(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/017758 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071641

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)

(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 2014-156839 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) 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).

(72) 発明者: 三村　智則(**MIMURA, Tomonori**); 〒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). 望月　宏顕(**MOCHIZUKI, Hiroaki**); 〒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). 牧野　雅臣(**MAKINO, Masaomi**); 〒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). 目黒　克彦(**MEGURO, Katsuhiko**); 〒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: 飯田　敏三, 外(**IIDA, Toshizo** et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号　石井ビル３階 Tokyo (JP).

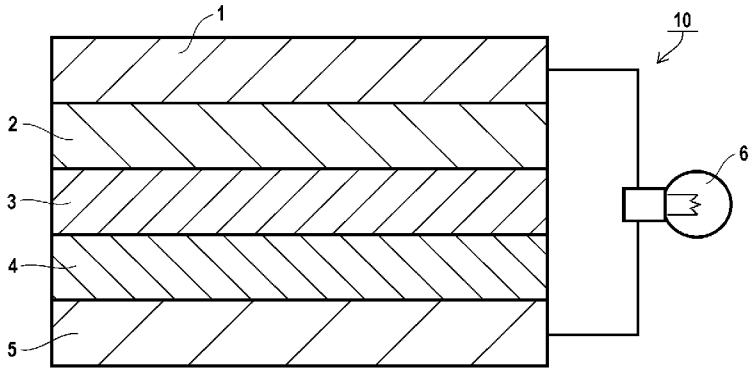
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, BATTERY ELECTRODE SHEET USING SAME, METHOD FOR PRODUCING BATTERY ELECTRODE SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 全固体二次電池、固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract**: [Problem] To provide: an all-solid secondary battery suppressing an increase in the interface resistance of an inorganic solid electrolyte and realizing good ionic conductivity, binding properties, and storage stability at high temperatures; a solid electrolyte composition used in said all-solid secondary battery; an electrode sheet for a battery, said electrode sheet using said solid electrolyte composition; a method for producing said electrode sheet for a battery; and a method for producing an all-solid secondary battery. [Solution] Provided is an all-solid secondary battery equipped with a positive electrode active material layer, a negative electrode active material layer, and a solid electrolyte layer, wherein at least one from among the positive electrode active material layer, the negative electrode active material layer, and the solid electrolyte layer includes an inorganic solid electrolyte having the ionic conductivity of a metal belonging to group 1 or group 2 of the periodic table, and a binder formed from a specified polymer compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/017758 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【課題】無機固体電解質における界面抵抗の上昇が抑えられ、かつ良好なイオン伝導度と結着性、さらに高温での保存安定性が実現された全固体二次電池、これに用いられる固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法を提供する。【解決手段】正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかが、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と特定の高分子化合物で構成されたバインダーとを含む全固体二次電池。

明　細　書

発明の名称 ：

全固体二次電池、固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池、固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、汎用されているリチウムイオン電池には、電解液が用いられているものが多い。この電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にする試みが進められている。なかでも、無機の固体電解質を利用する技術の利点としてまず挙げられるのが難燃性である。リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。様々な対策が採られているものの、過充電時などに備えたさらなる対応が望まれる。その解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる無機化合物からなる全固体二次電池が位置づけられる。

全固体二次電池のさらなる利点としては、電極のスタックによる高エネルギー密度化に適していることが挙げられる。具体的には、電極と電解質を直接並べて直列化した構造を持つ電池にすることができる。このとき、電池セルを封止する金属パッケージ、電池セルをつなぐ銅線やバスバーを省略することができるので、電池のエネルギー密度が大幅に高められる。また、高電位化が可能な正極材料との相性の良さなども利点として挙げられる。

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン二次電池として、全固体二次電池の開発は精力的に進められている（非特許文献１）。一方で、無機系の全固体二次電池においては、その電解質が硬質の固体であるために、液体電解質にはない不利な点もある。例えば、固体粒子間の界面抵抗が大き

くなることが挙げられる。これを改善するために、特定の高分子化合物をバインダーとして用いた例がある。具体的に特許文献１は、アミノ基を導入したブチレンゴムを結着材として利用する。特許文献２はスチレン－ブタジエンゴム、特許文献３はポリブタジエン－ポリエチレングリコール縮合物の利用を開示する。特許文献４、５は、（メタ）アクリル酸－スチレン－ポリオキシエチレンの共重合体を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－１７８２５６号公報

