

(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
2023年12月7日(07.12.2023)



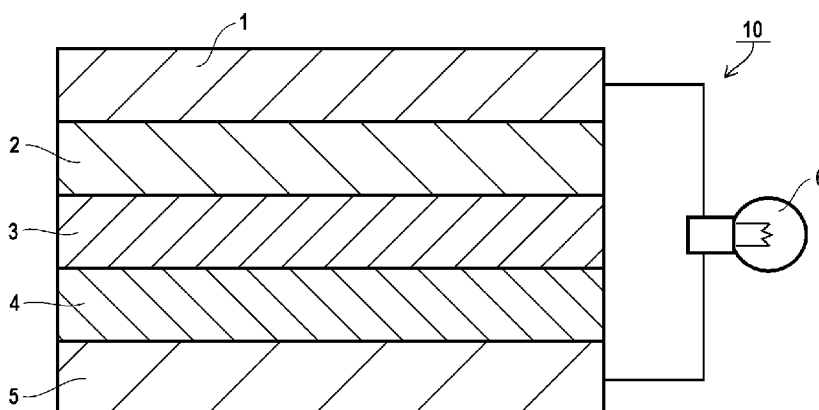
(10) 国際公開番号

WO 2023/234352 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/020288
- (22) 国際出願日: 2023年5月31日(31.05.2023)
- (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 2022-089965 2022年6月1日(01.06.2022) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白鳥 洋介 (SHIRATORI, Yosuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡辺 健太 (WATANABE, Kenta); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 齋藤 健吾 (SAITO, Kengo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 安井 伸太郎 (YASUI, Shintaro); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 東海林 雅俊 (TOKAIRIN, Masatoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 奥野 幸洋 (OKUNO, Yukihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004

(54) Title: ALL-SOLID-STATE LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING ALL-SOLID-STATE LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体リチウムイオン二次電池及び全固体リチウムイオン二次電池の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: an all-solid-state lithium-ion secondary battery comprising a positive electrode layer, a solid-state electrolyte layer, and a negative electrode layer that are arranged in that order, the solid-state electrolyte layer including a non-crystalline solid-state electrolyte that includes a lithium-containing oxide that includes Li, B, and O, and a lithium salt, the ratio of the lithium salt content to the lithium-containing oxide content in the non-crystalline solid-state electrolyte being 0.001 – 1.5 in a molar ratio, and moisture that is included in a laminated body composed of a positive electrode active material layer, the solid-state electrolyte layer, and a negative electrode active material layer being in a specific state; and a method for manufacturing the same.



東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなり、固体電解質層は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物とリチウム塩とを含む非晶状態の固体電解質を含み、非晶状態の固体電解質中、リチウム含有酸化物の含有量に対するリチウム塩の含有量の比の値がモル比で0.001~1.5であり、正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層からなる積層体に含まれる水分が特定の状態にある全固体リチウムイオン二次電池、及びその製造方法。

明 細 書

発明の名称：

全固体リチウムイオン二次電池及び全固体リチウムイオン二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体リチウムイオン二次電池及び全固体リチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウムイオン二次電池には、高いイオン伝導性を有する液体状の電解質が用いられてきた。しかしながら、液体状の電解質は可燃性であるため安全性に課題がある。また、液体状であるためコンパクト化が難しく、電池が大型化する際に容量に関する制限も問題となる。

それに対して、全固体リチウムイオン二次電池は、これらの課題を解決できる次世代電池の一つである。全固体リチウムイオン二次電池の基本的な構成を図1に示す。全固体リチウムイオン二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、隣接した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子(e^-)が供給され、そこに固体電解質層3を通過して移動したリチウムイオン(Li^+)が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたリチウムイオン(Li^+)が固体電解質層3を通過して正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球をモデル的に採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

[0003] 上記の通り、全固体リチウムイオン二次電池では、所望の充放電特性を得るために、固体電解質層には優れたリチウムイオン伝導性が求められる。

固体電解質層を構成する固体電解質としては、主に、硫化物系固体電解質又は酸化物系固体電解質が用いられている。

硫化物系固体電解質は柔らかく塑性変形するため、加圧成形するだけで粒子が結着する。それ故、硫化物系固体電解質は粒子間の界面抵抗が低く、イオン伝導性に優れている。しかし、硫化物系固体電解質は水と反応して有毒な硫化水素が発生する問題がある。

これに対し、酸化物系固体電解質は安全性が高い利点がある。しかし、酸化物系固体電解質は硬く塑性変形しにくい。酸化物系固体電解質の粒子間の結着性を高めるには、高温の焼結処理を要し、電池の生産効率、エネルギーコストの観点などで制約がある。例えば、特許文献1には、特定の元素組成のリチウム含有酸化物で形成した固体電解質が開示され、この固体電解質が高いイオン伝導性を示すことが記載されているが、このリチウム含有酸化物を固体電解質シートとして用いるためには高温の焼結処理が必要とされる。

この問題に対処した技術として、例えば、特許文献2には、25℃におけるリチウムイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であるリチウム化合物と、X線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ が特定のプロフィールを示す四ホウ酸リチウムとを含む複合体が記載されている。特許文献2記載の技術によれば、この複合体はリチウム含有酸化物で構成されているながら、四ホウ酸リチウムがリチウム化合物間において塑性変形してリチウム化合物同士をつなぐ役割を果たし、それ故、この複合体は、高温の焼結処理に付さなくても、加圧処理によって、良好なりチウムイオン伝導性を示すリチウムイオン伝導体を形成することができるとされる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-052755号公報

特許文献2：国際公開第2021/193204号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献2に記載された複合体は、リチウム含有酸化物で構成されて

いながらも柔らかく、焼結処理に付さなくても、また有機ポリマー等のバインダーを配合しなくても、粒子間の結着を担保でき、これまでの酸化物系固体電解質が達成し得なかった特性を有している。しかし、本発明者らが検討を進めたところ、全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質層として実用化するには、リチウムイオンの伝導性は現段階では十分とはいえず、実用化に向けて改善の余地があることがわかってきた。

[0006] 全固体リチウムイオン二次電池に用いる固体電解質のリチウムイオン伝導性は、全固体リチウムイオン二次電池を電池として作動させるために必須の特性である。さらに、二次電池は充電と放電とを繰り返して使用されるものであり、充放電を繰り返しても電池性能が低下しにくい特性（サイクル特性）もまた、全固体リチウムイオン二次電池に求められる重要な特性である。

[0007] 本発明は、リチウム含有酸化物を固体電解質層に用いた全固体リチウムイオン二次電池であって、上記固体電解質層は、高温の焼結処理に付さなくても、また、例えば、有機ポリマーのようなバインダーを配合しない場合であっても、粒子間の結着性に優れており、リチウムイオン伝導性がより高く、また安全性にも優れ、さらにサイクル特性にも優れた全固体リチウムイオン二次電池、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の課題は下記的手段により解決された。

[0009] [1]

正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる全固体リチウムイオン二次電池であって、

上記固体電解質層は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物とリチウム塩とを含む非晶状態の固体電解質を含み、この非晶状態の固体電解質中、上記リチウム含有酸化物の含有量に対して、上記リチウム塩の含有量の比の値がモル比で0.001～1.5であり、

正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、100℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率が7.0質量%以下

であり、100℃及び300℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率の差が0.1～5.0質量%である、全固体リチウムイオン二次電池。

〔2〕

正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる全固体リチウムイオン二次電池であって、

上記固体電解質層は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物とリチウム塩とを含む非晶状態の固体電解質を含み、この非晶状態の固体電解質中、上記リチウム含有酸化物の含有量に対して、上記リチウム塩の含有量の比の値がモル比で0.001～1.5であり、

正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体が真空乾燥処理された積層体である、全固体リチウムイオン二次電池。

〔3〕

上記リチウム含有酸化物が、 $Li_{2+x}B_{4+y}O_{7+z}$ を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$ である。

〔4〕

上記リチウム塩が下記式（1）で表される、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。



式中、 R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を示す。

〔5〕

上記リチウム含有酸化物がメカニカルミリング処理に付されたものである、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

〔6〕

上記全固体リチウムイオン二次電池が、上記の正極層と固体電解質層と負

極層とをこの順に配した積層体を密封してなるものである、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

〔7〕

上記全固体リチウムイオン二次電池の製造において、前記正極活物質層と前記固体電解質層と前記負極活物質層とを含む積層体を形成後、該積層体を真空乾燥処理に付すことを含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法。

[0010] 本発明ないし明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、リチウム含有酸化物を固体電解質層に用いており、上記固体電解質層は、高温の焼結処理に付さなくても、また、例えば、有機ポリマーのようなバインダーを配合しない場合であっても、粒子間の結着性に優れており、リチウムイオン伝導性がより高く、また安全性にも優れ、さらにサイクル特性にも優れる。また本発明の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法は、上記の本発明の全固体リチウムイオン二次電池を得るのに好適な製造方法である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、全固体リチウムイオン二次電池の構成の一例を模式化して示す断面図である。

[図2]図2は、本発明に用いる固体電解質(1)のX線回折特性を説明するためのX線回折パターンの一例を示す図である。

[図3]図3は、本発明に用いる固体電解質(1)のX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ の一例を示す図である。

[図4]図4は、本発明に用いる固体電解質(1)の固体 ${}^7\text{Li}$ -NMR測定を 20°C 又は 120°C で行った場合に得られるスペクトルの一例を示す図である。

[図5]図5は、四ホウ酸リチウム結晶の固体 ${}^7\text{Li}$ -NMR測定を 20°C 又は

120°Cで行った場合に得られるスペクトルの一例を示す図である。

[図6]図6は、本発明に用いる固体電解質(1)の固体⁷Li-NMR測定を20°Cで行った場合に得られるスペクトルの一例を示す図である。

[図7]図7は、図6に示されたピークを波形分離した図である。

[図8]図8は、本発明に用いる固体電解質(1)のラマンスペクトルの一例を示す図である。

[図9]図9は、四ホウ酸リチウム結晶のラマンスペクトルを示す図である。

[図10]図10は、粉末状のLi₂B₄O₇結晶のX線全散乱測定によって得られた還元二体分布関数G(r)を示す図である。

[図11]図11は、粉末状のLi₂B₄O₇結晶のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] [全固体リチウムイオン二次電池]

本発明の全固体リチウムイオン二次電池（以降において「本発明の二次電池」とも称す）は、正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる。固体電解質層は、後述する非晶状態の特定組成の固体電解質を用いて形成される。

本発明の二次電池は、正極層と固体電解質層と負極層との積層構造を構成する、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体（集電体を除いた積層構造）の、100°Cにおけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率（100°Cにおけるカールフィッシャー滴定法により決定される含水率）が7.0質量%以下である。カールフィッシャー滴定法に基づく含水率は、後述する実施例に記載される方法により決定することができる。正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、100°Cにおけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率は、6.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、4.0質量%以下がさらに好ましく、3.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下がさらに好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下であること

も好ましい。この含水率は通常は0.2質量%以上であり、0.4質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がより好ましく、0.7質量%以上がさらに好ましい。したがって、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、100℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率は、0.2～6.0質量%が好ましく、0.2～5.0質量%がより好ましく、0.4～4.0質量%がさらに好ましく、0.4～3.0質量%がさらに好ましく、0.4～2.0質量%がさらに好ましく、0.6～2.0質量%がさらに好ましく、0.7～1.5質量%がさらに好ましい。

また、本発明の二次電池は、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、300℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率が0.1～12.0質量%が好ましく、0.5～10.0質量%がより好ましく、1.0～8.0質量%がさらに好ましく、1.5～5.0質量%がさらに好ましく、1.5～3.0質量%がさらに好ましい。

本発明の二次電池は、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、100℃及び300℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率の差（[300℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率]－[100℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率]）が0.1～5.0質量%である。この含水率の差は、0.5～5.0質量%が好ましく、1.0～5.0質量%がより好ましく、2.0～5.0質量%がさらに好ましく、3.0～5.0質量%がさらに好ましく、3.0～4.0質量%であることも好ましい。また、上記の含水率の差は0.1～4.0質量%であることも好ましく、0.5～4.0質量%であることも好ましく、0.5～3.0質量%であることも好ましく、0.5～2.0質量%であることも好ましく、0.5～1.5質量%であることも好ましい。

[0014] 本発明の二次電池の各層について説明する。

[0015] <固体電解質層>

本発明の二次電池を構成する固体電解質層は、非晶状態（非結晶状態又は非晶質状態と同義）の特定組成の固体電解質を、又は、この固体電解質と他

の成分との混合物を、層状に成形し、通常は、真空乾燥処理を経て形成される層である。この層形成前の非晶状態の特定組成の固体電解質は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物（以降において「リチウム含有酸化物」とも称す）と、リチウム塩と、水とを含む。層形成前の非晶状態の固体電解質中、リチウム含有酸化物の含有量に対するリチウム塩の含有量の比の値（リチウム塩／リチウム含有酸化物）は、モル比で0.001～1.5である。したがって、本発明の二次電池においても、固体電解質層におけるリチウム含有酸化物の含有量に対するリチウム塩の含有量の比の値は、モル比で0.001～1.5である。また、層形成前の非晶状態の固体電解質中、リチウム含有酸化物の含有量に対する水の含有量の比の値（水／リチウム含有酸化物）は、モル比で好ましくは1～12である。以降において、上記非晶状態の特定組成の固体電解質を「固体電解質（1）」とも称す。固体電解質（1）は、通常は無機固体電解質である。

[0016] 固体電解質（1）は、非晶状態であり、塑性変形しやすい弾性特性を示す。その結果、加圧処理、乾燥処理などを経て形成される、固体電解質（1）を含む固体電解質層中において、固体電解質（1）同士の密着性、及び／又は、固体電解質（1）と他のイオン伝導体等との密着性が向上し、界面抵抗を低減でき、より優れたイオン伝導性が得られる。この固体電解質（1）を用いて固体電解質層を形成することにより、安全性の高い酸化物系固体電解質でありながらも、高温の焼結処理に付さなくても、加圧処理等によって、優れたリチウムイオン伝導性を示すリチウムイオン伝導体を形成することができる。

[0017] 固体電解質（1）に含まれる上記の水は、少なくとも束縛水を含む。固体電解質（1）が高いリチウムイオン伝導性を示す理由は定かではないが、非晶状態の固体電解質（1）において、リチウム含有酸化物の表面には柔らかい水和層が形成されやすく、この水和層中にリチウム塩由来のリチウムが多く含まれ、結果としてイオン伝導性がより高められるものと考えられる。

ここで、本発明ないし明細書において「束縛水」とは、自由水として存在

する水以外の水、又はリチウム含有酸化物に結合しているOH基を意味する。固体電解質(1)は、上記の量の水を含んでいても、固体粒子(固体粒子同士が結着した状態を含む)の状態にある。つまり、固体電解質(1)は、通常の乾燥条件では除去されない、あるいは除去されにくい束縛水を含む。なお、固体電解質(1)は固体粒子の状態を維持できれば、固体電解質(1)に含まれる水の一部は自由水でもよい。固体電解質(1)に自由水が含まれる場合、この固体電解質(1)を用いて形成した固体電解質層(正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層からなる積層体)の、後述する乾燥処理によって、自由水の少なくとも一部は除去される。また、束縛水のリチウム含有酸化物又はリチウム塩との相互作用性などに応じて、また、上記の乾燥処理条件のレベルに応じて、束縛水の一部が除去される場合がある。

[0018] 本発明において、固体電解質(1)が「非晶状態」であるとは、下記のX線回折特性を満たすことを意味する。

[0019] (X線回折特性)

固体電解質(1)のCuK α 線を用いたX線回折測定から得られたX線回折パターンにおいて、回折角 2θ が $21.6\sim 22.0^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下の第1ピーク、回折角 2θ が $25.4\sim 25.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下の第2ピーク、回折角 2θ が $33.4\sim 33.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下の第3ピーク、及び、回折角 2θ が $34.4\sim 34.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下の第4ピークのいずれも存在しないか、又は、

X線回折パターンにおいて、上記の第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク、及び第4ピークのうち少なくとも1つのピーク(以降において「ピークX」と称す)が存在する場合には、ピークXのうち少なくとも1つのピークが、下記の強度測定方法により算出した強度比が5.0以下である。

[0020] ー強度測定方法ー

ピークXのピークトップの回折角 2θ から $+0.45^\circ\sim +0.55^\circ$ の

範囲の平均強度 (A_{v1}) を算出し、ピーク X のピークトップの回折角 2θ から $-0.55^\circ \sim -0.45^\circ$ の範囲の平均強度 (A_{v2}) を算出し、上記 A_{v1} 及び A_{v2} の加算平均値を算出する。この加算平均値に対する、ピーク X のピークトップにおけるピーク強度の比の値 (ピーク X のピークトップにおけるピーク強度 / 加算平均値) を強度比とする。

[0021] X線回折特性について、より詳細に説明する。

固体電解質 (1) の Cu K α 線を用いた X 線回折測定から得られた X 線回折パターンにおいて、上記の第 1 ピーク、第 2 ピーク、第 3 ピーク、及び、第 4 ピークのいずれも存在しない場合には、上記の X 線回折特性を満たし、固体電解質 (1) は非晶状態である。

