

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月31日(31.08.2017)



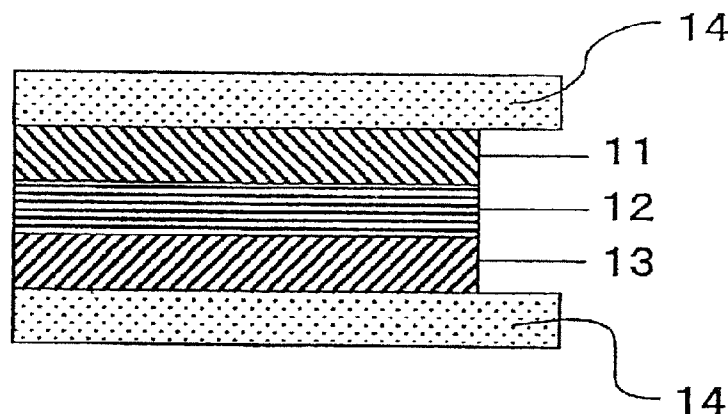
(10) 国際公開番号
WO 2017/145657 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003227
- (22) 国際出願日: 2017年1月30日(30.01.2017)
- (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 2016-032359 2016年2月23日(23.02.2016) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上田 浩視(UEDA Hiroshi); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼野 幹裕(TAKANO Mikihiko); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 倉田 晴菜(KURATA Haruna); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外(HIROSE Hajime et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, STACKED GREEN SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, STACKED GREEN SHEET WITH CURRENT COLLECTOR FOIL FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY, AND CONTINUOUS STACKED GREEN SHEET FOR ALL-SOLID SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体二次電池、全固体二次電池の製造方法、全固体二次電池用の積層体グリーンシート、全固体二次電池用の集電箔付き積層体グリーンシート及び全固体二次電池用の連続積層体グリーンシート



(57) Abstract: In order to achieve an increase in the capacity of an all-solid secondary battery, the present invention provides an all-solid secondary battery that includes a stacked body obtained by stacking, in the following order, a positive electrode layer pellet sintered body (13), a solid electrolyte layer pellet sintered body (12), and a negative electrode layer pellet sintered body (11), wherein the quantity of a carbide per unit mass included in the positive electrode layer pellet sintered body (13), the quantity of the carbide per unit mass included in the solid electrolyte layer pellet sintered body (12), and the quantity of the carbide per unit mass included in the negative electrode layer pellet sintered body (11) are configured to satisfy: positive electrode layer > solid electrolyte layer; and negative electrode layer > solid electrolyte layer. This makes it possible to realize a high-capacity all-solid secondary battery in which high electron transfer resistance can be maintained

[続葉有]



WO 2017/145657 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

in the solid electrolyte layer and low electron transfer resistance can be maintained in the positive electrode layer and the negative electrode layer, and the interface resistance between a metal current collector foil and the positive electrode layer and the metal current collector foil and the negative electrode layer is kept low.

(57) 要約: 全固体二次電池の高容量化を図る。正極層ペレット焼成体 (13)、固体電解質層ペレット焼成体 (12) 及び負極層ペレット焼成体 (11) がこの順に積層された積層体を含む全固体二次電池において、正極層ペレット焼成体 (13) に含まれる単位質量当たりの炭化物量、固体電解質層ペレット焼成体 (12) に含まれる単位質量当たりの炭化物量、及び負極層ペレット焼成体 (11) に含まれる単位質量当たりの炭化物量が、正極層 > 固体電解質層、且つ、負極層 > 固体電解質層を満足するようにする。これにより、固体電解質層の電子移動抵抗を高く保ち、正極層及び負極層の電子移動抵抗を低く保つことができ、金属集電箔と正極層の間、金属集電箔と負極層との間の界面抵抗を低く抑えた高容量の全固体二次電池を実現することができる。

明 細 書

発明の名称：

全固体二次電池、全固体二次電池の製造方法、全固体二次電池用の積層体グリーンシート、全固体二次電池用の集電箔付き積層体グリーンシート及び全固体二次電池用の連続積層体グリーンシート

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池についての技術に関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピュータ、スマートフォンに代表される携帯電話、デジタルカメラ等といった電子機器の高機能化の進展に伴い、電子機器は、消費電力が増大する一方、小型化が求められている。このことから、二次電池の高エネルギー密度化が求められている。また、定置用途である家庭用蓄電池においても高エネルギー密度化が求められている。さらに、近年、ハイブリッド車や電気自動車等の車載用途の需要拡大に伴い、二次電池の高出力密度化、高エネルギー密度化の両立が求められている。この他にも、二次電池の電解液に有機溶媒が使用されているため、電解液の漏液や発火等を防止する点から、二次電池のさらなる安全性向上も求められている。

[0003] これらの要求を満たす二次電池として最も有力であるのが、負極、電解質、及び正極の全構成が固体材料から成る全固体リチウムイオン二次電池である。この全固体リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高い安全性、及び長寿命を兼ね備えた電池として、開発が進んでいる。

しかしながら、現在実用化されている全固体リチウムイオン二次電池は、非常に薄膜な全固体二次電池であり、エネルギー密度は高くない。さらに、正極層、固体電解質層、及び負極層を、蒸着法やスパッタ法により作製しているため、減圧雰囲気下で製造する必要があるため、大面積化及び大量生産には不適である。

[0004] そこで、正極層のグリーンシート、固体電解質層のグリーンシート及び負

極層のグリーンシートを焼成することで全固体リチウムイオン二次電池を製作する手法が検討されている。また、正極層及び負極層の導電性向上が課題となっており、導電性向上を目的とした特許文献1及び特許文献2のような手法が開示されている。

例えば、特許文献1では、正極層及び負極層の導電性向上を目的として、正極層及び負極層のそれぞれに Sb_2O_3 ドープ SnO_2 及び SnO_2 ドープ In_2O_3 を導電助剤として添加した特許が開示されている。

また、特許文献2では、正極層及び負極層の導電性向上を目的として、炭素被覆した正極活物質及び負極活物質が使用され、正極層及び負極層中にも一定量の導電助剤が添加された特許が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4845244号公報

特許文献2：特許第5602541号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に示すように、導電助剤として Sb_2O_3 ドープ SnO_2 及び SnO_2 ドープ In_2O_3 を使用する場合、これら導電助剤は非常に高価な材料であるため、正極層及び負極層のコスト上昇の懸念がある。

また、特許文献2に示すように、炭素被覆した正極活物質及び負極活物質を正極層及び負極層に使用する場合、製造工程の増加やコスト上昇の懸念がある。

本発明は、上記未解決の課題に着目してなされたものであり、製造工程の増加やコスト上昇を伴うことなく、高容量化を図ることの可能な全固体二次電池を提供可能にすることを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、正極層、固体電解質層及び負極層を含む全固体