特許文献2：特開２０１１－０７６７９２号公報

特許文献3：特開２０１０－１０６２５２号公報

特許文献4：特開２０１３－１１４９６６号公報

特許文献5：特開２０１３－００８６１１号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ＮＥＤＯ技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「ＮＥＤＯ次世代自動車用蓄電池技術開発　ロードマップ２００８」（平成２１年６月）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記各特許文献に開示された樹脂により、全固体二次電池における界面抵抗の増大はそれなりに改善されるかもしれない。しかしながら、上記文献に開示された高分子化合物からなるバインダーでは昨今の高い要求レベルを満足できないことも予想され、さらなる改善を図りたい。

そこで本発明は、無機固体電解質における界面抵抗の上昇が抑えられ、かつ良好なイオン伝導度と結着性、さらに高温での保存安定性が実現された全固体二次電池、これに用いられる固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法の

提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、以下の手段が提供される：

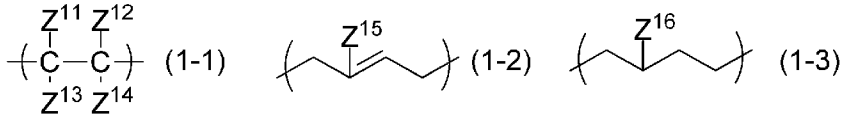
〔１〕正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかが、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と下記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を満たす高分子化合物で構成されたバインダーとを含む全固体二次電池。

（ｉ）主鎖の連結構造が炭素原子で構成されている

（ｉｉ）下記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位を有している

（ｉｉｉ）下記官能基群（ａ）のうち少なくとも１つを有している

[化1]



式中、Z^{11}～Z^{14}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。Z^{11}～Z^{14}はその２つ以上が縮合もしくは結合して環を形成していてもよい。Z^{15}およびZ^{16}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。

官能基群（ａ）

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、チオール基、イソシアナート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、シリル基

〔２〕上記バインダーをなす高分子化合物の重量平均分子量が１５，０００～１，０００，０００である〔１〕に記載の全固体二次電池。

〔３〕上記バインダーをなす高分子化合物について、上記式（１－１）～（

１－３）のいずれかで表される繰り返し単位が分子中に８０質量％以上含まれる〔１〕または〔２〕に記載の全固体二次電池。

〔４〕上記Z^{11}～Z^{14}がそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキニル基、または炭素数６～２２のアリール基である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔５〕上記Z^{15}およびZ^{16}がそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、または炭素数２～６のアルキニル基を表す〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔６〕上記官能基群（ａ）から選ばれる基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、ジカルボン酸無水物基、およびシリル基から選ばれる〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔７〕上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔８〕上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる〔７〕に記載の全固体二次電池。

・$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$

式中、０．３≦ｘａ≦０．７、０．３≦ｙａ≦０．７

・$Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$

式中、M^{bb}はＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素、５≦ｘｂ≦１０、１≦ｙｂ≦４、１≦ｚｂ≦４、０≦ｍｂ≦２、５≦ｎｂ≦２０

・$Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$

式中、M^{cc}はC、S、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素、０≦ｘｃ≦５、０≦ｙｃ≦１、０≦ｚｃ≦１、０≦ｎｃ≦６

・$Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$

式中、$1 \leqq xd \leqq 3$、$0 \leqq yd \leqq 1$、$0 \leqq zd \leqq 2$、$0 \leqq ad \leqq 1$、$1 \leqq md \leqq 7$、$3 \leqq nd \leqq 13$

・$Li_{(3-2xe)}Mee_{xe}DeeO$

式中、xeは0以上0．1以下の数を表し、Meeは2価の金属原子を表し、Deeはハロゲン原子または2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。

・$Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$

式中、$1 \leqq xf \leqq 5$、$0 < yf \leqq 3$、$1 \leqq zf \leqq 10$

・$Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$

式中、$1 \leqq xg \leqq 3$、$0 < yg \leqq 2$、$1 \leqq zg \leqq 10$

・$Li_3BO_3-Li_2SO_4$

・$Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$

・Li_2O-SiO_2

・$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$

・$Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$

式中、$w < 1$

・LISICON型結晶構造を有する$Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$

・ペロブスカイト型結晶構造を有する$La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$

・NASICON型結晶構造を有する$LiTi_2P_3O_{12}$、$Li_{(1+xh+yh)}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{(2-xh)}Si_{yh}P_{(3-yh)}O_{12}$