また、固体電解質 (1) の Cu K α 線を用いた X 線回折測定から得られた X 線回折パターンにおいて、上記のピーク X が存在する場合、ピーク X の少なくとも 1 つのピークが上記の強度測定方法で得られる強度比が 5.0 以下を満たす場合も、上記の X 線回折特性を満たし、固体電解質 (1) は非晶状態である。

ここで、ピークの半値全幅 (FWHM) は、ピークトップにおけるピーク強度の $1/2$ 地点でのピーク幅 ($^\circ$) を意味する。

[0022] 上記の強度測定方法について図 2 を参照してより詳しく説明する。

図 2 は、固体電解質 (1) の Cu K α 線を用いた X 線回折測定から得られる回折パターンで現れるピーク X の一例を示す図である。図 2 に示す回折パターンにおいて、ピークトップの強度が強度 1 を示す特定ピークが示されている。強度測定方法においては、図 2 に示すように、ピーク X のピークトップの回折角 2θ から $+0.45^\circ \sim +0.55^\circ$ の範囲における平均強度 (A_{v1}) を算出し、さらに、ピーク X のピークトップの回折角 2θ から $-0.55^\circ \sim -0.45^\circ$ の範囲の平均強度 (A_{v2}) を算出する。次に、 A_{v1} 及び A_{v2} の加算平均値を算出し、加算平均値に対する強度 1 の比の値を強度比として求める。上記 X 線回折特性を満たす場合には、固体電解質 (1) 中において結晶構造が存在しない、又は、ほとんど存在せず、非晶状態

であることを意味する。

つまり、上記の第1ピーク～第4ピークは主に固体電解質中の結晶構造（例えば四ホウ酸リチウムの結晶構造）に由来するピークであり、これらのピークが存在しない場合には非晶状態であることを意味する。また、第1ピーク～第4ピークの少なくとも1つが存在する場合でも、その存在するピークXのうち少なくとも1つピークの強度比が5.0以下であることは、固体電解質（1）において、本発明の効果を阻害するような結晶構造がほとんど存在しないことを意味する。なお、例えば、特定の成分（例えば、リチウム塩）に由来するピークが上述した第1ピーク～第4ピークのいずれかと重なることがある。しかしながら、非晶状態の固体電解質では、通常は第1ピーク～第4ピークのいずれもが低下するため、仮に、上述の特定の成分によるピークが第1ピーク～第4ピークのいずれかとたまたま重なって大きなピークが1つ現れたとしても、強度比が所定値以下のピークXが少なくとも1つ存在することは、固体電解質（1）が非晶状態であることを示しているといえる。

[0023] 上記X線回折測定は、CuK α 線を使用し、0.01°/ステップ、3°/minの測定条件にて行う。

[0024] 固体電解質（1）のCuK α 線を用いたX線回折測定から得られたX線回折パターンにおいて、上記の第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークがいずれも存在しないか、又は、上記の第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークのうち少なくとも1つのピークXが存在したとしても、ピークXのうち少なくとも1つのピークの強度比が3.0以下であることが好ましい。

なかでも、上記の第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークがいずれも存在しないか、又は、上記の第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークのうち少なくとも1つのピークXが存在したとしても、ピークXのうち少なくとも1つのピークの強度比が2.0以下であることがより好ましい。

[0025] なお、上記X線回折パターンにおいて、 $21.6 \sim 22.0^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下のピークが2つ以上存在する場合、回折X線強度が最も大きいピークを第1ピークとして選択し、上記X線回折特性の判定を行う。

また、上記X線回折パターンにおいて、 $25.4 \sim 25.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下のピークが2つ以上存在する場合、回折X線強度が最も大きいピークを第2ピークとして選択し、上記X線回折特性の判定を行う。

また、上記X線回折パターンにおいて、 $33.4 \sim 33.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下のピークが2つ以上存在する場合、回折X線強度が最も大きいピークを第3ピークとして選択し、上記X線回折特性の判定を行う。

また、上記X線回折パターンにおいて、 $34.4 \sim 34.8^\circ$ の範囲にピークトップが位置し、半値全幅が 0.65° 以下のピークが2つ以上存在する場合、回折X線強度が最も大きいピークを第4ピークとして選択し、上記X線回折特性の判定を行う。

[0026] (X線全散乱特性)

固体電解質(1)は、X線全散乱特性として下記要件A-1を満たすことが好ましい。また、固体電解質(1)が上記のX線回折特性を満たす場合、この固体電解質(1)は、通常は下記要件A-2を満たす。

[0027] -要件A-1-

固体電解質(1)のX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ において、 r が $1.43 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第1ピーク、及び、 r が $2.40 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第2ピークが存在し、第1ピークのピークトップの $G(r)$ が1.0超を示し、第2ピークのピークトップの $G(r)$ が0.8以上を示す。

[0028] -要件A-2-

固体電解質(1)のX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$

)において、 r が5 Å超10 Å以下の範囲において $G(r)$ の絶対値が1.0未満である。

[0029] 固体電解質(1)が要件A-1及び要件A-2を満たす場合、B-O及びB-Bの原子間距離に関連する短距離秩序構造を有するが、長距離秩序構造はほとんど有さないため、酸化物固体電解質自体が、従来のリチウム含有酸化物よりも柔らかく、塑性変形しやすい弾性特性を示す。その結果、加圧処理などにより形成される、固体電解質(1)を含む層中において、固体電解質(1)同士の密着性、及び/又は、固体電解質(1)と他のイオン伝導体との密着性が向上し、界面抵抗を低減でき、より優れたイオン伝導性が得られるものと推測される。

要件A-1及び要件A-2について、図面を参照してより詳しく説明する。

[0030] 図3は、固体電解質(1)のX線全散乱測定によって得られた還元二体分布関数 $G(r)$ の一例を示す。図3の縦軸はX線散乱をフーリエ変換して得られた還元二体分布関数であり、距離 r の位置に原子が存在する確率を示している。X線全散乱測定は、Spring-8 BL04B2(加速電圧61.4 keV、波長0.2019 Å)にて行うことができる。実験によって得られる散乱強度 I を下記の手順で変換することで還元二体分布関数 $G(r)$ を得る。

まず、散乱強度 I_{obs} は下記式(1)で表される。また、構造因子 $S(Q)$ は下記式(2)で表されるように、干渉性散乱 I_{coh} を原子の個数 N と原子散乱因子 f の二乗の積で割ることで得られる。

$$I_{obs} = I_{coh} + I_{incoh} + I_{\text{蛍光}} \quad (1)$$

[0031] [数1]

$$S(Q) = \frac{I_{coh}}{Nf^2} \quad (2)$$

[0032] PDF (Pair Distribution Function) 解析には構造因子 $S(Q)$ を用いる。上記式 (2) において、必要な強度は干渉性散乱 I_{coh} のみである。非干渉性散乱 I_{incoh} 及び蛍光 X 線 $I_{\text{蛍光}}$ は、ブランク測定、理論式を用いた差し引き、及び、検出器のディスクリミネーターにより散乱強度 I_{obs} から差し引くことができる。

干渉性散乱 I_{coh} は Debye の散乱式 (下記式 (3)) で表される (N : 原子の総数、 f : 原子散乱因子、 r_{ij} : $i-j$ 間の原子間距離)。

[0033] [数2]

$$I_{coh} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}} \quad (3)$$

[0034] 任意の原子に着目し距離 r における原子密度を $\rho(r)$ とすれば、 $r-r+d(r)$ の半径の球内に存在する原子の数は $4\pi r^2 \rho(r) dr$ となるため、上記式 (3) は下記式 (4) で表される。

[0035] [数3]

$$I_{coh} = N f^2 \left[1 + 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin Q r}{Q r} dr \right] \quad (4)$$

[0036] 原子の平均密度を ρ_0 とし、上記式 (4) を変形すると下記式 (5) が得られる。

[0037] [数4]

$$\frac{I_{coh}}{N} = f^2 \left[1 + 4\pi \int_0^{\infty} r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin Q r}{Q r} dr \right] \quad (5)$$

[0038] 上記式 (5) と式 (2) より、下記式 (6) が得られる。

[0039] [数5]

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (6)$$

[0040] 二体分布関数 $g(r)$ は、下記式 (7) で表される。

[0041] [数6]

$$g(r) = \frac{\rho_r}{\rho_0} \quad (7)$$

[0042] 上記式 (6) 及び式 (7) より、下記式 (8) が得られる。

[0043] [数7]

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (8)$$

[0044] 以上のように、二体分布関数は構造因子 $S(Q)$ のフーリエ変換により求めることができる。中／長距離の秩序を観測しやすくするため、二体分布関数を $G(r) = 4\pi r (g(r) - 1)$ と変換したものが還元二体分布関数 (図3) である。0の周りで振動する $g(r)$ は、それぞれの原子間距離における平均密度からの密度差を表しており、特定の原子間距離において相関がある場合は平均密度1より高くなる。したがって、局所から中距離に対応する元素の距離及び配位数を反映している。秩序性がなくなると $\rho(r)$ は平均密度に近づくため、 $g(r)$ が1に近づいていく。したがって、非晶質構造では r が大きくなるほど秩序がなくなるため、 $g(r)$ が1、すなわち $G(r)$ が0になる。

[0045] 要件A-1においては、図3に示すように、固体電解質(1)のX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ において、 r が $1.43 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第1ピークP1、及び、 r が $2.40 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第2ピークP2が存在し、第

1ピークP1のピークトップの $G(r)$ が1.0超（好ましくは1.2以上）を示し、第2ピークP2のピークトップの $G(r)$ が0.8以上（好ましくは、1.0超）を示す。

なお、図3においては、第1ピークP1のピークトップは1.43 Åに位置し、第2ピークP2のピークトップは2.40 Åに位置する。

1.43 Åの位置には、B（ホウ素）－O（酸素）の原子間距離に帰属されるピークが存在する。また、2.40 Åの位置には、B（ホウ素）－B（ホウ素）の原子間距離に帰属されるピークが存在する。つまり、上記2つのピーク（第1ピーク及び第2ピーク）が観測されるということは、上記2つの原子間距離に対応する周期構造が、固体電解質（1）中に存在することを意味する。

[0046] また、要件A-2においては、図3に示すように、 r が5 Å超10 Å以下の範囲において、 $G(r)$ の絶対値が1.0未満である。上記のように r が5 Å超10 Å以下の範囲において $G(r)$ の絶対値が1.0未満であることは、固体電解質（1）中には長距離秩序構造はほとんど存在しないことを意味する。

[0047] なお、上記還元二体分布関数 $G(r)$ において、 r が5 Å以下の範囲に第1ピーク以外かつ第2ピーク以外のピークがあってもよい。

[0048] 固体電解質（1）を非晶状態とするための方法に特に制限はない。例えば、固体電解質（1）の調製において、原料とするリチウム含有酸化物として、メカニカルミリング処理を施したものをを用いる方法がある。このメカニカルミリング処理は、リチウム塩の存在下で行ってもよい。

[0049] −メカニカルミリング処理−

メカニカルミリング処理とは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉砕する処理である。メカニカルミリング処理としては、例えば、ボールミル、振動ミル、ターボミル、及び、ディスクミルが挙げられ、生産性よく非晶状態の固体電解質（1）を得る点から、ボールミルが好ましい。ボールミルとしては、例えば、振動ボールミル、回転ボールミル、及び、遊星型ボー

ルミルが挙げられ、遊星型ボールミルがより好ましい。

[0050] ボールミル処理の条件は、処理対象に応じて適宜に調整される。粉碎用ボール（メディア）の材質は特に制限されず、例えば、メノウ、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ、及び、鉄系合金が挙げられ、安定化ジルコニア（YSZ）が好ましい。粉碎用ボールの平均粒子径は特に制限されず、生産性よく固体電解質（I）を製造できる点から、1～10mmが好ましく、3～7mmがより好ましい。上記平均粒子径は、無作為に50個の粉碎用ボールの直径を測定して、それらを算術平均したものである。粉碎用ボールが真球状でない場合、長径を直径とする。粉碎用ボールの数は特に制限されない。

[0051] ボールミル処理における粉碎用ポットの材質も特に制限はない。例えば、メノウ、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ、及び、鉄系合金が挙げられ、安定化ジルコニア（YSZ）が好ましい。

[0052] ボールミル処理の回転数は特に制限されず、例えば200～700rpmとすることができ、350～550rpmがより好ましい。ボールミルの処理時間は特に制限されず、例えば10～200時間とすることができ、20～140時間がより好ましい。ボールミル処理の雰囲気は、大気下であってもよいし、不活性ガス（例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素など）雰囲気下であってもよい。

[0053] 固体電解質（I）の製造において、下記の工程1A～3Aを行うことが好ましい。

工程1A：リチウム塩の存在下で、リチウム含有酸化物にメカニカルミリング処理を施す工程

工程2A：工程1Aで得られた生成物と水とを混合する工程

工程3A：工程2Aで得られた分散液から水を除去して固体電解質（I）を得る工程

[0054] 工程1Aにおいて、リチウム塩の使用量は特に制限されず、本発明で規定する固体電解質（I）が得られるように適宜に調整される。

[0055] 上記工程2Aにおいて、水の使用量は特に制限されない。例えば、工程1

Aで得られる生成物100質量部に対して、水の使用量を10～200質量部とすることができ、水の使用量を50～150質量部とすることがより好ましい。

工程1Aで得られた生成物と水とを混合する方法は特に制限されず、一括で混合してもよいし、工程1Aで得られた生成物に段階的に水を加えて混合してもよい。混合する際には、必要に応じて、超音波処理を施してもよい。超音波処理の時間は特に制限されず、例えば、10分～5時間とすることができる。

[0056] 工程3Aは、工程2Aで得られた分散液から水を除去して、固体電解質(1)を得る工程である。工程2Aで得られた分散液から水を除去する方法は特に制限されず、加熱処理により水を除去してもよいし、真空乾燥処理により水を除去してもよい。

[0057] 上記工程1Aの前に、リチウム塩が存在しない環境下で、リチウム含有酸化物にメカニカルミリング処理を施す工程0を実施してもよい。

[0058] 固体電解質(1)の製造において、上記工程1A～3Aに代えて、下記の工程1B～3Bを行うことも好ましい。

工程1B：リチウム含有酸化物にメカニカルミリング処理を施す工程

工程2B：工程1Bで得られた生成物と水とリチウム塩とを混合する工程

工程3B：工程2Bで得られた分散液から水を除去して、固体電解質(1)を得る工程

[0059] 工程1Bと工程1Aとの違いは、工程1Aではリチウム塩の存在下でメカニカルミリング処理を実施しているのに対して、工程1Bではリチウム塩を使用せずにメカニカルミリング処理を実施している点にある。したがって、工程2Bでは、工程1Bで得られた生成物と水とリチウム塩とを混合している。

工程2Bの手順は特に制限されず、工程1Bで得られた生成物と水とリチウム塩とを一括して混合する方法(方法1)であってもよいし、工程1Bで得られた生成物と水とを混合して分散液を調製した後、得られた分散液とリ

チウム塩とを混合する方法（方法2）であってもよいし、工程1Bで得られた生成物と水とを混合して分散液1を作製し、リチウム塩と水とを混合して溶液2を作製し、分散液1と溶液2とを混合する方法（方法3）であってもよい。工程1Bで得られた生成物と水とを混合する際には、超音波処理などの分散処理を適宜実施してもよい。

方法2においては、工程1Bで得られた生成物と水とを混合した分散液とリチウム塩とを混合する際に、リチウム塩が多すぎると、得られる液がゲル化しやすく、リチウム塩の混合量が制約される。それに対して、方法3では、工程1Bで得られた生成物とリチウム塩とを等モル量程度混合しても、液のゲル化が生じにくく、リチウム塩の混合量をより多くすることができる。この観点で、方法3が好ましい。

工程3Bと工程3Aの手順は同じである。

[0060] 固体電解質(1)の製造において、上記工程1A～3Aに代えて、下記の工程1C～3Cを行うことも好ましい。

工程1C：リチウム含有酸化物にメカニカルミリング処理を施す工程

工程2C：工程1Cで得られた生成物と水とを混合する工程

工程3C：工程2Cで得られた分散液から水を除去して得られた生成物とリチウム塩とを混合して固体電解質(1)を得る工程

[0061] 工程1Cと工程1Bの手順は同じである。

工程2Cと工程2Aの手順は同じである。

工程3Cは、工程2Cで得られた分散液から水を除去して得られた生成物とリチウム塩とを混合している点で、工程3A及び3Bと異なる。

工程3Cにおいて、リチウム塩の使用量は特に制限されず、本発明で規定する固体電解質(1)が得られるように適宜に調整される。

工程2Cで得られた分散液から水を除去して得られた生成物とリチウム塩との混合方法は特に制限されず、リチウム塩を水に溶解させた溶液を上記生成物に含浸させて、両者を混合する方法であってもよい。

[0062] (固体電解質(1)の成分組成)

本発明に用いる固体電解質（１）は、上記の通り、非晶状態の固体電解質であり、この固体電解質（１）中、リチウム含有酸化物の含有量に対して、リチウム塩の含有量の比の値がモル比で $0.001 \sim 1.5$ であり、水の含有量の比の値がモル比で $1 \sim 12$ である。