二次電池において、正極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量、固体電解質層に含まれる単位質量当たりの炭化物量及び負極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が、正極層＞固体電解質層、且つ、負極層＞固体電解質層の関係を満足する全固体二次電池が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、大きな容量を発揮する全固体二次電池を得ることが出来る。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の一例（実施例1）を示す模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の一例（実施例2）を示す模式図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の一例（実施例3）を示す模式図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の一例（実施例4）を示す模式図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の一例（実施例5）を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の一実施形態に係る全固体二次電池を図面を参照して説明する。

なお、本発明は、以下に記載する実施の形態に限定されうるものではなく、当業者の知識に基づいて設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の実施の形態の範囲に含まれうるものである。

[0011] 本発明の一実施形態における全固体二次電池は、正極層、固体電解質層及び負極層がこの順に積層された積層体を、正極層及び負極層側から集電層で挟み込んだ構成である。そして、正極層、固体電解質層、及び負極層それぞ

れの前駆体には樹脂が含まれ、正極層、固体電解質層及び負極層の各前駆体、又は正極層、固体電解質層及び負極層からなる積層体の前駆体、又は集電箔付き積層体前駆体を焼成することで、上記の樹脂の少なくとも一部が炭化して作製される。

正極層、固体電解質層及び負極層の各前駆体は、例えば正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートである。

[0012] 正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートは、活物質と固体電解質又は焼成後に固体電解質となるガラスと有機樹脂からなるバインダーとを溶媒と共に混合して正極スラリー及び負極スラリーとし、これらを金属集電箔、転写用PET基材、又は固体電解質層グリーンシート上に塗布形成又は印刷形成した後、乾燥して形成される。正極スラリー及び負極スラリーの調製方法は特に限定されない。ここで、正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートには、炭化処理における残存炭化物量の多いバインダーを使用する。

[0013] 固体電解質層グリーンシートは、固体電解質又は焼成後に固体電解質となるガラスと、有機樹脂からなるバインダーとを溶媒と共に混合して固体電解質スラリーとし、これらを正極層グリーンシート、負極層グリーンシート、又は転写用PET基材上に塗布形成又は印刷形成した後、乾燥して形成される。固体電解質スラリーの調製方法は特に限定されない。ここで、固体電解質層グリーンシートには、炭化処理における残存炭化物量の少ないバインダーを使用する。

正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートにおける活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出することができる材料であればよく、特に限定されない。正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートのうち、より貴な電位を示す活物質を含有する層を正極層グリーンシートとして用い、より卑な電位を示す活物質を含有する層を負極層グリーンシートとして用いることができる。

[0014] 正極層グリーンシート用の活物質としては、例えば、ニッケルコバルトマ

ンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-y-x}\text{Mn}_y\text{O}_2$)、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 (LiMn_2O_4)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 等のリチウム遷移金属化合物を用いることができる。

負極層グリーンシート用の活物質としては、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイト等の炭素材料や、Sn系合金、Si系合金等の合金材料、 LiCoN 等の窒化物、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 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 等のリチウム遷移金属酸化物を用いることができる。また、金属リチウム箔を用いてもよい。

[0015] 正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートは、導電助剤を含有していてもよい。導電助剤としては、導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、導電性炭素材料、特にカーボンブラックや活性炭、カーボン炭素繊維等を用いることができる。

上記導電助剤の含有量は活物質質量に対して、90質量%未満であることが好ましい。90質量%以上であると、活物質質量が不足してリチウム吸蔵容量が低下してしまうことがある。

正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれに使用する固体電解質は、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料であれば特に限定されず、例えば、酸化物系固体電解質や硫化物系固体電解質の非晶質体（ガラス体）、結晶体、及びガラスセラミックス等を用いることができる。特に、高温焼成が可能な酸化物系固体電解質が好ましく、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、酸化物ガラス等を用いることができ、例えば、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.571}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.}$

O_4 等を用いることができる。

[0016] 正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれに使用する固体電解質は、同じであっても異なってもよく、同一のグリーンシート内に2種以上の固体電解質を併用してもよい。

正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれに使用するバインダーは、後述する焼成条件で分解する必要があり、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチルセルロース、アクリル樹脂等を用いることができる。

[0017] さらに、正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートに使用するバインダーとしては、単位質量当たりの残存炭化物量が多いバインダーであることが望ましく、固体電解質層に使用するバインダーとしては、単位質量当たりの残存炭化物量が少ないバインダーであることが望ましい。正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートは不活性雰囲気下で焼成して多くの炭化物を残存させ、固体電解質層グリーンシートは活性雰囲気下で焼成して炭化物を低減させることも可能である。

正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれに使用するバインダーは、3質量%以上40質量%以下であることが望ましい。バインダーが3質量%より少ない場合、十分な結着をすることができず屈曲耐性が低い可能性がある。バインダーが、40質量%より大きい場合には、電極体積当たりの電池容量が大きく低下する可能性がある。バインダーは、より好ましくは3質量%以上25質量%以下である。

[0018] 正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれは、焼成時に各グリーンシート内におけるマトリックス構造の形成を促進し、焼成温度を低下させる焼成助剤を含有していてもよい。焼成助剤は活物質及び固体電解質と反応せず、固体電解質の焼成温度よりも軟化点温度が低ければ特に限定はされず、例えばホウ素化合物を用いることができる。各グリーンシートの焼成助剤の含有量と焼成温度を調整することで

、積層焼成体を焼成により形成する際に、各層の内部歪や内部応力によるクラックを防止すると共に、マトリックス構造の形成を促進することができる。

[0019] 正極層グリーンシート、負極層グリーンシート及び固体電解質層グリーンシートそれぞれは、屈曲耐性を向上させるために可塑剤を含有してもよく、可塑剤としては焼成温度以下で揮発すれば特には限定されず、例えばフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等を用いることができる。

正極スラリー、負極スラリー及び固体電解質スラリーそれぞれに用いる溶媒は、上記バインダーを溶解可能であれば特に限定されず、例えば、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールエチルエーテル、イソホロン、乳酸ブチル、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ベンジルアルコール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤、及び水を用いることができる。なお、これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。スラリーの乾燥が容易であることから、溶媒の沸点は220℃以下であることが好ましい。

[0020] 正極スラリー、負極スラリー及び固体電解質スラリーは、上述した活物質、固体電解質、バインダー、導電助剤、焼成助剤、溶媒等を混合することで作製できる。スラリーの混合方法は特に限定されず、必要に応じて、増粘剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤のような添加剤を添加してもよい。

正極スラリー、負極スラリー及び固体電解質スラリーの塗布及び印刷方法としては、具体的には、ドクターブレード法、カレンダー法、スピンコート法、ディップコート法、インクジェット法、オフセット法、ダイコート法、スプレー法、スクリーン印刷法等を用いることができる。