式中、$0 \leqq xh \leqq 1$、$0 \leqq yh \leqq 1$

・ガーネット型結晶構造を有する$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

・リン酸リチウム

・リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON

・$LiPOD^1$

式中、D^1は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選ばれた少なくとも1種

・ＬｉＡ^{1}ＯＮ

式中、Ａ^{1}は、Ｓｉ、Ｂ、Ｇｅ、Ａｌ、ＣおよびＧａから選ばれた少なくとも１種

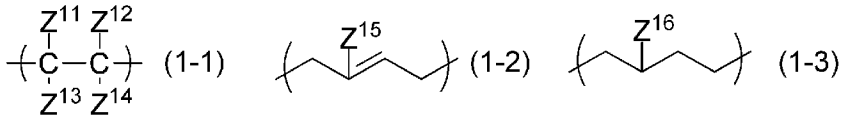
〔９〕全固体二次電池用に適用される固体電解質組成物であって、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と下記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を満たす高分子化合物で構成されたバインダーを含む固体電解質組成物。

（ｉ）主鎖の連結構造が炭素原子で構成されている

（ｉｉ）下記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位を有している

（ｉｉｉ）下記官能基群（ａ）のうち少なくとも１つを有している

[化2]



式中、Ｚ^{11}～Ｚ^{14}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。Ｚ^{11}～Ｚ^{14}はその２つ以上が縮合もしくは結合して環を形成していてもよい。式中、Ｚ^{15}～Ｚ^{16}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。

官能基群（ａ）

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、チオール基、イソシアナート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、シリル基

〔１０〕上記バインダーをなす高分子化合物の重量平均分子量が１５，０００～１，０００，０００である〔９〕に記載の固体電解質組成物。

〔１１〕上記バインダーをなす高分子化合物について、上記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位が分子中に８０質量％以上含

まれる〔９〕または〔１０〕に記載の固体電解質組成物。

〔１２〕さらに分散媒体を含有する〔９〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

〔１３〕上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる〔１２〕に記載の固体電解質組成物。

〔１４〕上記バインダーを上記無機固体電解質１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下で含有させた〔９〕～〔１３〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

〔１５〕さらに正極活物質を含む〔９〕～〔１４〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

〔１６〕上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である〔９〕～〔１５〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

〔１７〕〔９〕～〔１６〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

〔１８〕〔９〕～〔１６〕のいずれか１つに記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

〔１９〕〔１８〕に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0008] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基が複数あるとき、あるいは複数の置換基等（置換基数の規定も同様）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。このとき、後記の連結基Ｌを環内に取り込んでいてもよい。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0009] 本発明の全固体二次電池は、無機固体電解質における界面抵抗の上昇が抑えられ、その良好なイオン伝導度と結着性、さらに高温での保存安定性が実現された優れた性能を発揮する。また、本発明の固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法によれば、上記の優れた性能を発揮する全固体二次電池を好適に製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池を模式化して示す断面図である。

[図2]図２は、実施例で利用した試験装置を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

[0012] 図１は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池１０は、負極側からみて、負極集電体１、負極活物質層２、無機固体電解質層３、正極活物質層４、正極集電体５を、その順で有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ｅ$^-$）が供給され、そこにリチウムイオン（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。

本発明の全固体二次電池においては、後記特定のバインダーを、負極活物

質層、正極活物質層、無機固体電解質層の構成材料として用いる。中でも、無機固体電解質層および正極活物質層、負極活物質層のすべての構成材料として用いることが好ましい。

[0013] 正極活物質層４、固体電解質層３、負極活物質層２の厚さは特に限定されない。なお、一般的な電池の寸法を考慮すると、１０～１，０００μｍが好ましく、２０μｍ以上５００μｍ未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層４、固体電解質層３および負極活物質層２の少なくとも１層の厚さが、５０μｍ以上５００μｍ未満であることがさらに好ましい。

[0014] ＜固体電解質組成物＞

（無機固体電解質）

無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。この観点から、後記電解質塩（支持電解質）との区別を考慮し、イオン伝導性の無機固体電解質と呼ぶことがある。

有機物（炭素原子）を含まないことから、有機固体電解質（ＰＥＯなどに代表される高分子電解質、ＬｉＴＦＳＩなどに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（$LiPF_6$、$LiBF_4$，ＬｉＦＳＩ，ＬｉＣＩなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば特に限定されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0015] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオン伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（ｉ）硫化物系無機固体電解質と（ｉｉ）酸化物系無機固体電解質が代