固体電解質（１）中のリチウム含有酸化物の含有量に対するリチウム塩の含有量の比の値は、モル比で $0.001 \sim 1.2$ が好ましく、 $0.01 \sim 1.2$ がより好ましく、 $0.1 \sim 1.2$ がさらに好ましく、 $0.5 \sim 1.2$ が特に好ましい。

また、固体電解質（１）中のリチウム含有酸化物の含有量に対する水の含有量の比の値は、モル比で $2 \sim 12$ がより好ましく、 $3 \sim 11$ がさらに好ましい。また、このモル比は $2 \sim 10$ であることも好ましく、 $2 \sim 8$ であることも好ましく、 $2 \sim 7$ であることも好ましく、 $3 \sim 7$ であることも好ましい。

固体電解質（１）中のリチウム含有酸化物、リチウム塩、及び水のモル量は、元素分析に基づき決定することができる。また、水のモル量はカールフイッシャー法などにより決定することもできる。

[0063] 固体電解質（１）の水の含有量は 50 質量%以下が好ましく、 45 質量%以下がより好ましく、 40 質量%以下がさらに好ましく、 35 質量%以下がさらに好ましい。また、固体電解質（１）中の水の含有量は 30 質量%以下であることも好ましく、 25 質量%以下であることも好ましい。

また、固体電解質（１）中の水の含有量は、通常は 5 質量%以上であり、 10 質量%以上であることも好ましく、 15 質量%以上であることも好ましい。したがって、固体電解質（１）中の水の含有量は、 $5 \sim 50$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 45$ 質量%がより好ましく、 $10 \sim 40$ 質量%がさらに好ましく、 $10 \sim 35$ 質量%がさらに好ましく、 $10 \sim 30$ 質量%であることも好ましく、 $15 \sim 30$ 質量%であることも好ましく、 $15 \sim 25$ 質量%であることも好ましい。

固体電解質（１）中のリチウム含有酸化物の含有量は $20 \sim 80$ 質量%が

好ましく、20～75質量%がより好ましく、25～70質量%がさらに好ましい。

また、固体電解質(1)中のリチウム塩の含有量は、0.5～60質量%が好ましく、1.0～55質量%がより好ましく、2.0～50質量%がさらに好ましく、5.0～50質量%であることも好ましい。

[0064] リチウム含有酸化物ー

固体電解質(1)を構成するリチウム含有酸化物は、上記の通り、Li、B及びOを含む。

上記リチウム含有酸化物は、 $Li_{2+x}B_{4+y}O_{7+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$)で表される化合物が好ましい。つまり、Bのモル量を4.00として、Liのモル量を表したとき、Liのモル量は1.58～2.49(すなわち、 $1.7 \times 4 / 4.3 \sim 2.3 \times 4 / 3.7$)であり、Oのモル量は6.23～7.89(すなわち、 $6.7 \times 4 / 4.3 \sim 7.3 \times 4 / 3.7$)であることが好ましい。言い換えると、Bの含有モル量を4.00としたとき、Liの含有モル量の相対値が1.58～2.49であり、Oのモル量は6.23～7.89であることが好ましい。このようなりチウム含有酸化物として、典型的には四ホウ酸リチウム($Li_2B_4O_7$)が挙げられる。

また、上記リチウム含有酸化物は、 $Li_{1+x}B_{3+y}O_{5+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$)で表される化合物も好ましい。このようなりチウム含有酸化物として、典型的には三ホウ酸リチウム(LiB_3O_5)が挙げられる。

また、上記リチウム含有酸化物は、 $Li_{3+x}B_{11+y}O_{18+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$)で表される化合物も好ましい。このようなりチウム含有酸化物として、典型的には $Li_3B_{11}O_{18}$ が挙げられる。

また、上記リチウム含有酸化物は、 $Li_{3+x}B_{7+y}O_{12+z}$ ($-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$)で表される化合物

も好ましい。このようなリチウム含有酸化物として、典型的には $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ が挙げられる。

したがって、上記リチウム含有酸化物は、上記 $\text{Li}_{2+x}\text{B}_{4+y}\text{O}_{7+z}$ 、上記 $\text{Li}_{1+x}\text{B}_{3+y}\text{O}_{5+z}$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{11+y}\text{O}_{18+z}$ 、及び $\text{Li}_{3+x}\text{B}_{7+y}\text{O}_{12+z}$ の少なくとも1種であることが好ましい。

また、上記のリチウム含有酸化物に代えて、あるいは上記のリチウム含有酸化物とともに、リチウム含有酸化物として LiBO_5 、 $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiB}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ 、及び、 $\text{Li}_4\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ などの少なくとも1種を用いることもできる。

固体電解質(1)中において、リチウム含有酸化物は非晶状態にある。すなわち、固体電解質(1)が上述した非晶状態になるように、固体電解質(1)中においてリチウム含有酸化物も、所望の非晶状態にある。

なかでも、リチウム含有酸化物は、非晶状態の四ホウ酸リチウムであることが好ましい。

[0065] −リチウム塩−

本発明に用いる固体電解質(1)を構成するリチウム塩は特に制限されず、 Li^+ と陰イオンとから構成される塩で挙げられ、 Li^+ と有機陰イオンから構成される塩が好ましく、 Li^+ と、ハロゲン原子を有する有機陰イオンから構成される塩がより好ましい。

本発明に用いる固体電解質(1)を構成するリチウム塩は、周期律表第3族元素、周期律表第4族元素、周期律表第13族元素、周期律表第14族元素、周期律表第15族元素、周期律表第16族元素、周期律表第17族元素、および、Hからなる群から選択される特定元素を2種以上含むことが好ましい。

本発明に用いる固体電解質(1)を構成するリチウム塩としては、例えば、式(1)で表される化合物が好ましい。



R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を示す。

R_{f1} 及び R_{f2} がパーフルオロアルキル基である場合において、パーフルオロアルキル基中の炭素数は特に制限されない。

R_{f1} 及び R_{f2} は、ハロゲン原子又は炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子又は炭素数 1～2 のパーフルオロアルキル基であることがより好ましく、ハロゲン原子であることがさらに好ましい。末端基の体積が増大すると立体障害が大きくなり、イオン伝導を阻害する要因となるため、 R_{f1} 及び R_{f2} がパーフルオロアルキル基である場合、炭素数が少ないほうが好ましい。

[0066] 本発明に用いる固体電解質 (1) に含まれ得るリチウム塩は、上記式 (1) で表される化合物に限定されるものではない。本発明に用いる固体電解質 (1) に含まれ得るリチウム塩を以下に例示する。

[0067] (L-1) 無機リチウム塩： $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、及び、 $LiSbF_6$ などの無機フッ化物塩； $LiClO_4$ 、 $LiBrO_4$ 、及び、 $LiIO_4$ などの過ハロゲン酸塩； $LiAlCl_4$ などの無機塩化物塩。

[0068] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩： $LiCF_3SO_3$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ (本明細書において、 $Li(FSO_2)_2N$ とも記載する。)、及び、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ などのフルオロスルホニルイミド塩又はパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $LiC(CF_3SO_2)_3$ などのパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $Li[PF_5(CF_2CF_2CF_3)]$ 、 $Li[PF_4(CF_2CF_2CF_3)_2]$ 、 $Li[PF_3(CF_2CF_2CF_3)_3]$ 、 $Li[PF_5(CF_2CF_2CF_2CF_3)]$ 、 $Li[PF_4(CF_2CF_2CF_2CF_3)_2]$ 、及び、 $Li[PF_3(CF_2CF_2CF_2CF_3)_3]$ などのフルオロアルキルフッ化リン酸塩 (好ましくはパーフルオロアルキルフッ化リン酸塩)。

[0069] (L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス（オキサト）ボレート、及び、リチウムジフルオロオキサトボレート。

[0070] 上記以外にも、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 CH_3COOLi 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、及び、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ などが挙げられる。

なかでも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、又は、 $\text{LiN}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、又は、 $\text{LiN}(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)$ がより好ましい。これらの例示では、 R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立に、パーフルオロアルキル基を示し、炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。また、リチウム塩として LiNO_3 、及び1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホンイミドリチウムも好ましい。

[0071] (固体電解質(1)の元素組成)

固体電解質(1)について、その成分組成を、固体電解質(1)を構成する化合物を基準として説明した。続いて、固体電解質(1)を、好ましい元素組成の観点から説明する。すなわち、本発明の二次電池は一形態において、固体電解質(1)について、「リチウム含有酸化物」及び「リチウム塩」を特定事項として有さずに、元素組成によって、例えば次のように特定することができる。

本発明に用いる固体電解質(1)は、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00とした場合に、Liのモル量が1.58～3.49（好ましくは、1.58～3.00、より好ましくは1.90～3.00、さらに好ましくは2.00～3.00）であることが好ましい。また、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00とした場合に、Oのモル量が6.23～25.00（好ましくは、6.50～23.00、より好ましくは8.00～23.00、さらに好ましくは10.00～23.00、さらに好ましくは10.0

0~18.00)であることが好ましい。また、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00とした場合に、B以外かつLi以外かつO以外の元素のモル量がそれぞれ0.001~10.00(好ましくは0.001~6.00、より好ましくは0.01~5.00)であることが好ましい。

[0072] 各元素の含有量は、通常のエ元素分析によって特定される。元素分析の手法としては、例えば、Li及びBに関してはICP-OES(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)によって分析し、Nなどは不活性ガス溶解法により分析し、例えば、F及びSに関しては燃焼イオンクロマトグラフィーによって分析する。Oに関しては、O以外の元素の分析質量を足し合わせ、粉末全量からの差分として算出できる。なお、各元素の含有量の算出方法は上記に限定されず、使用する化合物の構造を考慮して、1つの元素の含有量の分析結果より他の元素の含有量を見積もってもよい。

元素分析によって算出される各元素の含有量より、Bのモル量を4.00としたときのLi、O、及び、他の元素のモル量を算出する。

[0073] 固体電解質(1)の好ましい態様において、固体電解質(1)はLi、B及びOに加えて、さらに、周期律表第4族元素、周期律表第15族元素、周期律表第16族元素、周期律表第17族元素、Si、C、Sc、及び、Yから選択される元素(E)を1種以上含み、より好ましくは2種以上含む。なかでも、F、Cl、Br、I、S、P、Si、Se、Te、C、Sb、As、Sc、Y、Zr、Ti、Hf、及び、Nから選択される元素(E)を1種以上含むことが好ましく、2種以上含むことが好ましい。

周期律表第4族元素としては、Ti、Zr、Hf、及び、Rfが挙げられる。周期律表第15族元素としては、N、P、As、Sb、Bi、及び、Mcが挙げられる。周期律表第16族元素としては、S、Se、Te、Po、及び、Lvが挙げられる。周期律表第17族元素としては、F、Cl、Br、I、At、及び、Tsが挙げられる。

固体電解質(1)に含まれる元素(E)の種類は3種以上であってもよく

、2～5種が好ましく、2～4種がより好ましい。

固体電解質(1)の第2実施態様は、F、S、N、P、及び、Cから選択される2種以上の元素(E)を含むことが好ましく、F、S、C、及び、Nから選択される2種以上の元素(E)を含むことがより好ましく、F、S、及び、Nの3種の元素(E)を含むことがさらに好ましい。

[0074] 上記の元素(E)を1種以上(好ましくは2種以上)含む固体電解質(1)において、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00として、Liのモル量を表したとき、Liのモル量は1.58～3.49であることが好ましい。つまり、Bの含有モル量を4.00としたとき、Liの含有モル量の相対値が1.58～3.49であることが好ましい。なかでも、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00として、Liのモル量を表したとき、Liのモル量は1.58～3.00が好ましく、1.90～3.00がより好ましく、2.00～3.00がさらに好ましい。

[0075] 上記の元素(E)を1種以上(好ましくは2種以上)含む固体電解質(1)において、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00として、Oのモル量を表したとき、Oのモル量は6.23～25.00であることが好ましい。つまり、Bの含有モル量を4.00としたとき、Oの含有モル量の相対値が6.23～25.00であることが好ましい。なかでも、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00として、Oのモル量を表したとき、Oのモル量は6.50～23.00が好ましく、8.00～23.00がより好ましく、10.00～23.00がより好ましく、10.00～18.00がさらに好ましい。

[0076] 上記の元素(E)を1種以上(好ましくは2種以上)含む固体電解質(1)において、固体電解質(1)中のBのモル量を4.00として、元素(E)のモル量を表したとき、元素(E)のそれぞれのモル量は0.001～10.00であることが好ましい。つまり、Bの含有モル量を4.00としたとき、元素(E)のそれぞれの含有モル量の相対値が0.001～10.00であることが好ましい。なかでも、固体電解質(1)中のBのモル量を4

、00として、元素（E）のモル量を表したとき、元素（E）のそれぞれのモル量は0.001～6.00が好ましく、0.01～5.00がより好ましい。

[0077] 上記の元素（E）を1種以上（好ましくは2種以上）含む固体電解質（I）の元素組成の好適態様の一つとしては、Li、B、O、F、S、及び、Nを含み、Bのモル量を4.00としたとき、Liのモル量が1.58～3.49（好ましくは、1.58～3.00、より好ましくは1.90～3.00、さらに好ましくは2.00～3.00）であり、Oのモル量が6.23～25.00（好ましくは、6.50～23.00、より好ましくは8.00～23.00、さらに好ましくは10.00～23.00、さらに好ましくは10.00～18.00）であり、Fのモル量が0.001～10.00（好ましくは、0.01～10.00）であり、Sのモル量が0.001～2.00（好ましくは、0.01～2.00）であり、Nのモル量が0.001～1.00（好ましくは、0.005～1.00）である固体電解質が挙げられる。

[0078] 本発明に用いる固体電解質（I）は、上述した非晶状態のものであり、その結果として、この固体電解質（I）は上記のX線回折特性に加えて、下記の各特性を示すことが好ましい。

[0079] （固体⁷Li-NMRスペクトル特性）

固体電解質（I）は、固体電解質（I）の固体⁷Li-NMR測定を20℃及び120℃で行い、得られるスペクトルから下記の方法で算出される半値全幅割合が、50%以下であることが好ましく、40%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。下限は特に制限されないが、10%以上の場合が多い。

上記の半値全幅割合は、固体電解質（I）の固体⁷Li-NMR測定を20℃及び120℃でそれぞれ行い、20℃での測定で得られるスペクトルにおける、化学シフトが-100～+100 ppmの範囲に現れるピークの半値全幅（半値全幅1）と、120℃での測定で得られるスペクトルにおける、化

学シフトが $-100 \sim +100$ ppmの範囲に現れるピークの半値全幅（半値全幅2）とを求めた後、半値全幅1に対する半値全幅2の割合の百分率（半値全幅2／半値全幅1） $\times 100$ を算出することにより、得られる。ピークの半値全幅（FWHM）は、ピークの高さ（H）の $1/2$ 地点（ $H/2$ ）での幅（ppm）を意味する。

以下、上記特性について図4を用いて説明する。図4では、固体電解質（1）の固体 ^7Li -NMR測定を 20°C 又は 120°C で行った際に得られるスペクトルの一例を示す。図4中の下側に示す実線のスペクトルが固体 ^7Li -NMR測定を 20°C で行った際に得られるスペクトルであり、図4中の上側に示す破線のスペクトルが固体 ^7Li -NMR測定を 120°C で行った際に得られるスペクトルである。

一般的に、固体 ^7Li -NMR測定において、 Li^+ の運動性が高い場合、得られるピークがよりシャープに得られる。図4に示す態様においては、 20°C におけるスペクトルと 120°C におけるスペクトルとを比較すると、 120°C におけるスペクトルがよりシャープとなっている。つまり、図4に示す態様においては、 Li 欠陥などがあるために、 Li^+ の運動性が高くなっていることを示す。このような固体電解質（1）は、上記のような欠陥構造に由来して、塑性変形しやすくなり、かつ、 Li^+ のホッピング性に優れると考えられる。

なお、参考のために示すと、一般的な四ホウ酸リチウム結晶に関して、固体 ^7Li -NMR測定を 20°C 又は 120°C で行った際には、図5の下側に示す、実線で表される 20°C で測定したスペクトルと、図5の上側に示す、破線で表される 120°C で測定されるスペクトルとが略同じ形状となりやすい。つまり、四ホウ酸リチウム結晶においては、 Li 欠陥などがなく、結果として、弾性率が高く、塑性変形しづらい。

[0080] 上記固体 ^7Li -NMR測定条件は以下の通りである。

4 mm HX CP-MASプローブを用い、シングルパルス法、 90° パルス幅： $3.2 \mu\text{s}$ 、観測周波数： 155.546 MHz 、観測幅： 13

