を測定した。その結果を図 5 に示す。図 5 に示されるように、実施例 1 で得られた評価用電池においては、比較例 1 に比べて、放電容量が高いことが確認された。これは、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、直鎖状ポリマーとを用いることにより、Li イオン伝導が阻害されることを抑制することができたためであると考えられる。

符号の説明

- [0080]    1    …    活物質  
         2    …    硫化物固体電解質材料  
         3    …    直鎖状ポリマー  
         10   …    二次電池用電極層  
         11、14 …    固体電解質層  
         12   …    正極層  
         13   …    負極層  
         20   …    全固体二次電池の発電要素

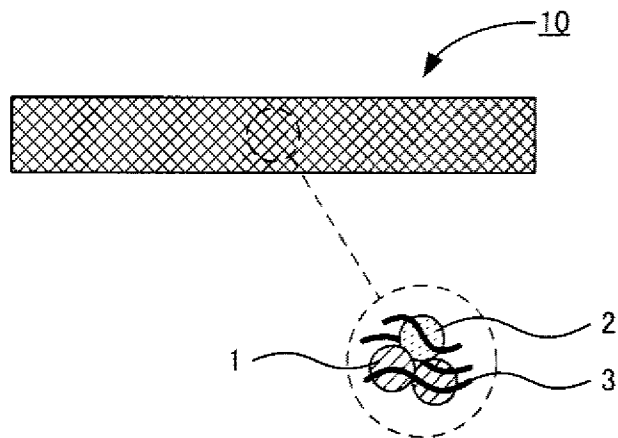
## 請求の範囲

- [請求項1] 活物質と、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、前記活物質および前記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とする二次電池用電極層。
- [請求項2] 前記直鎖状ポリマーが、水素添加ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用電極層。
- [請求項3] 前記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の二次電池用電極層。
- [請求項4] 前記 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料における $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合が、モル換算で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=72:28\sim78:22$ の範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の二次電池用電極層。
- [請求項5] 実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質材料と、前記硫化物固体電解質材料を結着する直鎖状ポリマーとを含有することを特徴とする固体電解質層。
- [請求項6] 前記直鎖状ポリマーが、水素添加ポリマーであることを特徴とする請求項5に記載の固体電解質層。
- [請求項7] 前記硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の固体電解質層。
- [請求項8] 前記 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料における $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合が、モル換算で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=72:28\sim78:22$ の範囲内であることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質層。
- [請求項9] 正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、  
前記正極層および前記負極層の少なくとも一方が、請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載の二次電池用電極層であることを特徴とする全固体二次電池。
- [請求項10] 正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、

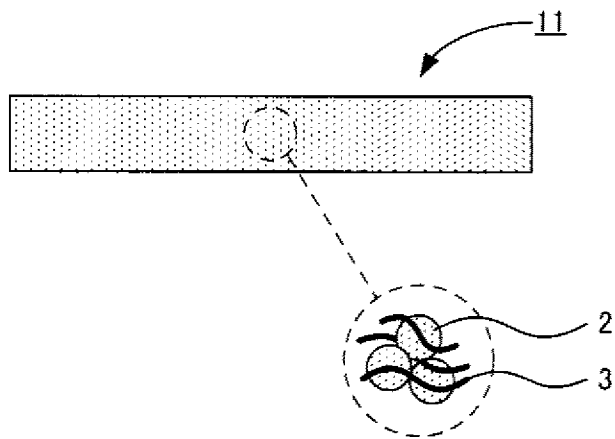
前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、

前記固体電解質層が、請求項 5 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の固体電解質層であることを特徴とする全固体二次電池。

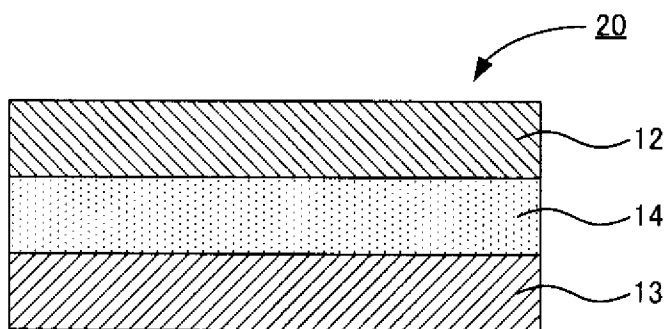
[図1]