[0021] 正極スラリー、負極スラリー及び固体電解質スラリーの乾燥方法は、特に

限定されず、例えば、加熱乾燥、減圧乾燥、加熱減圧乾燥等を用いることができる。乾燥雰囲気は、特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、不活性雰囲気（窒素、アルゴン雰囲気）下で行うことができる。

正極層グリーンシート及び負極層グリーンシートは所望の電池容量に応じて、厚さを選択することができる。

[0022] 固体電解質層の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲となることが好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄いと、正極層と負極層が短絡し、全固体二次電池の性能が低下するだけでなく、安全性も低下する可能性がある。 $500\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いと固体電解質層におけるリチウムイオン等の伝導イオンの移動が阻害され、全固体二次電池の出力が低くなる可能性がある。

集電箔としては、導電性を有していれば材料は特に限定はされず、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、銅、パラジウム、金及び白金等の金属材料を用いることができる。後述する焼成条件で熔融及び分解しないことや、集電箔にかかる電池作動電位や導電性を考慮して選択することが好ましい。

[0023] 本発明の一実施形態における全固体二次電池は、バインダーを含有する電池構成層前駆体、例えば正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート、及び負極層グリーンシートを焼成し、バインダーを脱脂して積層することで形成される。その全固体二次電池は、例えば各焼成体である正極層、固体電解質層、及び負極層をこの順に積層して集電箔で挟み込む、又は正極層、固体電解質層、負極層をこの順に積層した積層構造における正極層、負極層の固体電解質層とは反対面上に集電層を形成して積層構造を集電層で挟み込むことで作製することができる。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いることができる。

[0024] また、本発明の一実施形態における全固体二次電池は、バインダーを含有する電池構成層前駆体の積層体、例えば正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートを含む積層体グリーンシートを作製して焼成し、バインダーを脱脂することでも形成される。積層体グリー

ンシートを集電箔で挟み込む、又は積層体グリーンシート上に集電層を形成し、一括焼成することで作製することもできる。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いることができる。

[0025] また、本発明の一実施形態における全固体二次電池は、集電箔上にバインダーを含有する電池構成層前駆体の積層体、例えば正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート、及び負極層グリーンシートを含む積層体グリーンシートを形成した集電箔付き積層体グリーンシートを作製して焼成し、バインダーを脱脂することでも形成される。また全固体二次電池は、集電箔付き積層体グリーンシートの集電箔から最も離れた正極層グリーンシート、又は負極層グリーンシート上に集電箔を貼り合わせる、もしくは集電層を形成して一括焼成することでも作製することができる。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いることができる。

[0026] さらに、本発明の一実施形態における全固体二次電池は、直列全固体二次電池として形成することができる。例えば、バインダーを含有する電池構成層前駆体、例えば正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート、及び負極層グリーンシートを焼成し、バインダーを脱脂して得られた各焼成体である正極層、固体電解質層及び負極層を、集電箔を挟み込み、連続的に積層することで形成される。又は固体電解質層に接していない正極層及び負極層それぞれの上に集電層を形成し、連続的に積層することで形成することができる。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いることができる。

[0027] また、本発明の一実施形態における直列全固体二次電池としての全固体二次電池は、集電箔を介して積層体グリーンシートを連続的に積層した連続積層体グリーンシートを焼成し、バインダーを脱脂することでも形成される。また全固体二次電池は、積層体グリーンシートの固体電解質層に接していない正極層及び負極層それぞれの上に集電層を形成し、連続的に積層した連続積層体グリーンシートを焼成し、バインダーを脱脂することでも形成される。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いるこ

とができる。

[0028] また、本発明の一実施形態における直列全固体二次電池としての全固体二次電池は、集電箔付き積層体グリーンシートを連続的に積層した連続積層体グリーンシートを作製して焼成し、バインダーを脱脂することでも形成される。集電箔付き連続積層体グリーンシートの集電箔から最も離れた正極層グリーンシート又は負極層グリーンシート上に集電箔を貼り合わせて、もしくは集電層を形成して一括焼成することでも作製することができる。焼成条件は、積層焼成体の形成における焼成条件と同様の条件を用いることができる。

焼成工程における加熱温度は、電池構成層前駆体に含まれるバインダーの熱分解温度以上であり、且つ、電極活物質の酸化温度未満又は集電箔の燃焼温度未満の温度であり、具体的には300℃以上1100℃以下が好ましく、さらには300℃以上900℃以下が好ましい。

[0029] 加熱温度が300℃より低いとバインダーが燃焼しきらずに残渣となり、電子伝導やイオン伝導を阻害する可能性がある。加熱温度が1100℃よりも高いと固体電解質が熔融・変質しイオン伝導を阻害する可能性がある。焼成工程での雰囲気は、特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、不活性雰囲気（窒素、アルゴン雰囲気）下で行うことができるが、活物質と集電箔の反応や集電箔の導電性低下が懸念される場合は、不活性雰囲気下で行われることが望ましい。焼成工程の時間は、使用するバインダーが十分に分解される時間であればよく、特に限定されない。

直列全固体二次電池に用いられる連続積層体グリーンシートは、複数個の積層体グリーンシートのうち、一方の積層体グリーンシートの集電箔と他方の積層体グリーンシートの正極層グリーンシート又は負極層グリーンシートとが隣接するように貼り合わせて形成される。積層体グリーンシートの貼り合わせ方法は特に限定されず、例えば平板プレス、ロールプレス、ホットプレス、冷間静水圧プレス、熱間静水圧プレス等を用いることができる。

[0030] このように、本発明の一実施形態における全固体二次電池は、正極層、固

体電解質層及び負極層を含む全固体二次電池において、正極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量、固体電解質層に含まれる単位質量当たりの炭化物量及び負極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が、正極層＞固体電解質層、且つ、負極層＞固体電解質層の関係を満足するようにした。そのため、固体電解質層の電子移動抵抗を高く保ち、正極層及び負極層の電子移動抵抗を低く保つことで、金属集電箔と正極層の間、金属集電箔と負極層との間の界面抵抗を低く抑えた全固体二次電池を実現することができる。

具体的には、例えば正極層前駆体及び負極層前駆体それぞれが含有する樹脂の炭化率を、固体電解質層前駆体が含有する樹脂の炭化率よりも大きくすることで、大きな容量を発揮する全固体二次電池を実現することができる。