97.6 ppm、繰り返し時間：15 sec、積算：1回、MAS回転数：0 Hzで測定する。

[0081] また、本発明に用いる固体電解質(1)は、固体⁷Li-NMR測定を20℃で行った際に得られるスペクトルにおいて-100~+100 ppmの範囲に現れる第1ピークを波形分離した際に、化学シフトが-3~3 ppmの範囲に半値全幅5 ppm以下の第2ピークを有し、第1ピークの面積強度に対する第2ピークのアーク面積強度の割合が0.5%以上であることが好ましい。上記面積強度の割合は、2%以上がより好ましく、5%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましく、15%以上がさらに好ましい。固体電解質(1)が水を含む本発明の形態では、固体電解質(1)の固体⁷Li-NMRスペクトル特性が上記のような傾向にある。上記面積強度の割合の上限は特に制限されないが、50%以下の場合が多い。

[0082] 以下、上記特性について図6及び図7を用いて説明する。

図6では、固体電解質(1)の固体⁷Li-NMR測定を20℃で行った際に得られるスペクトルの一例を示す。図6に示すように、固体電解質(1)は、-100~+100 ppmの範囲にピーク(第1ピークに該当)が観測され、この第1ピークにおいては化学シフト0 ppm付近に破線で囲ったように小さなピークが観測される。上述したように、Li⁺の運動性が高い場合、ピークがシャープに観測されるため、その影響が出ていると考えられる。

次に、第1ピークを波形分離したものを図7に示す。図7に示すように、第1のピークは、実線で表される小さなピーク(第2ピークに該当)と、破線で表される大きなピークに波形分離される。上記第2ピークは、化学シフトが-3~3 ppmの範囲に現れ、半値全幅5 ppm以下のピークである。

固体電解質(1)は、図6で表される第1ピーク(波形分離前のピーク)の面積強度に対する、図7の実線で表される第2ピークのアーク面積強度の割合{(第2ピークのアーク面積強度/第1ピークのアーク面積強度)×100}が上記範囲内であることが好ましい。

波形分離の方法としては、公知のソフトを使用する方法が挙げられ、ソフ

トとしては、例えば、WaveMetrics社のグラフ処理ソフトIgor Pro（イゴールプロ）が挙げられる。

[0083] （ラマンスペクトル特性）

固体電解質（1）は、固体電解質（1）のラマンスペクトルの600～850 cm^{-1} の波数領域で、最小二乗法による線形回帰分析を行って得られる決定係数が、0.9400以上であることが好ましく、0.9600以上であることがより好ましく、0.9800以上であることも好ましい。上限は特に制限されないが、通常は1.0000以下である。

[0084] 上記ラマンスペクトル特性について図8を参照しながら説明する。

まず、固体電解質（1）のラマンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルの測定方法としては、ラマンイメージングを実施する。ラマンイメージングとは、ラマン分光法に顕微技術を組み合わせた顕微分光手法である。具体的には、試料上で励起光を走査させることによりラマン散乱光を含む測定光を検出し、測定光の強度に基づいて成分の分布などを可視化する手法である。

ラマンイメージングの測定条件としては、27℃、大気下で、励起光を532 nm、対物レンズを100倍、マッピング方式の点走査、1 μm ステップ、1点当たりの露光時間を1秒、積算回数を1回、測定範囲を70 μm × 50 μm の範囲とする。

また、ラマンスペクトルのデータに対して、主成分分析（PCA）処理を施して、ノイズを除去する。具体的には、主成分分析処理においては、自己相関係数0.6以上の成分を用いてスペクトルを再結合する。

[0085] 図8に、固体電解質（1）のラマンスペクトルの一例を示す。図8に示すグラフにおいて、縦軸がラマン強度、横軸がラマンシフトを示す。図8に示すラマンスペクトルの600～850 cm^{-1} の波数領域において、最小二乗法による線形回帰分析を行って得られる決定係数（決定係数 R^2 ）を算出する。つまり、図8のラマンスペクトルの600～850 cm^{-1} の波数領域において、最小二乗法により回帰直線（図8中の太線）を求めて、その回帰直線

の決定係数 R^2 を算出する。なお、決定係数は、測定値の線形相関に応じて、0（線形相関なし）と1（測定値の完全な線形相関）との間の値をとる。

固体電解質（1）においては、図8に示すように、 $600 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域においてピークが略観測されず、結果として、高い決定係数を示す。

なお、上記決定係数 R^2 は、相関係数（ピアソンの積率相関係数）の二乗に該当する。より具体的には、本明細書において、決定係数 R^2 は、以下の式によって算出される。式中、 x_1 及び y_1 は、ラマンスペクトル中の波数と、その波数に対応したラマン強度とを表し、 x_2 は波数の（相加）平均を、 y_2 はラマン強度の（相加）平均を表す。

[0086] [数8]

$$R^2 = \frac{(\sum (x_1 - x_2) \cdot (y_1 - y_2))^2}{\sum (x_1 - x_2)^2 \cdot \sum (y_1 - y_2)^2}$$

[0087] 一方で、参考のために、図9に、一般的な四ホウ酸リチウム結晶のラマンスペクトルを示す。図9に示すように、一般的な四ホウ酸リチウム結晶の場合、その構造に由来する、 $716 \sim 726 \text{ cm}^{-1}$ 、及び、 $771 \sim 785 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域において、ピークが観測される。このようなピークがある場合に、 $600 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域において、最小二乗法による線形回帰分析を行って決定係数を算出すると、その決定係数は0.9400未満となる。

つまり、上記決定係数が0.9400以上であることは、固体電解質（1）に結晶構造がほとんど含まれていないことを示している。そのため、結果として、固体電解質（1）は塑性変形しやすい特性、及び、 Li^+ のホッピング性が優れる特性を有すると考えられる。

[0088] （赤外吸収スペクトル特性）

固体電解質(1)は、赤外吸収スペクトルにおいて、 $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度に対する、 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度の比の値($3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度/ $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度)が、 $1/5$ 以上(0.2以上)であることが好ましい。なかでも、上記比が $3/10$ 以上が好ましく、 $2/5$ 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、1以下が好ましい。

赤外吸収スペクトルの $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の波数領域にはOH伸縮振動モードが観察され、 $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の波数領域にはB-O伸縮振動モードが観察される。固体電解質(1)は、OH伸縮振動モードに由来する吸収強度が強く観測され、多数のOH基や多量の水が含まれていることがわかる。このような固体電解質(1)では、リチウムイオンが移動しやすくなり、結果として、イオン伝導性が向上する傾向にある。

なお、 $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の波数領域においては、リチウム塩由来の振動モードも観察され得る。

[0089] 上記赤外吸収スペクトル測定条件を以下の通りとすることができる。

対物レンズ：32倍カセグレン式(NA0.65)、検出器：MCT-A、測定範囲： $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能： 4 cm^{-1} 、試料セル：ダイヤモンドセルで測定する。

得られた赤外吸収スペクトルについて、大気の水と CO_2 由来の信号除去のために補正をかけ、さらに、バックグラウンドにオフセット補正をかけて吸収強度0とする。また、 40°C で2時間真空乾燥させた後に大気下で測定を行う。

[0090] 固体電解質(1)のイオン伝導度(27°C)は特に制限されず、各種用途への応用の点から、 $1.0\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 以上が好ましく、 $1.0\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 以上がより好ましく、 $1.0\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上が更に好ましく、 $3.0\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、 $1.0\times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 以下の場合が多い。

[0091] また、固体電解質（1）は下記の特性ないし物性を示すことも好ましい。

[0092] （質量減少率）

固体電解質（1）を800℃まで加熱した際における質量減少率が20～40質量%であることが好ましく、25～35質量%がより好ましい。上記加熱により生じる質量減少は、固体電解質（1）に含まれる少なくとも水分が除去されていると考えられる。固体電解質（1）がこのような水分を含有することにより、リチウムイオンの伝導性をより向上させることができる。

上記加熱処理では、25℃から800℃までの範囲で20℃/秒の昇温速度にて加熱する。質量減少量の測定には、公知の熱重量示差熱分析（TG-DTA）装置を用いることができる。上記質量減少率は、

$$\left\{ (25^\circ\text{C} \text{における質量} - 800^\circ\text{C} \text{における質量}) / 25^\circ\text{C} \text{における質量} \right\} \times 100$$

によって算出される。

質量減少率の測定に当たり、固体電解質（1）は事前に、40℃で2時間の真空乾燥に付される。また、質量減少率の測定は大気下で行う。

[0093] 本発明の二次電池を構成する固体電解質層は、固体電解質（1）に加え、他の成分を含有してもよい。

例えば、固体電解質層は有機ポリマーからなるバインダーを含むことができる。バインダーを構成する有機ポリマーは、粒子状であってもよいし、非粒子状であってもよい。バインダーを含むことにより、固体電解質層ないし電極層に割れ等が生じることを、より確実に防ぐことが可能になる。

また、固体電解質層は、固体電解質（1）以外の他の固体電解質を含んでもよい。他の固体電解質とは、その内部においてリチウムイオンを移動させることができる固体状の電解質を意味する。固体電解質としては、無機の固体電解質が好ましい。他の固体電解質としては、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質、及び、水素化物系固体電解質が挙げられる。安全性を考慮すると、酸化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質、及び、水素化物系固体電解質の少なくとも1種が好ましく、酸

化物系固体電解質がより好ましい。

固体電解質層中、固体電解質（1）の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上であることも好ましく、90質量%であることも好ましい。

[0094] 本発明の二次電池を構成する固体電解質層の厚さは特に制限されず、例えば、10～1000 μm とすることができ、50～400 μm が好ましい。

[0095] <正極層>

正極層は、正極集電体と正極活物質層とから構成されるのが一般的であるが、正極集電体が正極活物質層としても機能する場合（換言すれば、正極活物質層が正極集電体としても機能する場合）には、正極集電体と正極活物質層の2層で構成されている必要はなく、単層構成であってもよい。また、正極活物質層は、通常は、正極活物質とともに固体電解質（好ましくは無機固体電解質）を含有するが、固体電解質を含有していなくてもよい。正極活物質層中の正極活物質の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上であることも好ましく、90質量%であることも好ましい。

[0096] 正極活物質層が固体電解質を含有する場合、この固体電解質の種類は特に制限されない。柔軟性を重視する観点からは硫化物系固体電解質を用いることができ、より高い安全性を重視する観点からは酸化物系固体電解質を用いることができる。

柔軟性と安全性の両立を高いレベルで実現する観点から、上述した固体電解質（1）を用いることが好ましい。こうすることで、固体電解質（1）が正極層に含まれる固体粒子のバインダーのようにも作用して、正極層に、より柔軟性を持たせることができる。

[0097] 正極層に用いる正極活物質それ自体は、通常のリチウムイオン二次電池に使用可能な正極活物質を広く用いることができる。正極活物質の好適な形態を以下に説明する。

[0098] （正極活物質）

正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。正極活物質は特に制限されず、遷移金属酸化物が好ましく、遷移金属元素Ma (Co、Ni、Fe、Mn、Cu及びVから選択される1種以上の元素)を含む遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素Mb (リチウム以外の周期律表の第1 (Ia) 族の金属元素、第2 (IIa) 族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及びBなどの元素)を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素Maの量 (100mol%) に対して0~30mol%が好ましい。Li/Maのモル比が0.3~2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

遷移金属酸化物の具体例としては、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物、(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物、及び、(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物が挙げられる。なかでも、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、 LiCoO_2 又は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ がより好ましい。

[0099] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物として、例えば、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNiO_2 (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、及び、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

[0100] (MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物として、例えば、 LiMn_2O_4 (LMO)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ([LNMO])、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 、及び、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

[0101] (MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ などのオリビン型リン酸鉄塩、 Li_2CoP

Li_2O_7 (LCP) 及び LiFeP_2O_7 などのピロリン酸鉄塩、 LiCoPO_4 などのリン酸コバルト塩、並びに、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) などの単斜晶 NASICON 型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

[0102] (MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ などのフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ などのフッ化リン酸マンガン塩、及び、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ などのフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

[0103] (ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、及び、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ が挙げられる。

[0104] 正極活物質の形状は特に制限されず、通常は粒子状である。正極活物質の体積平均粒子径は特に制限されず、例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。正極活物質粒子の体積平均粒子径は、後述する負極活物質の体積平均粒子径と同様にして決定できる。

焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後、使用してもよい。

[0105] 正極活物質は、後述する負極活物質と同様に、後記表面被覆剤、硫黄又はリンで、さらには活性光線により、表面被覆されていてもよい。

[0106] 正極活物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0107] (正極集電体)

正極層を構成する集電体は、電子伝導体である。また、正極集電体は、通常はフィルムシート状である。

正極集電体の構成材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、及び、チタンが挙げられ、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。なお、正極集電体としては、アルミニウム又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン又は銀を処理させたもの(薄膜を形成したもの)も挙げられる。

[0108] 本発明の二次電池を構成する正極活物質層の厚さは特に制限されず、例え

ば、5～500 μm とすることができ、20～200 μm が好ましい。

また、本発明の二次電池を構成する正極集電体の厚さは特に制限されず、例えば、10～100 μm とすることができ、10～50 μm が好ましい。

[0109] <負極層>

負極層は、負極集電体と負極活物質層とから構成されるのが一般的であるが、負極集電体が負極活物質層としても機能する場合（換言すれば、負極活物質層が負極集電体としても機能する場合）には、負極集電体と負極活物質層の2層で構成されている必要はなく、単層構成であってもよい。また、負極活物質層は、通常は、負極活物質とともに固体電解質（好ましくは無機固体電解質）を含有するが、固体電解質を含有していなくてもよい。

負極活物質層中の負極活物質の含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上であることも好ましく、90質量%であることも好ましい。

[0110] 負極活物質層が固体電解質を含有する場合、この固体電解質の種類は特に制限されない。柔軟性を重視する観点からは硫化物系固体電解質を用いることができ、より高い安全性を重視する観点からは酸化物系固体電解質を用いることができる。

柔軟性と安全性の両立を高いレベルで実現する観点から、上述した固体電解質（1）を用いることが好ましい。こうすることで、固体電解質（1）が負極層に含まれる固体粒子のバインダーのようにも作用して、負極層に、より柔軟性を持たせることができる。

[0111] 負極層に用いる負極活物質それ自体は、通常のリチウムイオン二次電池に使用可能な負極活物質を広く用いることができる。負極活物質の好適な形態を以下に説明する。

[0112] （負極活物質）

負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。負極活物質は特に制限されず、例えば、炭素質材料、金属又は半金属元素の酸化物、リチウム単体、リチウム合金、及び、リチウムと合金形成可

能な負極活物質が挙げられる。

[0113] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック（AB）などのカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、及び、気相成長黒鉛などの人造黒鉛）、及び、PAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂又はフルフリルアルコール樹脂などの各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料が挙げられる。

さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維などの各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、並びに、平板状の黒鉛も挙げられる。

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料（ハードカーボンともいう。）と黒鉛系炭素質材料とに分けることもできる。

また、炭素質材料は、特開昭62-022066号公報、特開平2-006856号公報、及び、特開平3-045473号公報に記載される面間隔、密度、又は、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-090844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、及び、特開平6-004516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛を用いることもできる。

炭素質材料としては、ハードカーボン又は黒鉛が好ましく、黒鉛がより好ましい。

[0114] 負極活物質として適用される金属元素又は半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物（金属酸化物）、金属元素の複合酸化物、金属元素と半金属元素との複合酸化物、及び、半金属元素の酸化物（半金属酸化物）が挙げられる。なお、金属元素の複合酸化物、及び、金属元素と半金属元素との複合酸化物をまとめて、金属複合酸化物ともいう。

これらの酸化物としては、非晶質酸化物が好ましく、金属元素と周期律表

第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましい。

本発明において、半金属元素とは、金属元素と非金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの6元素を含み、さらにはセレン、ポロニウム及びアスタチンの3元素を含む。

また、非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20~40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 θ 値で40~70°に見られる結晶性の回折線のうち最も強い強度が、2 θ 値で20~40°に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことがさらに好ましい。

[0115] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族~15(V B)族の元素(例えば、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBi)から選択される1種単独若しくはそれらの2種以上の組み合わせからなる(複合)酸化物、又は、カルコゲナイドがさらに好ましい。

非晶質酸化物及びカルコゲナイドとしては、Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈、Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃又はSb₂S₅が好ましい。

Sn、Si、又は、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び/又は放出できる炭素質材料、リチウム単体、リチウム合金、又は、リチウムと合金化可能な負極活物質が好ましい。

[0116] 金属元素又は半金属元素の酸化物(とりわけ金属(複合)酸化物)及び上記カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方を含むことが、高電流密度充放電特性の点で好ましい。

リチウムを含む金属複合酸化物（リチウム複合金属酸化物）としては、例えば、酸化リチウムと、上記金属酸化物、上記金属複合酸化物又は上記カルコゲナイドとの複合酸化物が挙げられる。より具体的には、 Li_2SnO_2 が挙げられる。

負極活物質（例えば、金属酸化物）は、チタン元素を含むこと（チタン酸化物）も好ましい。具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （チタン酸リチウム [LTO]）は、リチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制され全固体リチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

[0117] 負極活物質としてのリチウム合金としては、全固体リチウムイオン二次電池の負極活物質として通常用いられる合金であれば特に制限されず、例えば、リチウムアルミニウム合金が挙げられる。