表例として挙げられる。

[0016] （ｉ）硫化物系無機固体電解質

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

例えば下記一般式（ＳＥ）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。

[0017] $L^{aa}_{a1}M^{aa}_{b1}P_{c1}S_{d1}A^{aa}_{e1}$ （ＳＥ）

[0018] 一般式（ＳＥ）中、L^{aa}はＬｉ、ＮａおよびＫから選択される元素を示し、Ｌｉが好ましい。M^{aa}は、Ｂ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｓｂ、Ａｌ及びＧｅから選択される元素を示す。なかでも、Ｂ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｇｅが好ましく、Ｓｎ、Ａｌ、Ｇｅがより好ましい。A^{aa}は、Ｉ、Ｂｒ、Ｃｌ、Ｆを示し、Ｉ、Ｂｒが好ましく、Ｉが特に好ましい。ａ１～ｅ１は各元素の組成比を示し、ａ１：ｂ１：ｃ１：ｄ１：ｅ１は１～１２：０～１：１：２～１２：０～５を満たす。ａ１はさらに、１～９が好ましく、１．５～４がより好ましい。ｂ１は０～０．５が好ましい。ｄ１はさらに、３～７が好ましく、３．２５～４．５がより好ましい。ｅ１はさらに、０～３が好ましく、０～１がより好ましい。

[0019] 一般式（ＳＥ）において、L^{aa}、M^{aa}、Ｐ、Ｓ及びA^{aa}の組成比は、好ましくはｂ１、ｅ１が０であり、より好ましくはｂ１＝０、ｅ１＝０で且つａ１、ｃ１及びｄ１の比（ａ１：ｃ１：ｄ１）がａ１：ｃ１：ｄ１＝１～９：１：３～７であり、さらに好ましくはｂ１＝０、ｅ１＝０で且つａ１：ｃ１：ｄ１＝１．５～４：１：３．２５～４．５である。各元素の組成比は、後述するように、硫化物系無機固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

[0020] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Ｌｉ、ＰおよびＳを含有するＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、またはＬｉ、ＰおよびＳを含有するＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、［１］硫化リチウム（Li_2S）と硫化リン（例えば五硫化二燐（P_2S_5））、［２］硫化リチウムと単体燐および単体硫黄の少なくとも一方、または［３］硫化リチウムと硫化リン（例えば五硫化二燐（P_2S_5））と単体燐および単体硫黄の少なくとも一方、の反応により製造することができる。

[0021] Ｌｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスおよびＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラスセラミックスにおける、Li_2SとP_2S_5との比率は、Li_2S：P_2S_5のモル比で、好ましくは６５：３５～８５：１５、より好ましくは６８：３２～７７：２３である。Li_2SとP_2S_5との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは1×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上、より好ましくは1×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上とすることができる。上限は特にないが、1×10^{-1}Ｓ／ｃｍ以下であることが実際的である。

[0022] 具体的な化合物例としては、例えばLi_2Sと、第１３族～第１５族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。具体的には、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-LiI-P_2S_5$、$Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$、$Li_2S-LiBr-P_2S_5$、$Li_2S-Li_2O-P_2S_5$、$Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$、$Li_2S-P_2S_5-SiS_2$、$Li_2S-P_2S_5-SnS$、$Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3$、Li_2S-GeS_2、Li_2S-GeS_2-ZnS、$Li_2S-Ga_2S_3$、$Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$、$Li_2S-GeS_2-P_2S_5$、$Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5$、$Li_2S-GeS_2-Al_2S_3$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-Al_2S_3$、$Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5$、Ｌｉ

$_2$S－SiS_2－P_2S_5－LiI、Li_2S－SiS_2－LiI、Li_2S－SiS_2－Li_4SiO_4、Li_2S－SiS_2－Li_3PO_4、$Li_{10}GeP_2S_{12}$などが挙げられる。その中でも、Li_2S－P_2S_5、Li_2S－GeS_2－Ga_2S_3、Li_2S－SiS_2－P_2S_5、Li_2S－SiS_2－Li_4SiO_4、Li_2S－SiS_2－Li_3PO_4、Li_2S－LiI－Li_2O－P_2S_5、Li_2S－Li_2O－P_2S_5、Li_2S－Li_3PO_4－P_2S_5、Li_2S－GeS_2－P_2S_5、$Li_{10}GeP_2S_{12}$からなる結晶質、非結晶質もしくは結晶質と非晶質混合の原料組成物が、高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および溶融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0023] （ｉｉ）酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素（Ｏ）を含有し、かつ、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