[0031] また、例えば正極層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量、固体電解質層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量及び負極層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量が、正極層＞固体電解質層、且つ、負極層＞固体電解質層の関係を満足するように、有機樹脂からなるバインダーの種類や含有量を設定する。これによって、正極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量、固体電解質層に含まれる単位質量当たりの炭化物量及び負極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が、正極層＞固体電解質層、且つ、負極層＞固体電解質層の関係を満足する全固体二次電池を容易に形成することができる。また、例えば正極層の前駆体が含有する樹脂であるバインダーの炭化率、固体電解質層の前駆体が含有する樹脂であるバインダーの炭化率及び負極層の前駆体が含有する樹脂であるバインダーの炭化率が、正極層＞固体電解質層、且つ、負極層＞固体電解質層の関係を満足するように、バインダーを選定する。これによって、例えば、炭化率の大きなバインダーを選定することによってバインダーの含有量を少なくすることができ、逆に担架率の小さなバインダーを用いる場合には、バインダーの含有量を増加させることによって、全固体二次電池の各層に含まれる単位質量当たりの炭化物量を容易に調整することができる。

[0032] また、正極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が固体電解質層に含ま

れる単位質量当たりの炭化物量よりも大きく、且つ、負極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が固体電解質層に含まれる単位質量当たりの炭化物量よりも多くなるように、バインダーを選定することによって実現することができるため、製造工程の増加やコスト上昇等を伴うことなく全固体二次電池の高容量化を図ることができる。

実施例

[0033] 以下に、本発明の一実施形態に係る全固体二次電池について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明する。なお、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

なお、以後の記載において、焼成前のペレット、焼成前のグリーンシートを、ペレット前駆体、グリーンシート前駆体といい、焼成後のペレット、焼成後のグリーンシートを、ペレット焼成体、グリーンシート焼成体という。

[0034] (実施例1)

<正極層ペレット前駆体の作製>

正極活物質としてコバルト酸リチウム LiCoO_2 (以下、 LCO という。) 粉末50質量部、無機固体電解質として $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (以下、 LAGP という。) 粉末50質量部、バインダーとしてエチルセルロース (和光純薬製) 16質量部を、乳鉢を用いて混合した。このようにして得られた混合物を、熱プレス機を用いて $1000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧し、直径10mm、厚さ1.1mmの円筒状の正極層ペレット前駆体に成形した。

[0035] <固体電解質層ペレット前駆体の作製>

無機固体電解質として LAGP 粉末100質量部、バインダーとしてポリビニルブチラール (クラレ製) 16質量部を、乳鉢を用いて混合した。このようにして得られた混合物を、熱プレス機を用いて $1000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧し、直径10mm、厚さ1.1mmの円筒状の固体電解質層ペレット前駆体に成形した。

<負極層ペレット前駆体の作製>

負極活物質としてチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （以下、LTOという。）粉末50質量部、無機固体電解質としてLAGP粉末50質量部、バインダーとしてエチルセルロース16質量部を、乳鉢を用いて混合した。このようにして得られた混合物を、熱プレス機を用いて 1000 kg f/cm^2 で加圧し、直径10 mm、厚さ1.1 mmの円筒状の負極層ペレット前駆体に成形した。

[0036] <脱脂・焼成工程>

上記の正極層ペレット前駆体、固体電解質層ペレット前駆体、負極層ペレット前駆体を、それぞれ窒素気流中、昇温速度 20°C/min で室温から 500°C まで昇温し、 500°C で30分間保持して脱脂を実施した。脱脂後、昇温速度 20°C/min で 500°C から 800°C まで昇温し、 800°C で30分間保持した後、炉内放冷で室温まで冷却して、正極層ペレット、固体電解質層ペレット、及び負極層ペレットそれぞれの焼成体を得た。

[0037] <全固体二次電池の作製工程>

上述のようにして得た正極層ペレット焼成体、固体電解質層ペレット焼成体及び負極層ペレット焼成体を用いて、図1に示す全固体二次電池を作製した。具体的には、正極層ペレット焼成体13、固体電解質層ペレット焼成体12及び負極層ペレット焼成体11をこの順に積層した積層体を用意した。そして、その積層体を、未焼成金属集電箔14としての2枚のステンレス箔で挟み込んで圧着した。すなわち、負極層ペレット焼成体11及び正極層ペレット焼成体13における、固体電解質層ペレット焼成体12とは逆側の面にそれぞれ、未焼成金属集電箔14としての2枚のステンレス箔を積層し、熱プレス機を用いて 1000 kg f/cm^2 で圧着して、全固体二次電池を作製した。

[0038] （実施例2）

<スラリー作製工程>

<正極層グリーンシート用スラリーの作製>

正極活物質としてLCO粉末50質量部、無機固体電解質としてLAGP

粉末 50 質量部、バインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を 16 質量部、可塑剤としてフタル酸ジブチル（DBP）4.8 質量部、溶剤テルピネオール 22 質量部を混合してスラリーとし、このスラリーを脱泡して正極層グリーンシート用スラリーを作製した。

[0039] <無機固体電解質層グリーンシート用スラリーの作製>

無機固体電解質としてLAGP粉末 100 質量部、バインダーとしてポリビニルブチラルを 16 質量部、可塑剤としてDBP 4.8 質量部、溶剤テルピネオール 22 質量部を混合してスラリーとし、このスラリーを脱泡して無機固体電解質層グリーンシート用スラリーを作製した。

<負極層グリーンシート用スラリーの作製>

負極活物質としてLTO粉末 50 質量部、無機固体電解質としてLAGP粉末 50 質量部、バインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を 16 質量部、可塑剤としてDBP 4.8 質量部、溶剤テルピネオール 22 質量部を混合してスラリーとし、このスラリーを脱泡して負極層グリーンシート用スラリーを作製した。

[0040] <グリーンシート前駆体の作製工程>

離型PETフィルム上に、上述のようにして作製した正極層グリーンシート用スラリー、無機固体電解質層グリーンシート用スラリー、負極層グリーンシート用スラリーをそれぞれ塗布し、乾燥させた後、離型PETフィルムを剥離することで、正極層グリーンシート前駆体、無機固体電解質層グリーンシート前駆体、負極層グリーンシート前駆体それぞれを作製した。

<脱脂・焼成工程>

上述のようにして作製した正極層グリーンシート前駆体、無機固体電解質層グリーンシート前駆体、及び負極層グリーンシート前駆体を、実施例 1 に記載の方法で各々焼成し、正極層焼成体、無機固体電解質層焼成体、及び負極層焼成体を得た。

[0041] <全固体二次電池の作製工程>

上述のようにして得た正極層焼成体、固体電解質層焼成体及び負極層焼成

体を用いて、図2に示す全固体二次電池を作製した。具体的には、正極層焼成体23、固体電解質層焼成体22及び負極層焼成体21をこの順に積層した積層体を用意した。そして、その積層体を、未焼成金属集電箔14としての2枚のステンレス箔で挟み込んで圧着した。すなわち、正極層焼成体23及び負極層焼成体21における固体電解質層焼成体22とは逆側の面にそれぞれ、未焼成金属集電箔14としての2枚のステンレス箔を積層し、熱プレス機を用いて1000kgf/cm²で圧着して、全固体二次電池を作製した。

[0042] (実施例3)