[0118] リチウムと合金形成可能な負極活物質は、全固体リチウムイオン二次電池の負極活物質として通常用いられるものであれば特に制限されない。上記負極活物質として、ケイ素元素又はスズ元素を含む負極活物質（合金）、並びに、Al及びInなどの各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を含む負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50mol%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含む負極（例えば、ケイ素元素含有活物質を含むSi負極、スズ元素を含む活物質を含むSn負極）は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

[0119] ケイ素元素含有活物質としては、例えば、Si、 SiO_x ($0 < x \leq 1$) などのケイ素材料、さらには、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、若しくは、ランタンを含むケイ素含有合金（例えば、 LaSi_2

、 VSi_2 、 $La-Si$ 、 $Gd-Si$ 、及び、 $Ni-Si$ ）、又は、組織化した活物質（例えば、 $LaSi_2/Si$ ）が挙げられる。他にも、 $SnSiO_3$ 、及び、 $SnSiS_3$ などのケイ素元素及びスズ元素を含む活物質が挙げられる。なお、 SiO_x は、それ自体を負極活物質（半金属酸化物）として用いることができ、また、全固体リチウムイオン二次電池の稼働により Si を生成するため、リチウムと合金化可能な負極活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

スズ元素を有する負極活物質としては、例えば、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、 SnS 、 SnS_2 、及び、上記ケイ素元素及びスズ元素を含む活物質が挙げられる。

[0120] 電池容量の点では、負極活物質として、リチウムと合金化可能な負極活物質が好ましく、上記ケイ素材料又はケイ素含有合金（ケイ素元素を含む合金）がより好ましく、ケイ素（ Si ）又はケイ素含有合金がさらに好ましい。

[0121] 負極活物質として、チタンニオブ複合酸化物を用いることも好ましい。チタンニオブ複合酸化物は理論体積容量密度が高く、長寿命、急速充電も可能となることが期待されている。チタンニオブ複合酸化物として、例えば、 $TiNb_2O_7$ 等が挙げられる。

[0122] 負極活物質の形状は特に制限されないが、粒子状が好ましい。負極活物質の体積平均粒子径は特に制限されないが、 $0.1\sim 60\mu m$ が好ましく、 $0.5\sim 20\mu m$ がより好ましく、 $1.0\sim 15\mu m$ がさらに好ましい。

体積平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。

負極活物質を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて20 mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散液試料は、1 kHzの超音波を10分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて、温度25℃で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件などは必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つ

の試料を作製しその平均値を採用する。

[0123] 負極活物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0124] 負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。

表面被覆剤としては、Ti、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含む金属酸化物が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、及び、ニオブ酸リチウム系化合物が挙げられ、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、及び Li_3AlF_6 が挙げられる。

また、負極活物質を含む電極表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。

さらに、負極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（例えば、プラズマ）により表面処理を施されていてもよい。

[0125] (負極集電体)

負極層を構成する集電体は、電子伝導体である。また、負極集電体は、通常はフィルムシート状である。

負極集電体の構成材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、及び、チタンが挙げられ、アルミニウム、銅、銅合金、又は、ステンレス鋼が好ましい。なお、負極集電体としては、アルミニウム、銅、銅合金又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン又は銀を処理させたものも挙げられる。

[0126] 本発明の二次電池を構成する負極活物質層の厚さは特に制限されず、例えば、 $5\sim 500\mu\text{m}$ とすることができ、 $20\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。

また、本発明の二次電池を構成する負極集電体の厚さは特に制限されず、例えば、 $10\sim 100\mu\text{m}$ とすることができ、 $10\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。

[0127] 正極層及び負極層は、それらの活物質層に、固体電解質以外かつ活物質以外の成分（他の成分）を含んでいてもよい。例えば、導電助剤を含むことができる。

導電助剤としては、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。導電助剤としては、例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、及び、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、及び、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維、及び、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素、並びに、グラフェン、及び、フラーレンなどの炭素質材料が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及び、ポリフェニレン誘導体などの導電性高分子を用いてもよい。

上記導電助剤以外にも、金属粉又は金属繊維などの炭素原子を含有しない通常の導電助剤を用いてもよい。

導電助剤とは、電池を充放電した際にLiの挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものをいう。従って、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

[0128] 他の成分としては、上述したバインダー及びリチウム塩も挙げられる。

[0129] <全固体リチウムイオン二次電池の製造>

本発明の二次電池は、少なくとも固体電解質層に固体電解質（1）を用いること以外は、通常的全固体二次電池の製造方法を参照して製造することができる。なお、得られる二次電池において、正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の含水率を本発明で規定するレベルまで低減するために、本発明の二次電池の製造では、固体電解質（1）を用いて正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層を含む積層体を形成後、後述する真空乾燥処理等に付すことが好ましい。本発明の二次電池の製造方法について、好ましい実施形態を説明する。

[0130] 本発明の二次電池の製造方法は、正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる積層体を得ることを含む。また、正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の水の量を本発明で規定する量とするために、本発明の二次電池の製造では、正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層を含む積層体を乾燥処理に付す工程を含むことが好ましい。この乾燥工程は、積層体を形成後、どのような段階で行ってもよい。より確実に本発明で規定する水量とするために、少なくとも、正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配した積層体を電池セル内に配した状態で、乾燥処理に付すことが好ましい。乾燥方法は特に制限されず、例えば、デシケーターを用いたり、真空乾燥（好ましくは凍結真空乾燥）に付したり、加熱処理に付したりして、正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の含水率を、本発明で規定する範囲内へと低減することができる。

本発明の二次電池は、上記の正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配した積層体を密封してなるものであることが好ましい。密封することにより、上記乾燥工程後、固体電解質層への水分の混入をより確実に防ぐことが可能となり、サイクル特性をより向上させることができる。密封の方法は特に制限されず、水分（大気）の混入を完全に遮断し、あるいは抑制できればよい。例えば、上記の正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配した積層体を格納する筐体（電池セル）の蓋を、リング等のガスケットを介して閉じることにより、積層体を封止する方法などが挙げられる。

[0131] また、正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配した積層体の形成方法は特に制限されない。例えば、正極集電体である金属箔上に、正極活物質を含む正極形成用組成物（スラリー）を塗布して正極活物質層を形成し、次に、この正極活物質層の上に、固体電解質を含む固体電解質層形成用分散液（スラリー）を塗布して固体電解質層を形成し、さらに、固体電解質層の上に負極活物質を含む負極形成用組成物（スラリー）を塗布して負極活物質層を形成し、負極活物質層の上に負極集電体（金属箔）を重ねる。必要により全体を乾燥し、また加圧処理に付して、図1に示すような全固体リチウムイ

オン二次電池を得ることができる。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、必要により全体を加圧処理に付して、全固体リチウムイオン二次電池を製造することもできる。

[0132] 別の方法としては、正極活物質層、固体電解質層、及び、負極活物質層をそれぞれ別々に作製して、それらを積層して、必要により乾燥し、また加圧し、全固体リチウムイオン二次電池を製造することもできる。

この場合、各層形成において、必要により不織布等の支持体を配して、各層を自立膜とすることが可能である。

なお、本発明の二次電池は、本発明で規定する二次電池が得られる限り、その製法は上記で説明したものに何ら限定されるものではない。

[0133] 本発明の二次電池の製造では、固体電解質として硫化物系固体電解質を用いずとも、圧力で容易に塑性変形可能な酸化物系の上記固体電解質（1）の作用によって、固体粒子間ないし層間の界面抵抗を抑えた層形成が可能である。

固体電解質（1）それ自体が柔らかく塑性変形し、バインダーのように作用して、固体粒子間ないし層間の結着性向上に寄与するために、有機ポリマーのようなバインダーを用いずに層形成をすることも可能である。

[0134] 本発明の二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化の方法は特に制限されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、二次電池の使用時の圧力条件の範囲になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

[0135] <全固体リチウムイオン二次電池の用途>

本発明の二次電池は、種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、

液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、及び、バックアップ電源が挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、及び、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）が挙げられる。さらに、各種軍需用、及び、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0136] 本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定して解釈されるものではない。

実施例

[0137] [参考例1]

ボールミル（フリッチュ社製P-7）を用いて、粉末状の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶（LBO粉末）（レアメタリック社製）を、ポット：安定化ジルコニア（YSZ）（45 mL）、粉碎用ボール：YSZ（平均粒子径：5 mm、数：50個）、回転数：370 rpm（revolutions per minute）、LBO粉末量：1 g、雰囲気：大気、ボールミルの処理時間：100時間の条件にて、ボールミルして、微細化したリチウム含有酸化物（以下「リチウム含有酸化物の微細物」ともいう。）を得た。

得られたリチウム含有酸化物の微細物1 gに、リチウム塩として0.05 gの LiFSI （化学式： $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ）を添加し（リチウム含有酸化物の微細物に対して5質量%である。）、さらに100時間ボールミルした。得られた粉末を、粉末濃度42質量%となるように水に添加し、30分間超音波分散させた。続いて、得られた分散液をガラスシャーレに移し、大気下にて、120°Cで2時間乾燥させ、固体電解質のフィルムを得た。続いて、得られたフィルムを剥がして粉末状の固体電解質（I）-1を得た。

[0138] <固体電解質の成形体の作製及び評価>

上記で得られた粉末状の固体電解質（I）-1を、27°C（室温）にて実

効圧力220MPaで圧粉成形して、固体電解質の成形体（圧粉体1）を得た。圧粉体1の形状は、直径10mm、厚さ0.5~1mmの円柱状である。得られた圧粉体1のイオン伝導度を測定した結果、圧粉体1のイオン伝導度は、27℃で $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、60℃で $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0139] 上記固体電解質(1)-1のイオン伝導度は、圧粉体1を挟むように2つのIn箔からなる電極を配置して、測定温度27℃又は60℃及び印加電圧50mVの条件下、1Hz~1MHzの測定周波数域にて両In電極間の交流インピーダンスを測定し、得られたCole-Coleプロット（ナイキストプロット）の円弧径を解析することにより、算出した。

[0140] CuK α 線を使用し、固体電解質(1)-1のX線回折測定を上述の通りに行った。測定条件は、0.01°/ステップ、3°/minとした。その結果、上述したX線回折特性を満足することが明らかとなり、固体電解質(1)-1は非晶状態であることがわかった。

[0141] 上記で得られた固体電解質(1)-1を用いて、X線全散乱測定をSpring-8L04B2（加速電圧：61.4keV、波長：0.2019Å）にて行った。サンプルは2mm ϕ 又は1mm ϕ のカプトンキャピラリーに封止し、実験を行った。得られたデータを、上述したようにフーリエ変換して還元二体分布関数を得た。

解析の結果、X線全散乱測定から得られた還元二体分布関数G(r)において、rが1~5Åの範囲にて、ピークトップのG(r)が1.0超えを示し、ピークトップが1.43Åに位置する第1ピーク、及び、ピークトップのG(r)が1.0超えを示し、ピークトップが2.40Åに位置する第2ピークが確認された。

一方で、固体電解質(1)-1では、一般的な四ホウ酸リチウム結晶において観察されるB-O間距離及びB-B間距離に帰属されるピークは維持されていた。一般的な四ホウ酸リチウム結晶はBO₄四面体とBO₃三角形が1:1で存在する構造（ダイボレート構造）であり、固体電解質(1)-1で

はその構造が維持されていると推定した。

[0142] 上記で得られた固体電解質 (1) - 1 の固体⁷Li-NMR測定を20℃で行った際に得られるスペクトルにおける化学シフトが-100~+100 ppmの範囲に現れるピークの半値全幅 (半値全幅1) に対する、固体電解質 (1) - 1 の固体⁷Li-NMR測定を120℃で行った際に得られるスペクトルにおける化学シフトが-100~+100 ppmの範囲に現れるピークの半値全幅 (半値全幅2) の割合 { (半値全幅2 / 半値全幅1) × 100 } は、33%であった。

また、固体⁷Li-NMR測定を20℃で行った際に得られるスペクトルにおいて-100~+100 ppmの範囲に現れる第1ピークを波形分離した際に、化学シフトが-3~3 ppmの範囲に半値全幅5 ppm以下の第2ピークを有し、第1ピークの面積強度に対する第2ピークのアーク面積強度の割合は4%であった。

[0143] 上記で得られた固体電解質 (1) - 1 を用いて上述した条件にて赤外吸収スペクトル測定を行い、得られた赤外吸収スペクトルにおいて、800~1600 cm⁻¹の波数領域における最大吸収強度に対する、3000~3500 cm⁻¹の波数領域における最大吸収強度の比の値は、0.72であった。

[0144] 上記で得られた固体電解質 (1) - 1 のラマンスペクトルにおいて、600~850 cm⁻¹の波数領域での最小二乗法による線形回帰分析を行って得られる決定係数は0.9974であった。

固体電解質 (1) - 1 を上述したように25℃から800℃まで加熱した際における質量減少率は29.8%であった。

[0145] 得られた固体電解質 (1) - 1 中の各元素の分析に関しては、リチウム及びホウ素をICP-OESで、フッ素及び硫黄を燃焼イオンクロマトグラフィー (燃焼IC) で定量分析し、Nに関しては、Li塩中の各原子量を考慮して硫黄の分析質量から見積もり、Oに関しては、O以外の元素の分析質量を足し合わせ、粉末全量からの差分として算出した。結果を下表に示す。

[0146] [参考例2]

参考例1で使用したリチウム含有酸化物の微細物1gを、この微細物の濃度が42質量%となるように水に添加し、30分間超音波分散させた。得られた分散液に、リチウム塩として0.05gのLiFSI（化学式： $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ）を添加し（リチウム含有酸化物の微細物に対して5質量%である。）、さらに30分間超音波分散させた。

得られた分散液をガラスシャーレに移し、大気下にて、120℃で2時間乾燥させ、固体電解質のフィルムを得た。続いて、得られたフィルムを剥がして粉末状の固体電解質(1)-2を得た。固体電解質(1)-2について、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0147] [参考例3]

ボールミル（フリッチュ社製P-7）を用いて、粉末状の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （LBO粉末）（レアメタリック製）を、ポット：YSZ（45ml）、粉碎用ボール：YSZ（平均粒子径：5mm、重量：70g）、回転数：530rpm（revolutions per minute）、LBO粉末量：4.2g、雰囲気：大気、ボールミルの処理時間：100時間の条件にて、ボールミルして、リチウム含有酸化物の微細物を得た。

得られたリチウム含有酸化物の微細物を、この微細物の濃度が42質量%となるように水に添加し、60分間超音波処理して、分散液1を得た。

次に、リチウム塩として3.25gのLiFSI（化学式： $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ）を、濃度87質量%となるように水に添加し、60分間超音波処理して、溶液2を得た。

得られた分散液1及び溶液2を混合し、マグネチックスターラーで60分間攪拌混合させた。続いて、得られた分散液を40℃、10Paで15時間、真空乾燥させて粉末状の固体電解質(1)-3を得た。得られた粉末を大気下で一定期間静置し、固体電解質(1)-3を用いて、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0148] [参考例4]

参考例3における分散液1の調製と同様にして分散液3を得た。

次に、リチウム塩として2.32gのLiFSI（化学式： $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ）を、濃度87質量%で水に添加し、60分間超音波処理して、溶液4を得た。

得られた分散液3及び溶液4を混合し、マグネチックスターラーで60分間、攪拌混合させた。続いて、得られた分散液を40℃、10Paで15時間、真空乾燥させて粉末状の固体電解質(1)-4を得た。得られた粉末を大気下で一定期間静置し、固体電解質(1)-4を用いて、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0149] [参考例5]

参考例3における分散液1の調製と同様にして分散液5を得た。

次に、リチウム塩として4.65gのLiFSI（化学式： $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ）を、濃度87質量%で水に添加し、60分間超音波処理して、溶液6を得た。

得られた分散液5及び溶液6を混合し、マグネチックスターラーで60分間、攪拌混合させた。続いて、得られた分散液を40℃、10Paで15時間、真空乾燥させて粉末状の固体電解質(1)-5を得た。得られた粉末を速やかに、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0150] [参考例6]

参考例3における分散液1の調製と同様にして分散液7を得た。

次に、リチウム塩として7.13gのLiTFSI（化学式： $\text{Li}(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}$ ）を、濃度87質量%で水に添加し、60分間超音波処理して、溶液8を得た。

得られた分散液7及び溶液8を混合し、マグネチックスターラーで60分間攪拌混合させた。続いて、得られた分散液を40℃、10Paで15時間、真空乾燥させて粉末状の固体電解質(1)-6を得た。得られた粉末を大気下で一定期間静置し、固体電解質(1)-6を用いて、参考例1と同様に

して、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

なお、参考例6において、下記表1に示す炭素量は、リチウム塩中の各原子量を考慮して硫黄の分析質量から見積もった。

[0151] [比較参考例1]

参考例1で使用したLBO粉末（ボールミルしていない粉末状の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶）について元素分析を行った結果、得られたLBO粉末の組成は、 $\text{Li}_{1.96}\text{B}_{4.00}\text{O}_{6.80}$ であった。LBO粉末を27℃（室温）にて実効圧力220MPaで圧粉成形して、比較用の圧粉体C1を得た。得られた圧粉体C1のイオン伝導度は検出できなかった。