[0024] 具体的な化合物例としては、例えば$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$〔ｘａは０．３≦ｘａ≦０．７を満たし、ｙａは０．３≦ｙａ≦０．７を満たす。〕（ＬＬＴ）、$Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$（$M^{bb}$はＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素であり、ｘｂは５≦ｘｂ≦１０を満たし、ｙｂは１≦ｙｂ≦４を満たし、ｚｂは１≦ｚｂ≦４を満たし、ｍｂは０≦ｍｂ≦２を満たし、ｎｂは５≦ｎｂ≦２０を満たす。）、$Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$（$M^{cc}$はＣ、Ｓ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素であり、ｘｃは０≦ｘｃ≦５を満たし、ｙｃは０≦ｙｃ≦１を満たし、ｚｃは０≦ｚｃ≦１を満たし、ｎｃは０≦ｎｃ≦６を満たす。）、Li_{xd}（Ａｌ，Ｇａ）$_{yd}$（Ｔｉ，Ｇｅ）$_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$（ただし、１≦ｘｄ≦３、０≦ｙｄ≦１、０≦ｚｄ≦２、

0≦ad≦1、1≦md≦7、3≦nd≦13）、$Li_{(3-2xe)}Mee_{xe}Dee$O（xeは0以上0．1以下の数を表し、Meeは2価の金属原子を表す。Deeはハロゲン原子または2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。）、$Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$（1≦xf≦5、0＜yf≦3、1≦zf≦10）、$Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$（1≦xg≦3、0＜yg≦2、1≦zg≦10）、Li_3BO_3－Li_2SO_4、Li_2O－B_2O_3－P_2O_5、Li_2O－SiO_2、$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$、$Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$（wはw＜1）、LISICON（Lithium super ionic conductor）型結晶構造を有する$Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$、ペロブスカイト型結晶構造を有する$La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$、NASICON（Natrium super ionic conductor）型結晶構造を有する$LiTi_2P_3O_{12}$、$Li_{(1+xh+yh)}(Al,Ga)_{xh}(Ti,Ge)_{(2-xh)}Si_{yh}P_{(3-yh)}O_{12}$（ただし、0≦xh≦1、0≦yh≦1）、ガーネット型結晶構造を有する$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZ）等が挙げられる。またLi、PおよびOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム（Li_3PO_4）、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、$LiPOD^1$（D^1は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種）等が挙げられる。また、LiA^1ON（A^1は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種）等も好ましく用いることができる。

[0025] 本発明においては、$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$、$Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}Mbb_{mb}O_{nb}$は、高いリチウムイオン伝導性を有し、化学的に安定して取り扱いが容易であり好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、上記に次いで、一般式（SE）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が好ましい。

[0026] 本発明においては、なかでも酸化物系の無機固体電解質を用いることが好ましい。酸化物系の無機固体電解質は総じてより硬度が高いため、全固体二

次電池において界面抵抗の上昇を生じやすく、本発明を適用することにより、その対応として効果がより顕著になる。このとき、酸化物系の無機固体電解質はその構造中に酸素原子を有するため、これと結合性の高いバインダーを用いることが好ましい。この観点から、後記バインダーをなす高分子化合物においては、官能基群（ａ）より選ばれる基（特定官能基（ａ））が導入されている。これにより、より強固にバインダーが無機固体電解質粒子に固着し、界面抵抗の低下等において一層良好な性能が得られる。

上記無機固体電解質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0027] 無機固体電解質の体積平均粒子径は特に制限されないが、０．０１μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上であることがより好ましい。上限としては、１００μｍ以下であることが好ましく、５０μｍ以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質の体積平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて２０ｍｌサンプル瓶中で１質量％の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、１ｋＨｚの超音波を１０分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置ＬＡ－９２０（商品名、ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて、温度２５℃で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを５０回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要によりＪＩＳＺ８８２８：２０１３「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。

[0028] 無機固体電解質の固体電解質組成物中での濃度は、電池性能と界面抵抗の低減・維持効果の両立を考慮したとき、固形成分１００質量％において、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、９９．９質量％以下であることが好ましく、９９．５質量％以下であることがより好ましく、９９質量％以下であることが特に好ましい。ただ

し、後記正極活物質または負極活物質とともに用いるときには、その総和が上記の濃度範囲であることが好ましい。

なお、本明細書において固形成分とは、１６０℃で乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後記分散媒体以外の成分を指す。