<スラリー作製工程>

スラリー作製工程は、実施例2と同様の操作を行った。これにより、正極層グリーンシート用スラリー、無機固体電解質層グリーンシート用スラリー、負極層グリーンシート用スラリーを作製した。

<積層体グリーンシート前駆体の作製工程>

離型PETフィルム上に正極層グリーンシート用スラリー、無機固体電解質層グリーンシート用スラリー、負極層グリーンシート用スラリーをそれぞれ塗布し、乾燥させた後、離型PETフィルムを剥離することで、正極層グリーンシート前駆体、無機固体電解質層グリーンシート前駆体、及び負極層グリーンシート前駆体を作製した。作製した正極層グリーンシート前駆体、無機固体電解質層グリーンシート前駆体、及び負極層グリーンシート前駆体をこの順に積層し、熱プレス機を用いて1000kgf/cm²で圧着し、積層体グリーンシート前駆体を作製した。

[0043] <脱脂・焼成工程>

作製した積層体グリーンシート前駆体を実施例1に記載の方法で焼成し、正極層、無機固体電解質層、及び負極層が積層された積層焼成体を得た。

<全固体二次電池の作製工程>

上述のようにして得た、積層焼成体を用いて、図3に示す全固体二次電池を作製した。具体的には、正極層焼成体23、固体電解質層焼成体22及び

負極層焼成体 2 1 がこの順に積層されてなる積層焼成体 2 4 を用意した。そして、その積層焼成体 2 4 を、未焼成金属集電箔 1 4 としての 2 枚のステンレス箔で挟み込んで圧着した。すなわち、正極層焼成体 2 3 及び負極層焼成体 2 1 における、固体電解質層焼成体 2 2 とは逆側の面にそれぞれ未焼成金属集電箔 1 4 としての 2 枚のステンレス箔を積層し、熱プレス機を用いて 1000 kg f / cm^2 で圧着して、全固体二次電池を作製した。

[0044] (実施例 4)

<スラリー作製工程>

スラリー作製工程は、実施例 2 と同様の操作を行った。これにより、正極スラリー、無機固体電解質スラリー、負極スラリーを作製した。

<集電箔付き積層体グリーンシート前駆体の作製工程>

正極集電箔として、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス箔を使用し、このステンレス箔上に、作製した正極スラリーを塗布し、乾燥させて正極層グリーンシートを形成した。この正極層グリーンシート上に、無機固体電解質スラリーを塗布した後、乾燥させて無機固体電解質層グリーンシートを形成した。最後に無機固体電解質層グリーンシート上に、負極スラリーを塗布し乾燥させて、負極層グリーンシートを形成し、さらに負極層グリーンシート上に負極集電箔を貼り合せ、熱プレス機を用いて 1000 kg f / cm^2 で圧着し、集電箔付き積層体グリーンシート前駆体を作製した。

[0045] <脱脂・焼成工程、全固体二次電池の作製工程>

上述のようにして作製した集電箔付積層体グリーンシート前駆体を用いて図 4 に示す全固体二次電池を作製した。具体的には、集電箔付積層体グリーンシート前駆体を実施例 1 に記載の方法で焼成し、正極層焼成体 2 3、固体電解質層焼成体 2 2 及び負極層焼成体 2 1 がこの順に積層されてなる積層焼成体 2 4 を用意した。そして、その積層焼成体 2 4 を、焼成金属集電箔 2 5 としての 2 枚のステンレス箔の焼成体で挟み込んだ。すなわち、正極層焼成体 2 3 及び負極層焼成体 2 1 における、固体電解質層焼成体 2 2 とは逆側の面にそれぞれ焼成金属集電箔 2 5 としてのステンレス箔の焼成体を積層して

全固体二次電池を作製した。

[0046] (実施例 5)

＜スラリー作製工程＞

スラリー作製工程は、実施例 2 と同様の操作を行った。これにより、正極スラリー、無機固体電解質スラリー、及び負極スラリーを作製した。

＜集電箔付き連続積層体グリーンシート前駆体の作製工程＞

正極集電箔として、厚み $20\ \mu\text{m}$ のステンレス箔を使用し、このステンレス箔上に、作製した正極スラリーを塗布し、乾燥させて正極層グリーンシートを形成した。この正極層グリーンシート上に、無機固体電解質スラリーを塗布し、乾燥させて、無機固体電解質層グリーンシートを形成した。最後に無機固体電解質層グリーンシート上に、負極スラリーを塗布し、乾燥させて、負極層グリーンシートを形成した。これにより、集電箔付き積層体グリーンシートを作製した。

このようにして作製された集電箔付き積層体グリーンシートを複数個（図 5 の場合には 5 個）積層し、連続積層体グリーンシートを作製した。連続積層体グリーンシート上に、厚み $20\ \mu\text{m}$ のステンレス箔を乗せてこれを負極集電箔とし、熱プレス機を用いて $1000\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ で圧着し、集電箔付き連続積層体グリーンシート前駆体を作製した。

[0047] ＜脱脂・焼成工程、直列全固体二次電池の作製工程＞

上述のようにして作製した集電箔付き連続積層体グリーンシート前駆体を用いて、図 5 に示す直列全固体二次電池を作製した。具体的には、作製した集電箔付き連続積層体グリーンシート前駆体を実施例 1 に記載の方法で焼成し、正極層焼成体 23、固体電解質層焼成体 22 及び負極層焼成体 21 がこの順に積層されてなる積層焼成体 24 を複数用意した。その複数の積層焼成体 24 を、焼成金属集電箔 25 としてのステンレス箔の焼成体を介して直列に（図 5 の場合には 5 個）積層し、その両端を、正極集電箔及び負極集電箔としてのステンレス箔の金属集電箔 25 で挟み込んで、直列全固体二次電池を作製した。

[0048] (実施例 6)

正極層ペレット前駆体及び負極層ペレット前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用し、固体電解質層ペレット前駆体のバインダーとしてアクリルポリマー（綜研化学製）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

(実施例 7)

正極層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用し、固体電解質層グリーンシート前駆体のバインダーとしてアクリルポリマー（綜研化学製）を使用したこと以外は、実施例 2 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

[0049] (実施例 8)

正極層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用し、固体電解質層グリーンシート前駆体のバインダーとしてアクリルポリマー（綜研化学製）を使用したこと以外は、実施例 3 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

(実施例 9)

正極層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用し、固体電解質層グリーンシート前駆体のバインダーとしてアクリルポリマー（綜研化学製）を使用したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

(実施例 10)

正極層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用し、固体電解質層グリーンシート前駆体のバインダーとしてアクリルポリマー（綜研化学製）を使用したこと以外は、実施例 5 と同様の方法で直列全固体二次電池を作製した。

[0050] (比較例 1)

正極層ペレット前駆体、固体電解質層ペレット前駆体及び負極層ペレット前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用したこと