また、参考例1と同様にして、LBO粉末を用いてX線全散乱測定を行い、還元二体分布関数 $G(r)$ を得た。図10に、LBO粉末から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ を示す。

解析の結果、LBO粉末のX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ においては、ピークトップが1.40Åに位置する第1ピーク（B-O近接に対応）、ピークトップが2.40Åに位置する第2ピーク（BB近接に対応）が存在し、第1ピーク及び第2ピークのピークトップの $G(r)$ は1.0以上であった（図10参照）。また、その他に、ピークトップが3.65Å、5.22Å、5.51Å、及び、8.54Åに位置するピークが存在し、それぞれのピークのピークトップの $G(r)$ の絶対値は1.0を明らかに超えていた（図10参照）。

また、LBO粉末について、X線回折測定を上述の通りに行った。測定条件は、 0.01° /ステップ、 3° /minとした。図11に、比較参考例1のLBO粉末のX線回折パターンを示す。図11に示すように、比較参考例1で用いたLBO粉末は複数の幅の小さいピークが観測された。より具体的には、 2θ 値で 21.78° の位置に（1，1，2）面に相当する最も強いピークが見られた。その他の主な回折ピークとして、 25.54° の位置に（2，0，2）面に相当するピーク、 33.58° の位置に（2，1，3）面に相当するピーク、 34.62° の位置に（3，1，2）面に相当する

ピークが発現し、これら3つのピークの強度はほぼ同等であった。これらのピークは結晶成分に由来するものである。

[0152] [比較参考例2]

参考例1で調製したリチウム含有酸化物の微細物（粉末状の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶をボールミルしたもの）に対して元素分析を行った結果、リチウム含有酸化物の微細物の組成は、 $\text{Li}_{1.94}\text{B}_{4.00}\text{O}_{6.80}$ であった。

次いで、上記リチウム含有酸化物の微細物を、 27°C （室温）にて実効圧力 220MPa で圧粉成形して、参考用の圧粉体（圧粉体R1）を得た。得られた圧粉体R1のイオン伝導度は、 27°C で $7.5 \times 10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ であり、 60°C で $7.5 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0153] 下表において、上述のようにX線全散乱測定から得られた還元二体分布関数 $G(r)$ で、 r が $1.43 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第1ピーク、及び、 r が $2.40 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の範囲にピークトップが位置する第2ピークが存在し、第1ピークのピークトップの $G(r)$ 及び第2ピークのピークトップの $G(r)$ が1.0超を示す場合、「短距離 $G(r)$ 」欄を「A」とし、それ以外の場合を「B」とした。

なお、下表に示す参考例1~4、及び、後述の参考例9~12においては、第1ピークのピークトップの $G(r)$ の値は1.2以上であった。

また、上記還元二体分布関数 $G(r)$ において、 r が 5 \AA 超 10 \AA 以下の範囲において $G(r)$ の絶対値が1.0未満を示す場合には、下表の「長距離 $G(r)$ 」欄を「A」とし、 $G(r)$ の絶対値が1.0未満を満たさない場合を「B」とした。

また、上述した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したX線回折測定の結果、上記のX線回折特性を満たす場合を「A」とし、満たさない場合を「B」とした。なお、下表に示す参考例1~6、及び、後述の参考例7~13においては、X線回折パターンにおいて、第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークがいずれも存在しないか、又は、第1ピーク、第2ピーク、第3ピーク及び第4ピークのうち少なくとも1つのピークの強度比が2.0以下であった。

[0154] 下表中、「元素分析」欄は、各参考例で得られた固体電解質（I）及び各比較参考例におけるリチウム含有酸化物の組成を、Bの含有量を「4.00」とした相対値として、各元素のモル量として表す。

[0155] 下表中、「面積強度の割合」は、上述した固体⁷Li-NMR測定において、第1ピーク的面積強度に対する第2ピーク的面積強度の割合であり、下記基準に基づく評価結果を記載している

＜面積強度の割合の基準＞

A：面積強度の割合が15%以上である場合

B：面積強度の割合が0.5%以上15%未満の場合

C：面積強度の割合が0.5%未満の場合

[0156] 下表中、「最大吸収強度比」欄は、上述した赤外吸収スペクトル特性を満たすか否かを示すものであり、 $[3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度] / $[800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域における最大吸収強度] が0.20以上をA、0.20未満をBとして示した。

下表中、「-」は、測定値を示していないことを意味する。

[0157] [表1]

表 1

	固体電解質の元素組成						
	Li	B	O	F	S	N	C
参考例1	1.94	4.00	10.66	0.03	0.02	0.01	
参考例2	2.04	4.00	11.09	0.06	0.05	0.02	
参考例3	2.70	4.00	20.90	1.36	1.38	0.69	
参考例4	2.50	4.00	19.90	0.95	0.98	0.49	
参考例5	3.00	4.00	17.10	1.95	1.98	0.99	
参考例6	2.90	4.00	21.45	5.00	1.90	0.95	1.90
比較参考例1	1.96	4.00	6.80				
比較参考例2	1.94	4.00	6.80				

[0158]

[表2]

表 2

	半値全幅 割合 (%)	面積強度 の割合	最大吸収 強度比	決定係数	質量 減少率 (%)	短距離 G (r)	長距離 G (r)	X線回折特性	イオン導度 (S/cm)	
									27°C	60°C
参考例1	33	B	A	0.9974	29.8	A	A	A	1.5×10^{-4}	4.0×10^{-4}
参考例2	-	A	A	0.9908	30	A	-	A	1.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}
参考例3	-	A	A	-	-	A	A	A	4.7×10^{-3}	-
参考例4	-	A	A	-	-	A	-	A	4.1×10^{-3}	-
参考例5	-	A	A	-	-	A	-	A	3.0×10^{-3}	-
参考例6	-	B	A	-	-	-	-	A	7.4×10^{-4}	-
比較参考例1	100	C	B	0.1660	0.2	A	B	B	検出不可	検出不可
比較参考例2	46	C	B	0.9677	-	A	A	A	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-8}

[0159] 上記表に示すように、参考例1～6の固体電解質(1)－1、(1)－2、(1)－3、(1)－4、(1)－5及び(1)－6はイオン伝導性に優れることがわかる。また、元素分析の結果から、参考例3～6においては固体電解質中のLiの含有量がより多いことが確認された。参考例3～6ではメカニカルミリング処理されたリチウム化合物を含む水溶液と、リチウム塩を含む水溶液とを混合すること(上述した工程2Bにおける方法3)が行われており、リチウム塩をより多く混合でき、その結果、固体電解質中に取り込まれるLi量が増加したと推測される。また、リチウム塩としてLiFSIを用いた参考例3、4及び5では、イオン伝導度がより向上していることもわかった。これは、増加したLiの中に運動性の高いLiが含まれているためと推測される。

[0160] <固体電解質中の水の影響>

参考例3で得られた固体電解質(1)－3の圧粉体(ペレット)(10mmφ、0.9mm t)を、60MPa拘束下、27℃で真空乾燥させ、真空乾燥時間に対する、圧力変化及びイオン伝導度を調べた。なお、圧粉体の作製方法、及び、イオン伝導度評価は、In電極をTi電極に変更した以外は、上述の通りである。結果を表3に示す。

[0161] [表3]

表3

真空乾燥時間 (分)	圧力 (Pa)	イオン伝導度 (27℃、S/cm)
0	101325	4.8×10^{-3}
5	200	3.8×10^{-3}
20	20	3.3×10^{-3}
50	10	2.6×10^{-3}
1080	15	5.7×10^{-4}

[0162] 参考例3の固体電解質(1)－3は、赤外吸収スペクトルにおいて3000～3500cm⁻¹のOH伸縮ピークが増大するため、多数のOH基や水が存在していると考えられる。また、水については、自由水と束縛水の存在が推測される。上記では、真空乾燥により、まず自由水から揮発すると考えら

れる条件でペレットを乾燥させ、さらに厳しい乾燥条件でペレットを乾燥させ、各段階におけるイオン伝導度を評価した。

[0163] 上記表に示すように、乾燥時間5分間で圧力は200Paであり、自由水は気化した状態であると考えられるが、イオン伝導度は $3.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ という高い値を示し、乾燥時間1080分間、圧力15Paにおいても、イオン伝導度は $5.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示した。この結果は、自由水以外の束縛水が存在し、これがイオン伝導性に寄与していることを示すものである。

[0164] [参考例7]

上記参考例3における分散液1の調製と同様にして、リチウム含有酸化物の微細物の濃度が42質量%である分散液9を得た。

次に、リチウム塩として7.12gのLiTFSI（化学式： $\text{Li}(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}$ ）を、濃度87質量%となるように水に添加し、60分間超音波処理して、溶液10を得た。

得られた分散液9及び溶液10を混合し、マグネチックスターラーで60分間攪拌混合させた。続いて、得られた分散液を40℃、10Paで15時間、真空乾燥させて粉末状の固体電解質(1)-7を得た。得られた粉末を大気下で一定期間静置し、固体電解質(1)-7を用いて、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0165] [参考例8]

得られる固体電解質(1)中における水及びLiTFSIの含有量が下表に記載の量になるように変更したこと以外は、参考例7と同様にして固体電解質(1)-8を得て、参考例1と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。

[0166] [参考例9～13]

LiTFSIをLiFSIに変更し、得られる固体電解質(1)中における水及びLiFSIの含有量が下表に記載の量になるように変更したこと以外は、参考例7と同様にして固体電解質(1)-9～(1)-13を得て、

参考例 1 と同様にして、大気下で各種評価を実施した。結果を下表にまとめて示す。但し、参考例 1 3 は、真空乾燥させて得られた粉末を速やかに大気下で評価を実施した。

[0167] 下表中、「リチウム含有酸化物の微細物」欄、「リチウム塩」欄、及び、「水」欄は、相対モル比を表す。例えば、参考例 7 では、リチウム含有酸化物の微細物に対するリチウム塩のモル比が 1 であり、リチウム含有酸化物の微細物に対する水のモル比が 1 1 である。なお、上記モル比は、以下の方法で算出した。

各元素の分析は、リチウム及びホウ素を ICP-OES で、フッ素及び硫黄を燃焼イオンクロマトグラフィー（燃焼 IC）で定量分析し、N に関しては、Li 塩中の各原子量を考慮して硫黄の分析質量から見積もり、O に関しては、O 以外の元素の分析質量を足し合わせ、固体電解質全量からの差分として算出した。なお、参考例 7 及び 8 において、炭素量は、リチウム塩中の各原子量を考慮して硫黄の分析質量から見積もった。固体電解質中のリチウム含有酸化物の微細物とリチウム塩とのモル比は、リチウム含有酸化物の微細物中にしかない元素（例えば B）とリチウム塩中にしかない元素のモル比から算出した。また、リチウム含有酸化物の微細物と水とのモル比は、固体電解質中の O のモル比からリチウム含有酸化物の微細物、リチウム塩に含まれる O のモル比を減算して、水に由来する O のモル量を算出して、得られた水由来の O のモル量とリチウム含有酸化物の微細物のモル量とを用いて算出した。

[0168] [表4]

表 4

	リチウム含有酸化物の微細物	リチウム塩	水
比較参考例 2	1	0	0
参考例 7	1	1	11
参考例 8	1	1.2	11
参考例 9	1	0.01	4
参考例 10	1	0.03	4
参考例 11	1	0.5	11
参考例 12	1	0.7	11
参考例 13	1	1.0	6

[0169] また、表4に記載のモル量と分子量に基づき、固体電解質(1)中の各成分含有量(質量%)を算出した。結果を下表Aに示す。

[0170] [表A]

表A

	リチウム含有酸化物 の微細物	リチウム塩	水
比較参考例2	100	0	0
参考例7	26	44	30
参考例8	24	48	28
参考例9	70	1	29
参考例10	69	2	29
参考例11	37	20	43
参考例12	34	26	40
参考例13	36	40	24

[0171]

[表5]

表 5

	半値全幅割合 (%)	面積強度の割合	最大吸収強度比	決定係数	質量減少率 (%)	短距離 G (r)	長距離 G (r)	X線回折特性	イオン伝導度 (S/cm)	
									27°C	60°C
比較参考例2	46	C	B	0.9677	-	A	A	A	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-8}
参考例7	-	B	A	-	-	-	-	A	7.4×10^{-4}	-
参考例8	-	B	A	-	-	-	-	A	7.2×10^{-4}	-
参考例9	33	B	A	0.9974	29.8	A	-	A	1.5×10^{-4}	4.0×10^{-4}
参考例10	-	A	A	0.9908	30	A	-	A	1.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}
参考例11	-	A	A	-	-	A	-	A	4.1×10^{-3}	-
参考例12	-	A	A	-	-	A	-	A	4.7×10^{-3}	-
参考例13	-	A	A	-	-	A	-	A	3.0×10^{-3}	-

[0172] 上記表に示すように、各参考例の固体電解質は所望の特性ないし物性を有し、優れたイオン伝導性を示した。

[0173] [製造例1] 全固体リチウムイオン二次電池の製造

<リチウム含有酸化物の微細物の調製>

粉末状の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶(LBO粉末)(レアメタリック製)45gと、ジルコニアビーズ770gと、水3mLとを、500mLジルコニアポットに入れ、テフロンリングとジルコニア製の蓋で封止した。300rpmで45時間、遊星ボールミリング装置でLBO粉末を粉砕し、リチウム含有酸化物の微細物を得た。

[0174] <固体電解質スラリーの調製>

上記のリチウム含有酸化物の微細物を10gと、水15gと、 LiFSI の11gとをビーカー中で混合して、超音波洗浄機を用いて30分間超音波処理して分散液を得た。この分散液をさらにマグネチックスターラーで30分間攪拌し、固体電解質スラリー1を得た。

この固体電解質スラリー1を40℃、20Paで15時間真空乾燥して粉末を得た。得られた粉末をデシケータ(5%)で数日保管した後、大気下で分析したところ、上述したX線回折特性を有しており、非晶状態であることを確認した。また、上述した方法でイオン伝導度を測定したところ、 $4.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、リチウム含有酸化物の含有量に対して、 LiFSI の含有量の比の値がモル比で1であり、水の含有量の比の値がモル比で9であった。元素組成(モル比)については、およそ次の通りであった。 $\text{Li}:\text{B}:\text{O}:\text{F}:\text{S}:\text{N}=3:4:20:2:2:1$ 。

[0175] <正極スラリーの調製>

上記の固体電解質スラリー1の5.2gに、正極活物質 LiCoO_2 を5.0gと、導電助剤としてカーボンナノチューブ(CNT)の6質量%水分散液(KJ特殊紙株式会社製)4.8gを加え、マグネチックスターラーで30分攪拌して、正極スラリー1を得た。

[0176] <負極スラリーの調製>

上記の固体電解質スラリー1の7.6gに、負極活物質 $TiNb_2O_7$ を5.0gと、導電助剤としてCNTの6質量%水分散液（KJ特殊紙株式会社製）9.8gを加え、マグネチックスターラーで30分攪拌して、負極スラリー1を得た。

[0177] <正極側積層体 [固体電解質層 / 正極活物質層 / A | 集電体] の調製>

上記の正極スラリー1を、卓上塗工機を用いて、アプリケーションギャップ $100\mu m$ 、塗工速度 $30mm/s$ で、 $50\mu m$ 厚のA4サイズA | 箔上に塗布した。1時間、室温で放置後、上記の固体電解質スラリー1を、卓上塗工機を用いて、アプリケーションギャップ $200\mu m$ 、塗工速度 $90mm/s$ で、正極スラリー塗膜上に重層塗布した。重層塗布膜を、相対湿度5%以下のデシケーター内に12時間保管して乾燥し、ハンドパンチで $10mm$ 径に打ち抜いて正極側積層体（固体電解質層 / 正極活物質層 / A | 集電体）を得た。なお、固体電解質層の厚さはおよそ $60\mu m$ であった。

[0178] <負極側積層体 [固体電解質層 / 負極活物質層 / A | 集電体] の調製>

上記の負極スラリー1を、卓上塗工機を用いて、アプリケーションギャップ $200\mu m$ 、塗工速度 $30mm/s$ で、 $50\mu m$ 厚のA4サイズA | 箔上に塗布した。1時間、室温で放置後、上記の固体電解質スラリー1を、卓上塗工機を用いて、アプリケーションギャップ $300\mu m$ 、塗工速度 $90mm/s$ で、負極スラリー塗膜上に重層塗布した。重層塗布膜を、相対湿度5%以下のデシケーター内に12時間保管して乾燥し、ハンドパンチで $10mm$ 径に打ち抜いて負極側積層体（固体電解質層 / 負極物質層 / A | 集電体）を得た。なお、固体電解質層の厚さはおよそ $60\mu m$ であった。

[0179] <全固体リチウムイオン二次電池の製造>

（実施例1）

上記の負極側積層体を、固体電解質層側を上に向けて、全固体電池評価セル（KP-SolidCell、宝泉株式会社製）の $10mm$ 径SUS（ステンレス鋼）台の上に置いた。この固体電解質層の上に、上記の正極側積層体を、固体電解質層側を下に向けて置いた。こうして正極側積層体 / 負極側