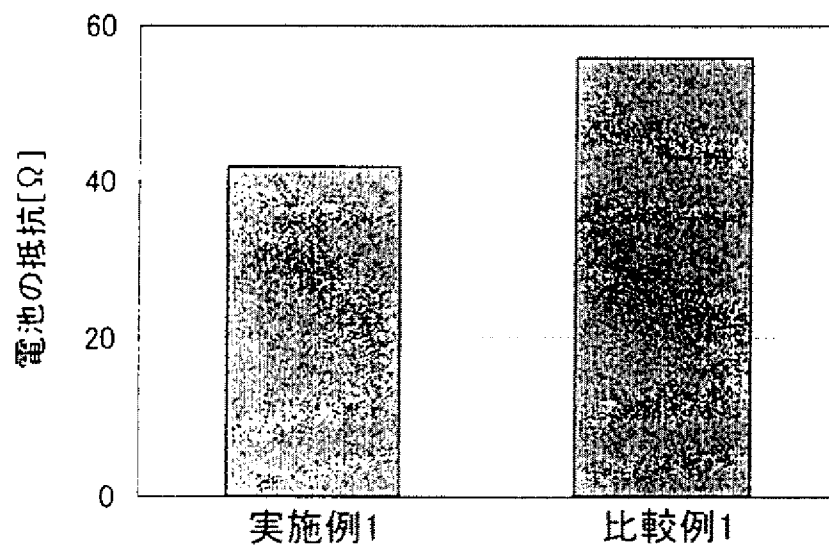
[図2]



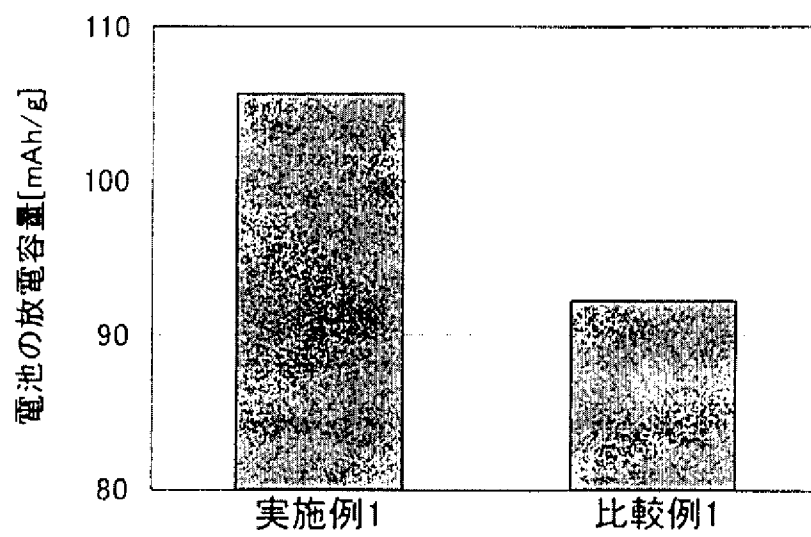
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064057

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562, H01M1/06

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                               | Relevant to claim No.   |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br>Y    | JP 3655443 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., JSR Corp.),<br>02 June 2005 (02.06.2005),<br>paragraphs [0020], [0036], [0069]<br>& US 6200707 B1 & EP 977296 A1<br>& WO 1999/012221 A1 | 1-3, 5-7, 9, 10<br>4, 8 |
| Y         | JP 2002-109955 A (Osaka-Fu, Japan Society for the Promotion of Science),<br>12 April 2002 (12.04.2002),<br>claim 1<br>(Family: none)                                                             | 4, 8                    |

☒ 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 July, 2011 (27.07.11)

Date of mailing of the international search report  
09 August, 2011 (09.08.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-228570 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Masahiro TATSUMISAGO),<br>25 August 2005 (25.08.2005),<br>claim 2<br>& US 2007/0160911 A1 & WO 2005/078740 A1 | 4, 8                  |
| Y         | JP 2010-257878 A (Toyota Motor Corp.),<br>11 November 2010 (11.11.2010),<br>claim 1<br>& US 2010/0273062 A1                                               | 1-4, 9                |
| Y         | JP 10-223230 A (TDK Corp.),<br>21 August 1998 (21.08.1998),<br>claim 1<br>(Family: none)                                                                  | 1-4, 9                |
| Y         | JP 2002-175803 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>21 June 2002 (21.06.2002),<br>claims 1, 4, 8; paragraph [0029]<br>(Family: none)                            | 1-4, 9                |

## 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, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/052(2010.01) 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, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562, H01M1/06

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 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号     |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X               | JP 3655443 B2（松下電器産業株式会社，J S R株式会社）<br>2005.06.02, 0020, 0036, 0069 段落 | 1-3, 5-7,<br>9, 10 |
| Y               | & US 6200707 B1 & EP 977296 A1 & WO 1999/012221 A1                     | 4, 8               |
| Y               | JP 2002-109955 A（大阪府，日本学術振興会）2002.04.12,<br>請求項1（ファミリーなし）              | 4, 8               |

☒ 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 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 1

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）

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 4 3 8

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                     |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2005-228570 A (出光興産株式会社, 辰巳砂昌弘) 2005.08.25,<br>請求項 2<br>& US 2007/0160911 A1 & WO 2005/078740 A1 | 4, 8           |
| Y                     | JP 2010-257878 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.11.11,<br>請求項 1<br>& US 2010/0273062 A1                          | 1-4, 9         |
| Y                     | JP 10-223230 A (ティーディーケー株式会社) 1998.08.21,<br>請求項 1 (ファミリーなし)                                        | 1-4, 9         |
| Y                     | JP 2002-175803 A (日産自動車株式会社) 2002.06.21,<br>請求項 1, 4, 8, 0029 段落 (ファミリーなし)                          | 1-4, 9         |