以外は、実施例 1 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

(比較例 2)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用したこと以外は、実施例 2 と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

[0051] (比較例 3)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用したこと以外は、実施例 3 と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

(比較例 4)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

[0052] (比較例 5)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてエチルセルロース（和光純薬製）を使用したこと以外は、実施例 5 と同様の方法で、直列全固体二次電池を作製した。

(比較例 6)

正極層ペレット前駆体、固体電解質層ペレット前駆体及び負極層ペレット前駆体のバインダーとしてポリビニルブチラール（クラレ製）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で全固体二次電池を作製した。

[0053] (比較例 7)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてポリビニルブチラール（クラ

レ製)を使用したこと以外は、実施例2と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

(比較例8)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてポリビニルブチラール(クラレ製)を使用したこと以外は、実施例3と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

[0054] (比較例9)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてポリビニルブチラール(クラレ製)を使用したこと以外は、実施例4と同様の方法で、全固体二次電池を作製した。

(比較例10)

正極層グリーンシート前駆体、固体電解質層グリーンシート前駆体及び負極層グリーンシート前駆体のバインダーとしてポリビニルブチラール(クラレ製)を使用したこと以外は、実施例5と同様の方法で、直列全固体二次電池を作製した。

[0055] 次に、このようにして作製した実施例及び比較例における全固体二次電池及び直列全固体二次電池について、電池特性の評価を行った。

<炭化率測定>

まず、各実施例及び比較例で用いたバインダーの種類毎に炭化率を測定した。つまり、ポリビニルブチラール、アクリルポリマー、エチルセルロースの3種類について、炭化率を測定した。具体的には、焼成ボートに1gのバインダーを載せ、窒素フロー下において800℃30分間焼成した後、再度質量測定を行い、以下の計算式で炭化率を算出した。算出結果を表1に示す。

$$\text{炭化率 (\%)} = \text{焼成後炭化物質量} / \text{焼成前バインダー質量 (1 g)} \times 100$$

[0056] ＜炭化物量測定＞

各実施例及び比較例で用いた各種バインダーを使用した固体電解質層ペレットを用いて炭化物量の測定を行った。具体的には、実施例 1 に示した方法で作製した固体電解質層ペレットの質量測定を行い、質量 A とした。その後、再度大気雰囲気下において 800℃ 30 分間焼成して質量測定を行い、質量 B とした。そして、以下の計算式で炭化物量（残存炭化物量）を算出した。算出結果を表 2 に示す。なお、固体電解質層ペレット質量は 1 g とした。

$$\text{炭化物量 (mg)} = \text{質量 A} - \text{質量 B}$$

[0057] ＜電池特性評価＞

電池特性評価は以下の方法で実施した。

各実施例及び比較例に示す全固体二次電池及び直列全固体二次電池を、それぞれ 5 個ずつ作製し、電池特性評価を行った。具体的には、0.1 C の定電流法によって 2.7 V まで充電し、その後 0.1 C にて 1.5 V まで放電し、その放電量を放電容量 A とした。放電容量 A は 5 個の電池の平均値とした。その後、0.1 C にて 2.7 V まで充電し、1 C にて 1.5 V まで放電し、放電容量 B を求めた。放電容量 B も 5 個の二次電池の平均値とした。放電容量 A、B 共に、正極活物質あたりの放電容量である。そして、放電容量 B と放電容量 A の放電容量の比（放電容量 B / 放電容量 A × 100 (%)）で表される放電容量維持率を求めた。算出結果を表 3 に示す。放電容量維持率が高いほど、電池としての出力特性に優れた、内部抵抗が小さい全固体二次電池であることを意味する。

[0058] [表1]

バインダー	炭化率 (%)
ポリビニルブチラール	1. 1
アクリルポリマー	0. 6
エチルセルロース	7. 1

[0059] [表2]

バインダー	炭化物量 (mg)
ポリビニルブチラール	1. 5 8
アクリルポリマー	0. 8 9
エチルセルロース	10. 0 2

[0060] [表3]

	放電容量A (mA h/g)	放電容量B (mA h/g)	放電容量維持率 (%)
実施例 1	1 0 3	4 8	4 7
実施例 2	1 0 1	4 5	4 5
実施例 3	1 0 6	5 3	5 0
実施例 4	1 0 8	5 4	5 0
実施例 5	8 6	4 0	4 7
実施例 6	1 0 4	5 0	4 8
実施例 7	1 0 1	4 7	4 7
実施例 8	1 0 7	5 5	5 1
実施例 9	1 0 8	5 6	5 2
実施例 1 0	8 8	4 3	4 9
比較例 1	9 0	4 2	4 7
比較例 2	8 8	3 9	4 4
比較例 3	9 2	4 5	4 9
比較例 4	9 3	4 6	4 9
比較例 5	7 2	3 2	4 4
比較例 6	1 0 2	3 8	3 7
比較例 7	1 0 0	3 6	3 6
比較例 8	1 0 4	4 1	3 9
比較例 9	1 0 6	4 2	4 2
比較例 1 0	8 3	3 2	3 9

[0061] <評価結果>

表 1 に示すように、ポリビニルブチラル及びアクリルポリマーの炭化率は、エチルセルロースの炭化率と比較して著しく低いことが判明した。表 2 に示すように、炭化率測定結果と同様に、固体電解質層におけるポリビニルブチラル及びアクリルポリマーの残存炭化物量は、エチルセルロースの残存炭化物量と比較して著しく低かった。

また表 3 に示すように、正極層前駆体及び負極層前駆体にバインダーとしてエチルセルロース、固体電解質層前駆体にバインダーとしてポリビニルブチラルを使用した実施例 1 ～ 4 に示す全固体二次電池は、放電容量 A が 1 0 0 mA h/g 以上を示し、放電容量維持率も 4 5 % 以上を示した。また、正極層前駆体及び負極層前駆体にバインダーとしてエチルセルロース、固体電解質層前駆体にバインダーとしてアクリルポリマーを使用した実施例 6 ～ 9 に示す全固体二次電池も、放電容量 A は 1 0 0 mA h/g 以上を示し、放電容量維持率も 4 5 % 以上を示した。

[0062] 一方、正極層、固体電解質層及び負極層の全層の前駆体にバインダーとし

てエチルセルロースを使用した比較例 1～4 に示す全固体二次電池は、放電容量 A が 100 mAh/g を下回った。

また、正極層、固体電解質層、負極層の全層の前駆体にバインダーとしてポリビニルブチラールを使用した比較例 6～9 に示す全固体二次電池は、放電容量 A は 100 mAh/g 以上を示したが、放電容量 B は低く、実施例 1～4、6～9 の放電容量維持率を下回った。

[0063] さらに、直列全固体二次電池においても上記の単層全固体二次電池と同様の傾向を示し、放電容量 A は実施例 5、10、比較例 10 で大差なく、比較例 5 を上回った。また、放電容量 B は実施例 5、10 が比較例 5、10 を上回った。