積層体の構造の積層体（この積層体をセルと呼ぶ）を得た。

次いで、セルの正極集電体側から、内径10.2mmのテフロン管をはめ込み、テフロン管の上部の穴から10mm径、2mm厚の研磨Ti板を入れて、正極積層体の上に研磨Ti板を重ねた。さらに10mm径、高さ2cmのTi棒を研磨Ti板の上に置いた。

次いで、KP-SolidCellの上部筐体をはめ込んでダブルリングと4点ボルトと蝶ナットで封止した。KP-SolidCellの上部に敷設されている拘束圧印加機構にて、5Nmのトルク（30MPa相当）で上下からセルを拘束した。

次いで、KP-SolidCellを開放してセルを取り出し、拘束圧印加で染み出した余分な液状成分を拭き取った。次いで、上記と同様にしてKP-SolidCellにセルをセットして上下からセルを拘束した。

次いで、上部の蓋を開放した状態で、KP-SolidCellごと2時間の凍結真空乾燥処理（10Pa、40℃）に付して、セル内部の水分を十分に除去した。真空乾燥機からKP-SolidCellを取り出し後、上部の蓋を、ダブルリングを介して閉めて封止した。40時間放置した後、実施例1の電池とした。

[0180]（実施例2～4、比較例1）

実施例1の電池の製造において、Ti棒を研磨Ti板の上に置いた後にKP-SolidCellの空洞内に配するシリカゲル（富士フィルム和光純薬製、中粒状（青色））量（粒数）、凍結真空乾燥処理における真空乾燥処理時間を下表の通りとして、実施例1と同様にして電池を得た。

[0181] 得られた電池（正極活物質質量 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 、拘束圧30MPa）の25℃におけるサイクル特性を、下記試験例に記載の通り実施した。

[0182] [試験例] サイクル特性試験

上記で得た電池に対し、拘束圧（30MPa）を印加し、27℃の温度条件下、東陽テクニカ製580-NOHFRを用いて、以下の条件で充電及び放電を繰り返し行った。

充電は、電池電圧が2.8Vになるまで一定の電流値 I_{β} で行い、2.8Vになった後は電圧を一定(2.8V)にして、電流値が2.4Cレートになるまで行った。

充電後、回路を開放して10分間放置後、一定の電流値 I_{β} で、電池電圧が1.5Vになるまで放電を行った。

ここまでの充電及び放電を1サイクルとした。

放電後、回路を開放して10分間放置後、次の充電に移り、同様の条件で充電及び放電を繰り返した。

なお、上記充電及び放電において、電流値 I_{β} は、電池の初期化として、1サイクル目の充放電においては0.2Cに設定して行い、以降の充放電においては3Cに設定し、充放電サイクル試験を行った。

[0183] 結果を下表に示す。下表中、実施例1及び比較例1における「KF測定における含水率」は、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の含水率(質量%)であり、次の通り決定した。

得られた電池をAr雰囲気下で解体してセルを取り出し、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体部分の5~10mg程度を試料として専用のバイアル瓶に封止した。合わせて、ブランクとしてAr雰囲気のみも専用のバイアル瓶に封止した。

カールフィッシャー測定用水分気化装置にバイアル瓶をセットし、100℃又は300℃の温度に加熱して水分を気化させた後、電量滴定式水分測定装置を用いてカールフィッシャー滴定法にて各試料の水分量を測定した。この水分量からブランクの水分量を差し引き、得られた値を試料量で除して、正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の含水率(質量%)とした。

[0184]

[表6]

表 6

	乾燥条件		(A) 100℃ KF測定に おける含 水率 (質量%)	(B) 300℃ KF測定に おける含 水率 (質量%)	(B) - (A) (質量%)	サイクル特性	
	シリカ ゲル量 (粒数)	真空 乾燥 時間 (hour)				10サイクル目 の放電容量 (mAh/g)	200サイクル目 の放電容量 維持率 (%)
実施例1	-	15	1.0	2.0	1.0	120	90
実施例2	-	2	-	-	-	125	60
実施例3	20	2	-	-	-	120	70
実施例4	20	-	-	-	-	125	60
比較例1	-	-	10.0	15.5	5.5	30	0

[0185] 上記表に示されるように、電池を構成する正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体を真空乾燥処理して含水率を抑えることにより、充放電サイクル特性が効果的に高められることがわかった。

[0186] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えらる。

[0187] 本願は、2022年6月1日に日本国で特許出願された特願2022-089965に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0188]
- 1 負極集電体
 - 2 負極活物質層
 - 3 固体電解質層
 - 4 正極活物質層
 - 5 正極集電体
 - 6 作動部位
 - 10 全固体リチウムイオン二次電池

請求の範囲

[請求項1] 正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる全固体リチウムイオン二次電池であって、

前記固体電解質層は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物とリチウム塩とを含む非晶状態の固体電解質を含み、該非晶状態の固体電解質中、前記リチウム含有酸化物の含有量に対して、前記リチウム塩の含有量の比の値がモル比で0.001～1.5であり、

正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体の、100℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率が7.0質量%以下であり、100℃及び300℃におけるカールフィッシャー滴定法に基づく含水率の差が0.1～5.0質量%である、全固体リチウムイオン二次電池。

[請求項2] 正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配してなる全固体リチウムイオン二次電池であって、

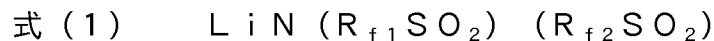
前記固体電解質層は、Li、B及びOを含むリチウム含有酸化物とリチウム塩とを含む非晶状態の固体電解質を含み、該非晶状態の固体電解質中、前記リチウム含有酸化物の含有量に対して、前記リチウム塩の含有量の比の値がモル比で0.001～1.5であり、

正極活物質層と前記固体電解質層と負極活物質層からなる積層体が真空乾燥処理された積層体である、全固体リチウムイオン二次電池。

[請求項3] 前記リチウム含有酸化物が、 $Li_{2+x}B_{4+y}O_{7+z}$ を含む、請求項1又は2に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$ 、 $-0.3 < y < 0.3$ 、 $-0.3 < z < 0.3$ である。

[請求項4] 前記リチウム塩が下記式(1)で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。



式中、 R_{f1} 及び R_{f2} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子又はパー

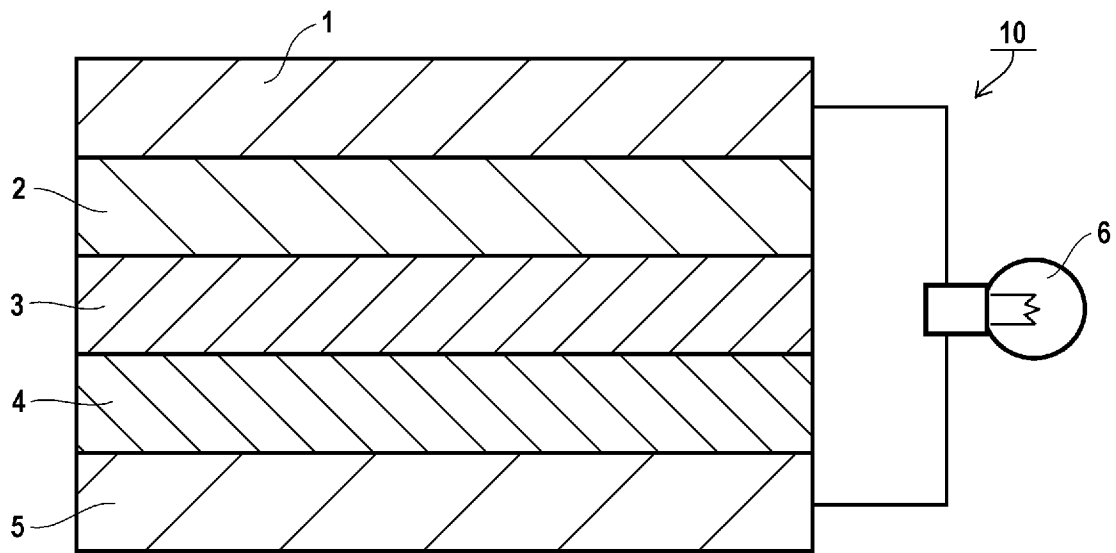
フルオロアルキル基を示す。

[請求項5] 前記リチウム含有酸化物がメカニカルミリング処理に付されたものである、請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

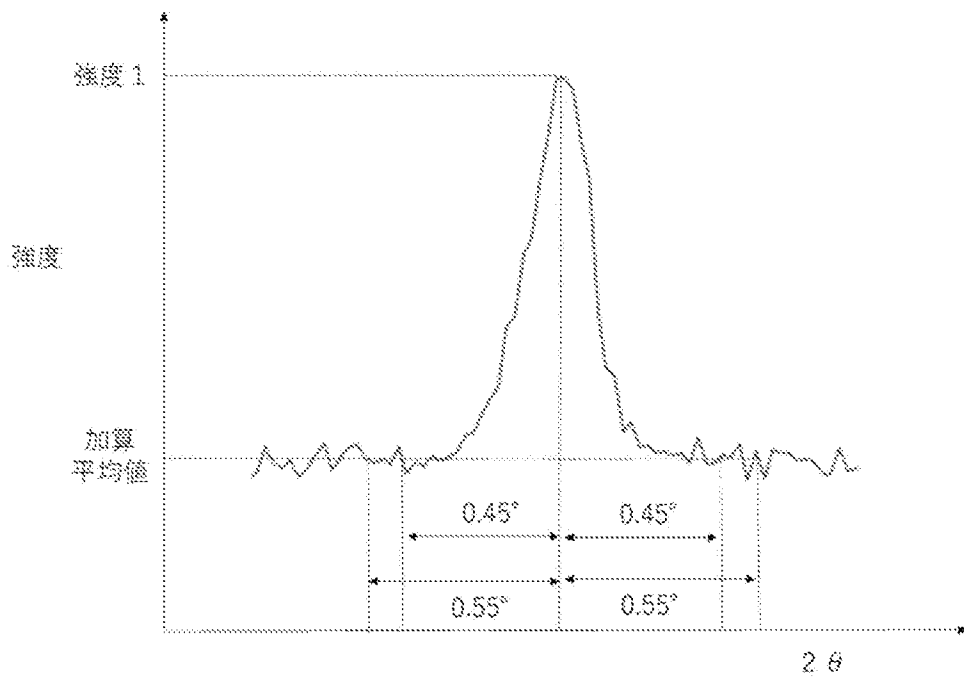
[請求項6] 前記全固体リチウムイオン二次電池が、前記の正極層と固体電解質層と負極層とをこの順に配した積層体を密封してなるものである、請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

[請求項7] 前記全固体リチウムイオン二次電池の製造において、前記正極活物質層と前記固体電解質層と前記負極活物質層とを含む積層体を形成後、該積層体を真空乾燥処理に付すことを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法。

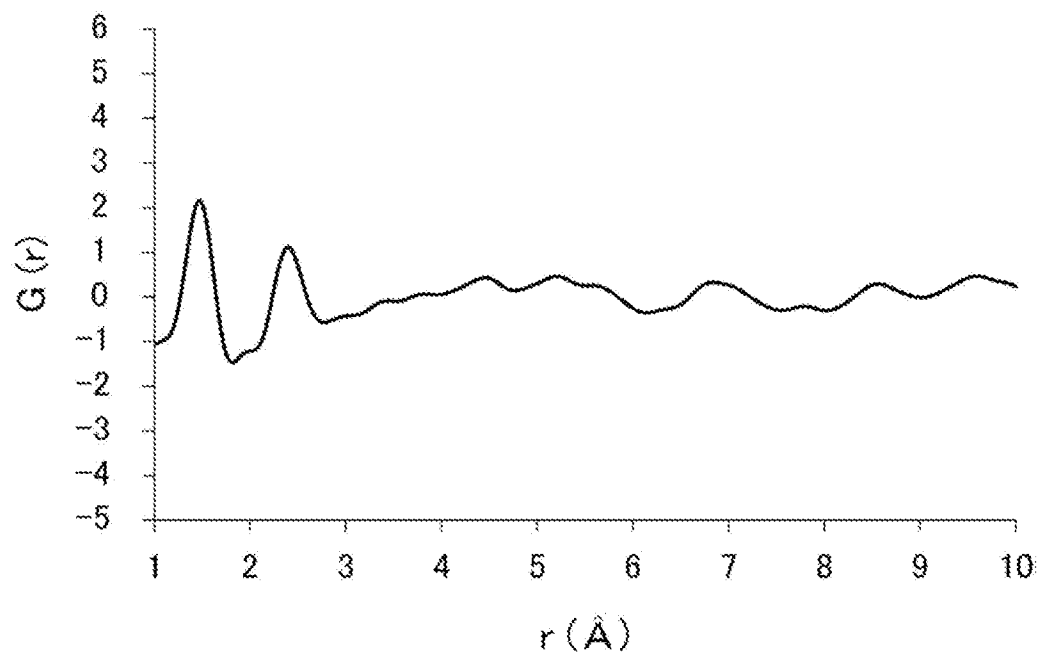
[図1]



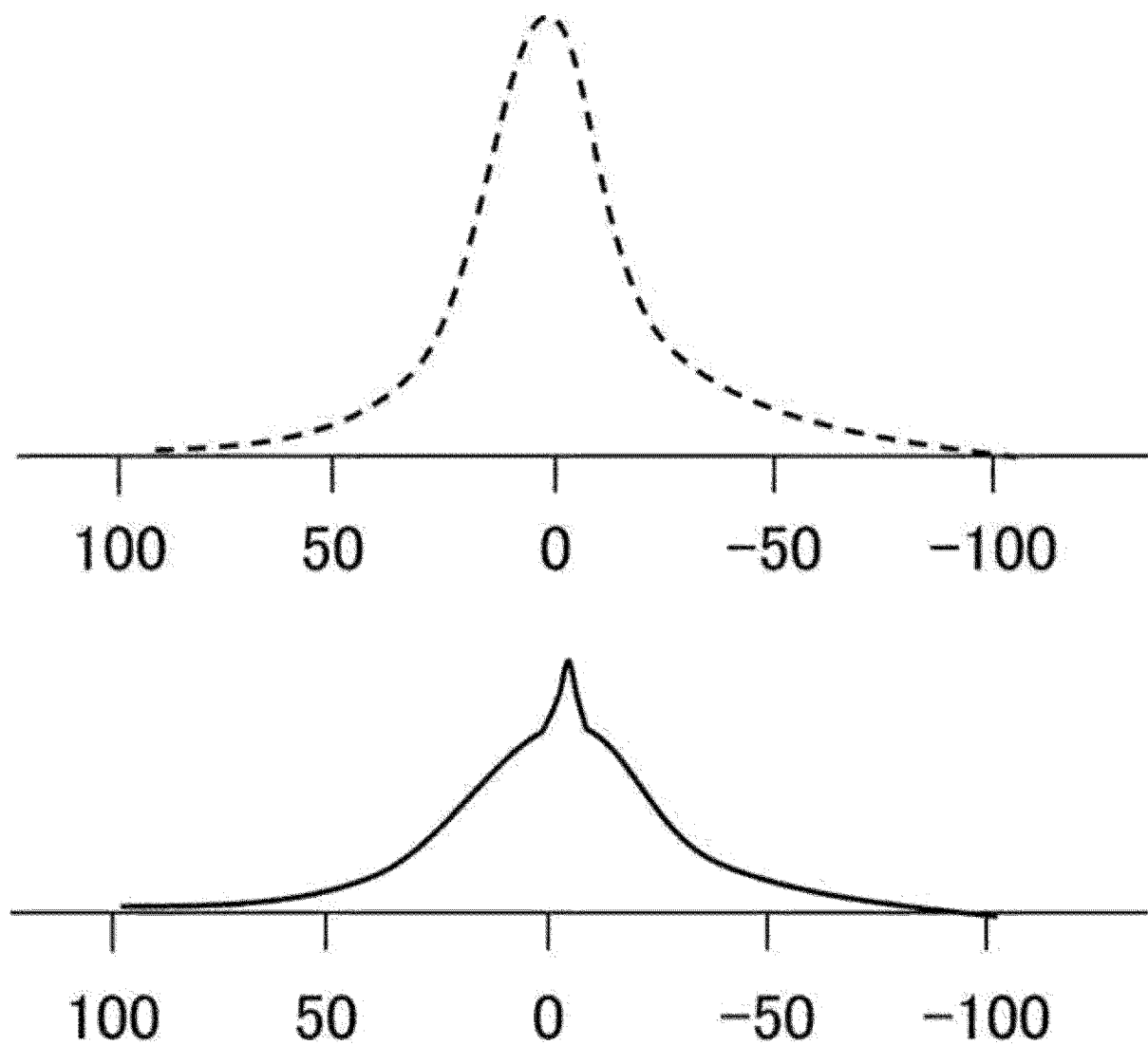
[図2]



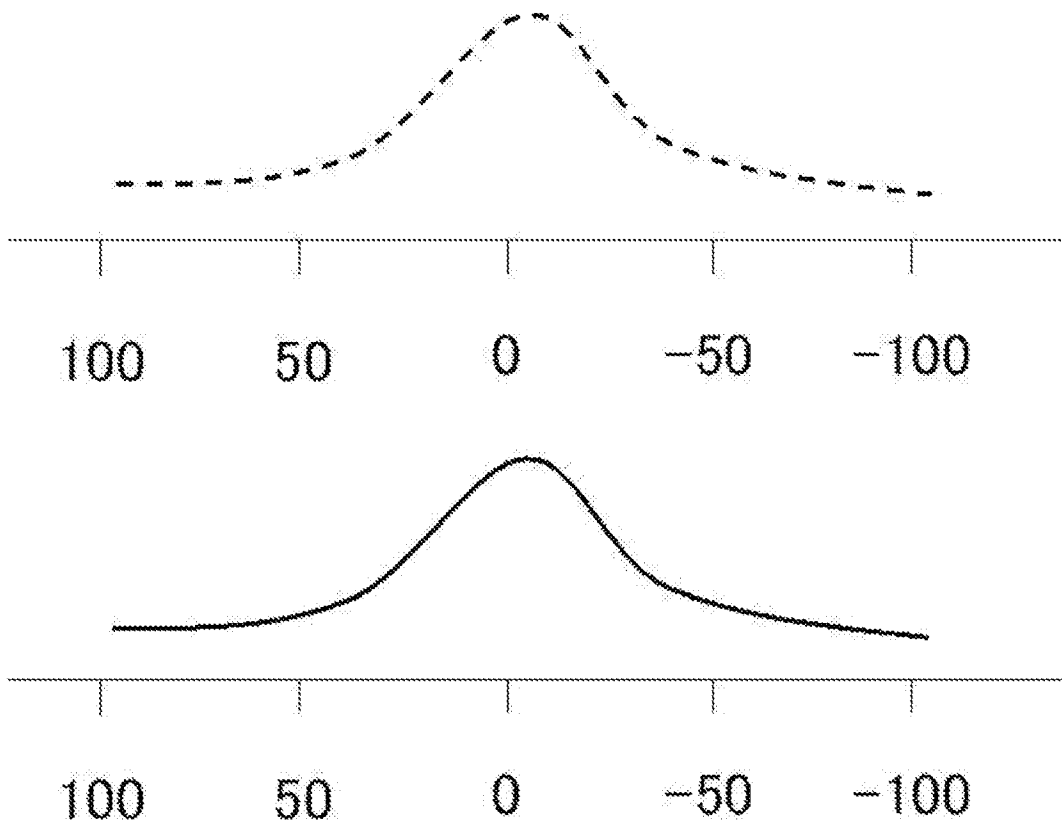
[図3]



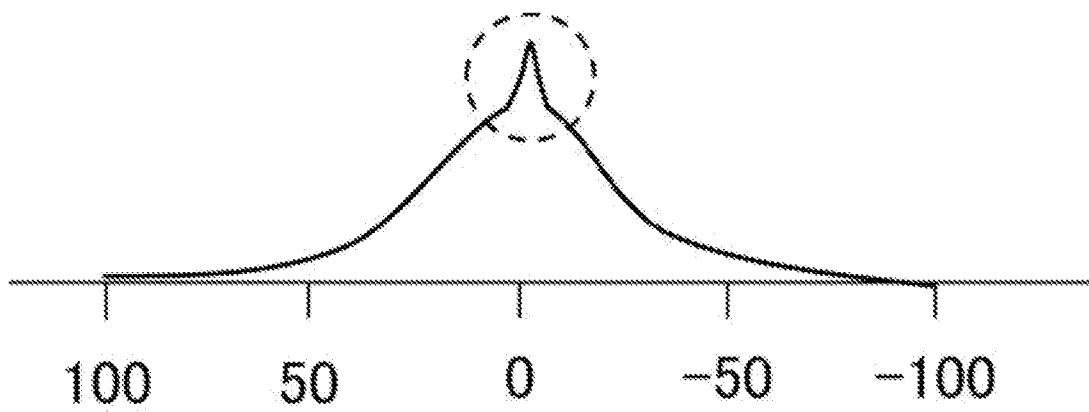
[図4]



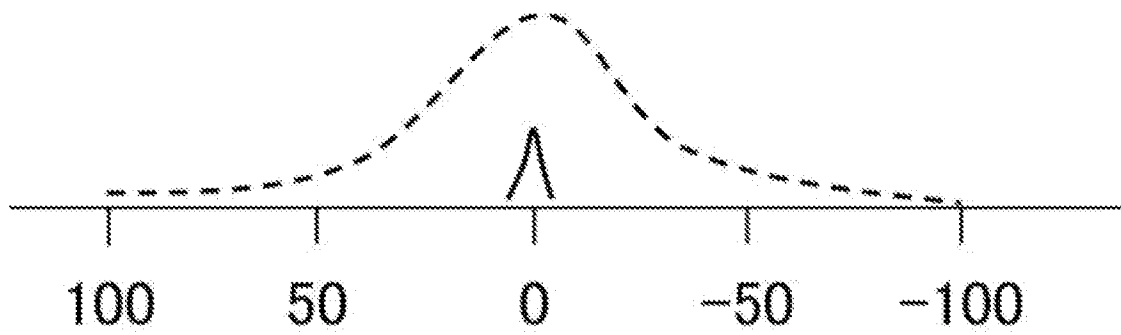
[図5]



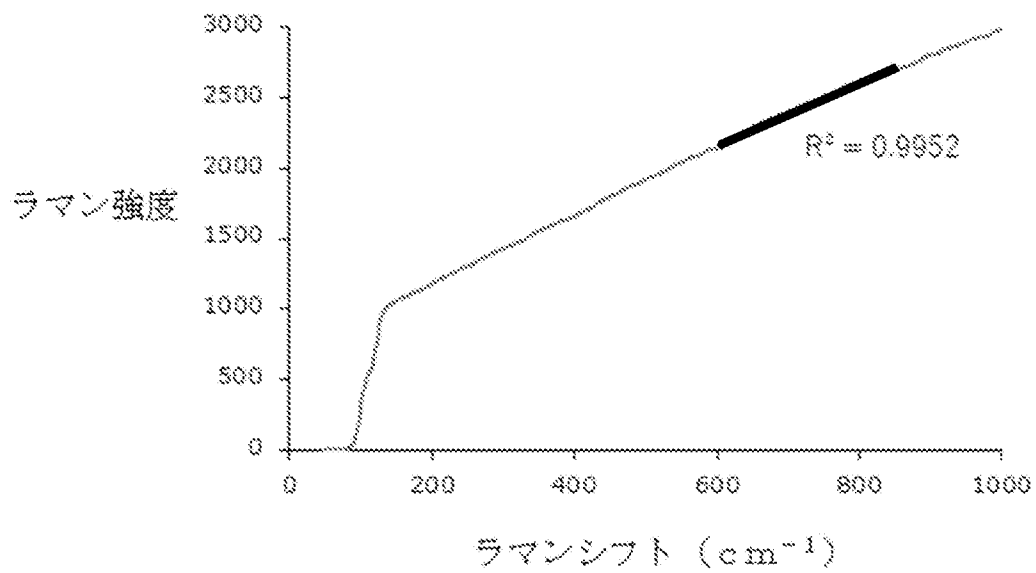
[図6]



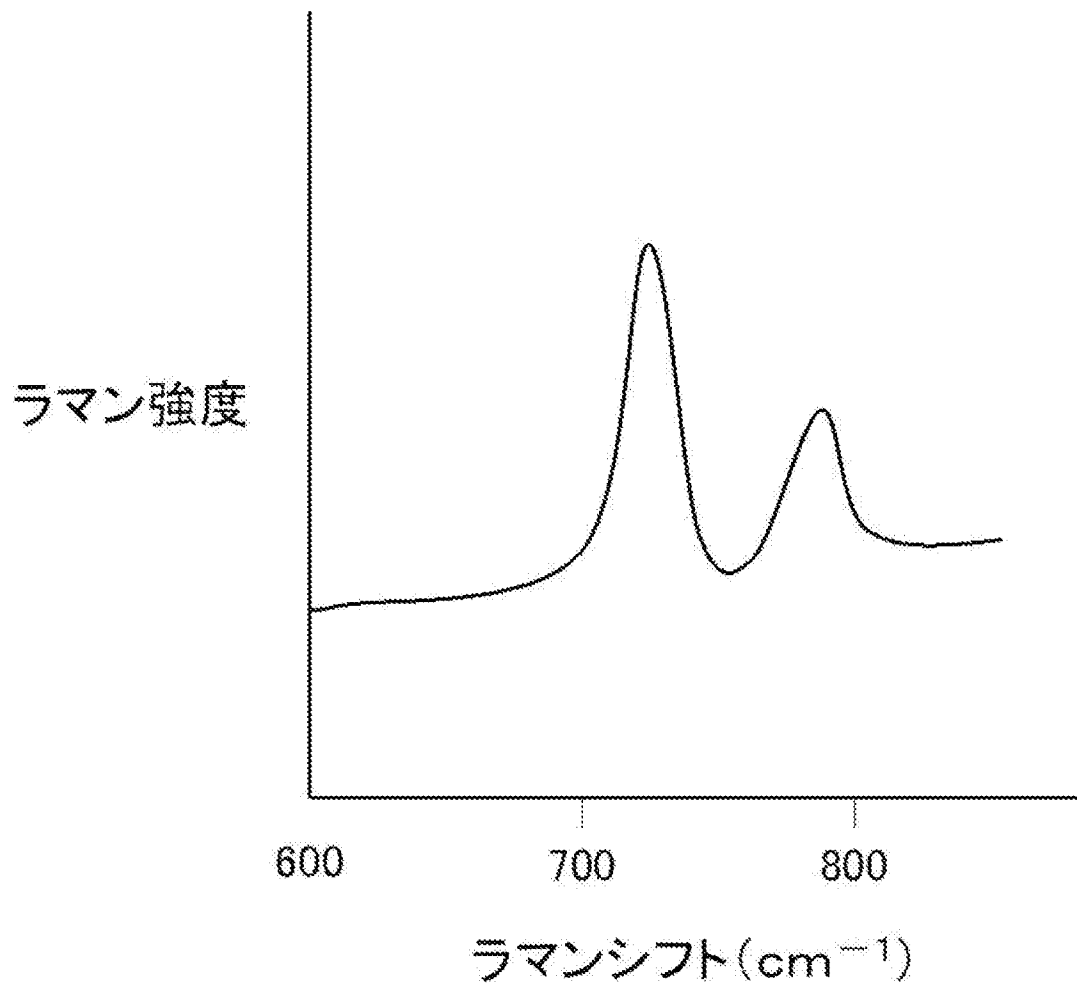
[図7]



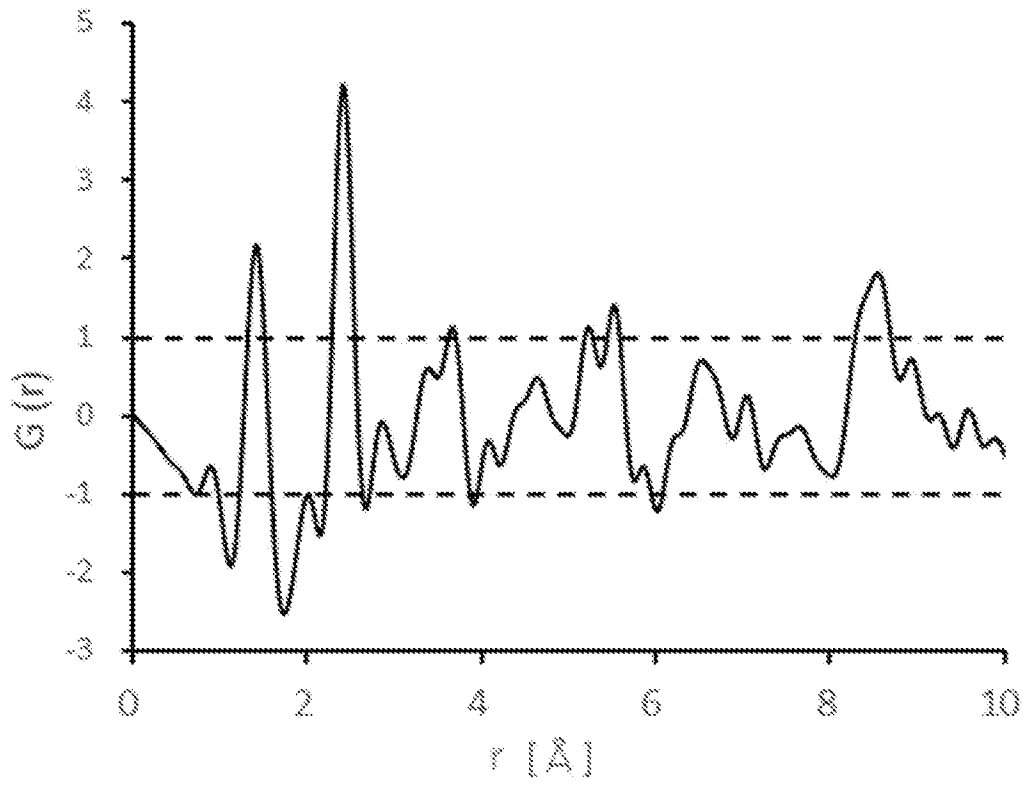
[図8]



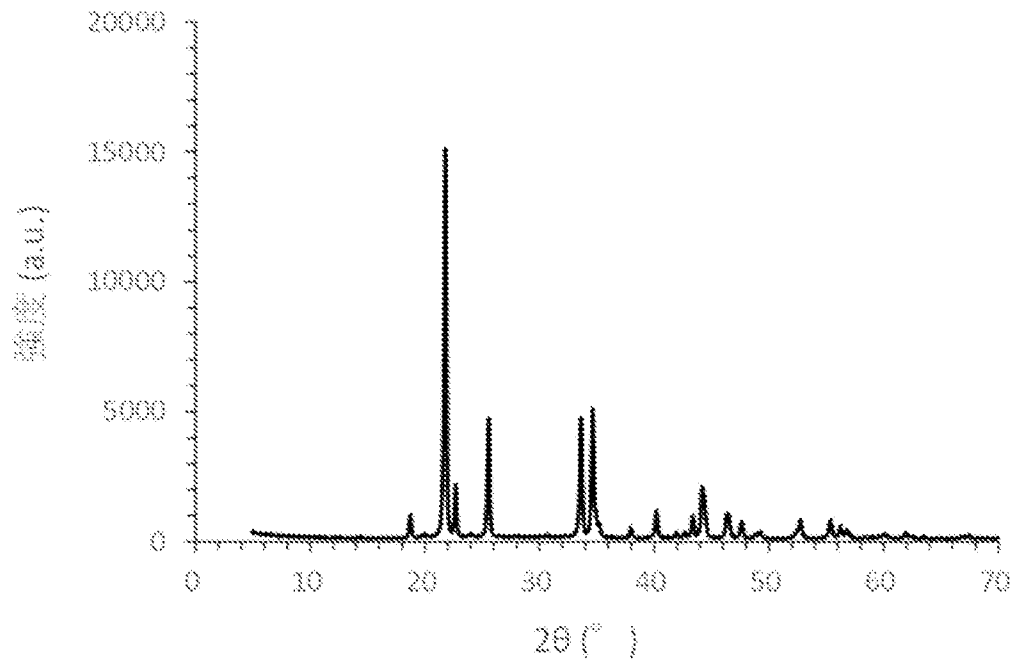
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0585</i> (2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/0585		
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; H01M10/052; H01M10/0585		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	WO 2021/193204 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 September 2021 (2021-09-30) paragraphs [0025]-[0040], [0056], [0068]-[0069], [0081]-[0130], examples, claims	2-6
Y		1, 3-7
Y	JP 2021-044106 A (TOYOTA MOTOR CORP) 18 March 2021 (2021-03-18) claims, paragraph [0024]	1, 3-7
Y	JP 2011-054439 A (NIPPON ZEON CO LTD) 17 March 2011 (2011-03-17) claims, paragraphs [0066], [0086], [0090]	7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 14 August 2023		Date of mailing of the international search report 22 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/020288

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/193204 A1	30 September 2021	US 2023/0018477 A1 paragraphs [0086]-[0100], [0136], [0165]-[0175], [0208]- [0358], examples, claims CN 115335923 A	
JP 2021-044106 A	18 March 2021	(Family: none)	
JP 2011-054439 A	17 March 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/0585		
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）） H01M10/0562; H01M10/052; 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	WO 2021/193204 A1 (富士フイルム株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 段落0025~0040、0056、0068~0069、0081~0130、実施例、請求の範囲	2-6
Y		1, 3-7
Y	JP 2021-044106 A (トヨタ自動車株式会社) 18.03.2021 (2021-03-18) 特許請求の範囲、段落0024	1, 3-7
Y	JP 2011-054439 A (日本ゼオン株式会社) 17.03.2011 (2011-03-17) 特許請求の範囲、段落0066、0086、0090	7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 14.08.2023	国際調査報告の発送日 22.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐宗 千春 4X 5578 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/020288

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/193204	A1	30.09.2021	US 2023/0018477 A1 [0086]-[0100], [0136], [0165]-[0175], [0208]- [0358], Examples, Claims CN 115335923 A	
JP	2021-044106	A	18.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2011-054439	A	17.03.2011	(ファミリーなし)	