以上より、固体電解質層前駆体のバインダーとして、炭化率の低いポリビニルブチラール又はアクリルポリマーを使用することで、正極層と負極層間のマイクロショートが抑制されて、高い放電容量 A を示すことが確認された。また、正極層及び負極層の前駆体のバインダーとして、炭化率の高いエチルセルロースを使用することで、正極層及び負極層の電子伝導度が向上して、高い放電容量 B 及び高い放電容量維持率を示すことが確認された。

[0064] 以上、本願が優先権を主張する、日本国特許出願 2016-032359 号（2016 年 2 月 23 日出願）の全内容は、参照により本開示の一部をなす。

また、各実施形態により本発明を説明したが、本発明の範囲は、図示され記載された例示的な実施形態に限定されるものではなく、本発明が目的とするものと均等な効果をもたらす全ての実施形態をも含む。さらに、本発明の範囲は、請求項により画される発明の特徴の組合せに限定されるものではなく、全ての開示されたそれぞれの特徴のうち特定の特徴のあらゆる所望する組合せによって画されうる。

符号の説明

- [0065] 11 負極層ペレット焼成体
12 固体電解質層ペレット焼成体

- 1 3 正極層ペレット焼成体
- 1 4 未焼成金属集電箔
- 2 1 負極層焼成体
- 2 2 固体電解質層焼成体
- 2 3 正極層焼成体
- 2 4 積層焼成体
- 2 5 焼成金属集電箔

請求の範囲

- [請求項1] 正極層、固体電解質層及び負極層を含む全固体二次電池において、
前記正極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量、前記固体電解質層に含まれる単位質量当たりの炭化物量及び前記負極層に含まれる単位質量当たりの炭化物量が、前記正極層＞前記固体電解質層、且つ、前記負極層＞前記固体電解質層の関係を満足することを特徴とする全固体二次電池。
- [請求項2] 正極層、固体電解質層及び負極層を含む全固体二次電池の製造方法であって、
前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の前駆体を焼成する工程を含み、
前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の前駆体はそれぞれ焼成されることにより炭化する樹脂を含有し、
前記正極層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量、前記固体電解質層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量及び前記負極層の前駆体の焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量が、前記正極層＞前記固体電解質層、且つ、前記負極層＞前記固体電解質層の関係を満足するように前記樹脂の種類及び含有量を設定することを特徴とする全固体二次電池の製造方法。
- [請求項3] 前記正極層の前駆体が含有する樹脂の炭化率、前記固体電解質層の前駆体が含有する樹脂の炭化率及び前記負極層の前駆体が含有する樹脂の炭化率が、前記正極層＞前記固体電解質層、且つ、前記負極層＞前記固体電解質層の関係を満足することを特徴とする請求項2に記載の全固体二次電池の製造方法。
- [請求項4] 前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の各前駆体として、
正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートを用いることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の全固体二次電池の製造方法。

- [請求項5] 前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の前駆体として、
正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートをこの順に積層した積層体グリーンシートを用いることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の全固体二次電池の製造方法。
- [請求項6] 前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の前駆体として、
集電箔上に、正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートをこの順に積層した集電箔付き積層体グリーンシートを用いることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の全固体二次電池の製造方法。
- [請求項7] 前記正極層、前記固体電解質層及び前記負極層の前駆体として、
前記集電箔付き積層体グリーンシートを複数積層してなる連続積層体グリーンシートを用いることを特徴とする請求項6に記載の全固体二次電池の製造方法。
- [請求項8] 正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートがこの順に積層された全固体二次電池用の積層体グリーンシートであって、
前記正極層グリーンシート、前記固体電解質層グリーンシート及び前記負極層グリーンシートはそれぞれ焼成されることにより炭化する樹脂を含有し、
前記正極層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量、前記固体電解質層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量及び前記負極層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量が、前記正極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシート、且つ、前記負極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシートの関係を満足するように前記樹脂の種類及び含有量を設定することを特徴とする全固体二次電池用の積層体グリーンシート。

[請求項9] 前記正極層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率、前記固体電解質層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率及び前記負極層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率が、前記正極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシート、且つ、前記負極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシートの関係を満足することを特徴とする請求項8に記載の全固体二次電池用の積層体グリーンシート。

[請求項10] 集電箔上に正極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート及び負極層グリーンシートがこの順に積層された全固体二次電池用の集電箔付き積層体グリーンシートであって、

前記正極層グリーンシート、前記固体電解質層グリーンシート及び前記負極層グリーンシートはそれぞれ焼成されることにより炭化する樹脂を含有し、

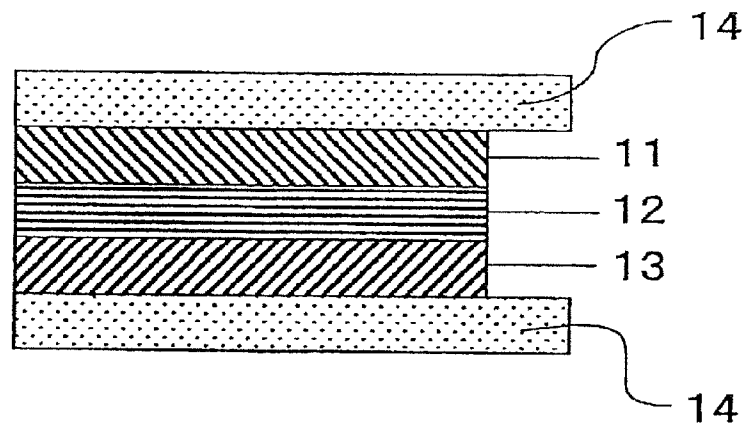
前記正極層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量、前記固体電解質層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量及び前記負極層グリーンシートの焼成後の単位質量当たりの焼成残存炭化物量が、前記正極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシート、且つ、前記負極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシートの関係を満足するように前記樹脂の種類及び含有量を設定することを特徴とする全固体二次電池用の集電箔付き積層体グリーンシート。

[請求項11] 前記正極層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率、前記固体電解質層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率及び前記負極層グリーンシートが含有する樹脂の炭化率が、前記正極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシート、且つ、前記負極層グリーンシート>前記固体電解質層グリーンシートの関係を満足することを特徴とする請求項10に記載の全固体二次電池用の集電箔付き積層体グリーンシート。

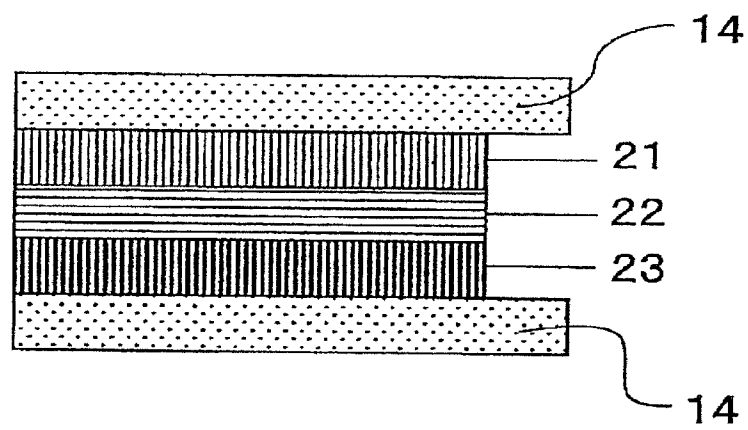
[請求項12] 請求項10又は請求項11に記載の集電箔付き積層体グリーンシ

トを複数積層してなることを特徴とする全固体二次電池用の連続積層体グリーンシート。

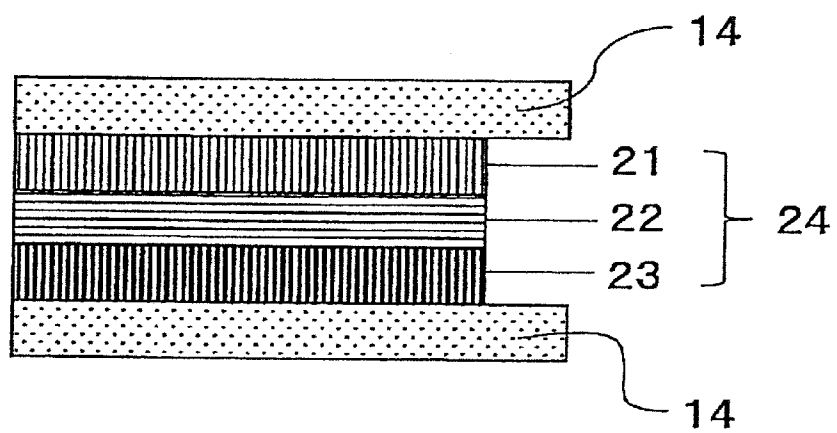
[図1]



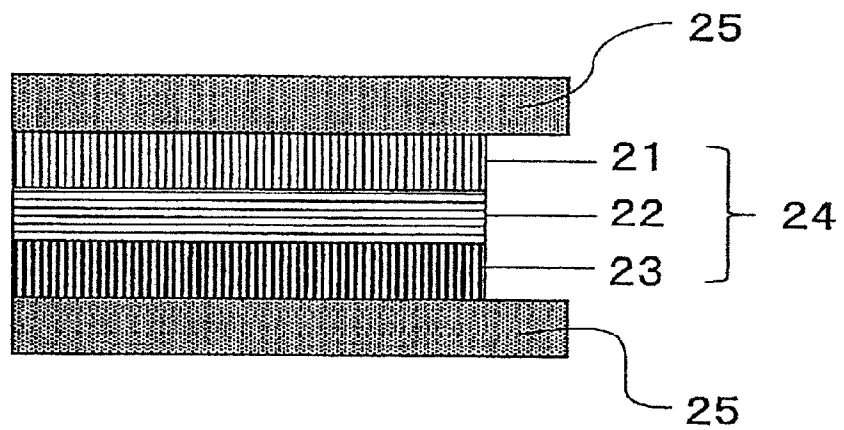
[図2]



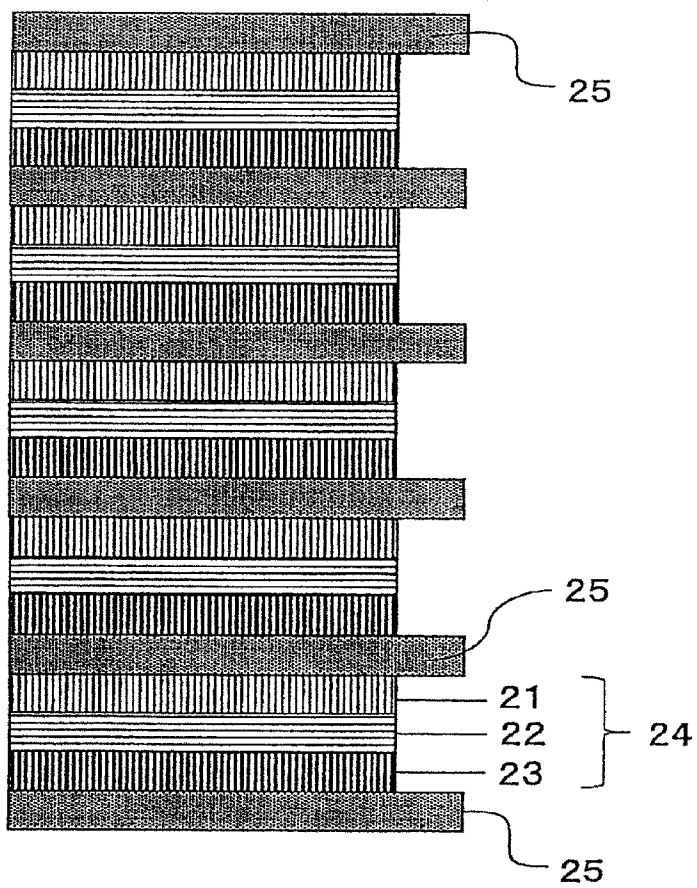
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0585

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-69843 A (FDK Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims 1, 5; paragraphs [0011], [0023] to [0036] (Family: none)	1-3 4, 5, 8, 9 6, 7, 10-12
Y	JP 2015-60737 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 30 March 2015 (30.03.2015), claim 9; paragraphs [0049], [0050] (Family: none)	4, 5, 8, 9
Y	WO 2011/132627 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claim 5; paragraph [0033] & US 2012/115039 A1 paragraph [0036] & CN 102473960 A	4, 5, 8, 9

☒ 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
03 March 2017 (03.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003227

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 2012-238545 A (Toyota Motor Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraph [0020] (Family: none)	4, 5, 8, 9
A	JP 2014-116156 A (Mitsubishi Electric Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2015-69843 A (FDK株式会社) 2015.04.13, [請求項1], [請求項5], [0011], [0023]-[0036] (ファミリーなし)	1-3 4, 5, 8, 9 6, 7, 10-12
Y	JP 2015-60737 A (株式会社村田製作所) 2015.03.30, [請求項9], [0049], [0050] (ファミリーなし)	4, 5, 8, 9
Y	WO 2011/132627 A1 (株式会社村田製作所) 2011.10.27, [請求項5], [0033] & US 2012/115039 A1, [0036] & CN 102473960 A	4, 5, 8, 9

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

03.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3641

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-238545 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 12. 06, [0 0 2 0] (ファミリーなし)	4, 5, 8, 9
A	JP 2014-116156 A (三菱電機株式会社) 2014. 06. 26, (ファミリーなし)	1-12