[0029]（バインダー）

本発明に適用されるバインダーをなす高分子化合物は下記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を満たし、さらに下記条件（ｉｖ）、（ｖ）を満たすことが好ましい。

[0030]・条件（ｉ）

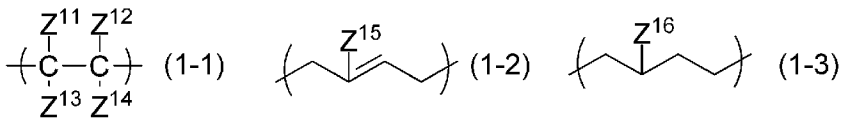
特定バインダーの条件（ｉ）は、主鎖の連結構造が炭素原子で構成されていることである。すなわち、この高分子化合物は、その主鎖をなす原子の連続が炭素原子でのみ構成されており、例えば、酸素原子や硫黄原子、窒素原子がその連続構造に介在することはない。この主鎖の連続構造は、カルボニル基などの介在がない、エチレン構造（－ＣＲ$_2$－ＣＲ$_2$－）およびビニル構造（－ＣＲ＝ＣＲ－）の少なくともいずれかで構成されていることが好ましい。したがって、ポリエステルやポリアミド、ポリオールなどの構造を含むものは、条件（ｉ）の範囲外となる。なお、式中のＲは水素原子、または任意の置換基（例えば後記置換基Ｔが挙げられる）である。

ただし、本発明の効果を損ねない範囲で、微量の炭素原子以外の連結構造（例えば後記ヘテロ連結基）が高分子化合物中に存在することが妨げられるものではない。

[0031]・条件（ｉｉ）

本条件では、特定バインダーをなす高分子化合物が、式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位を有することを規定する。

[0032][化3]



[0033] 式中、Z^{11}～Z^{14}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表す。Z^{11}～Z^{14}はその２つ以上が縮合もしくは結合して環を形成していてもよい。このとき、後記連結基Ｌを介在していてもよい。

上記Z^{11}～Z^{14}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１８のアルキル基（より好ましくは炭素数１～１２、特に好ましくは炭素数１～６）、炭素数２～１２のアルケニル基（より好ましくは炭素数２～６）、炭素数２～１２のアルキニル基（より好ましくは炭素数２～６）、炭素数６～２２のアリール基（より好ましくは炭素数６～１４、特に好ましくは炭素数６～１０）であることが好ましい。

[0034] 式中、Z^{15}～Z^{16}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。アルキル基としては、好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２、特に好ましくは炭素数１～６である。アルケニル基としては、好ましくは炭素数２～１２、より好ましくは炭素数２～６である。アルキニル基としては、好ましくは炭素数２～１２、より好ましくは炭素数２～６である。アリール基としては、好ましくは炭素数６～２２、より好ましくは炭素数６～１４、特に好ましくは炭素数６～１０である。

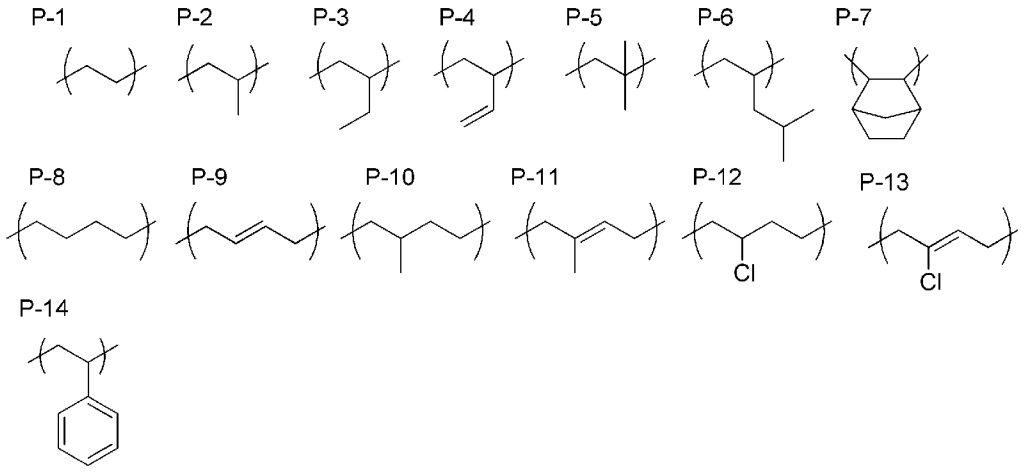
上記Z^{15}およびZ^{16}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基であることが好ましい。

式（１－１）～（１－３）のいずれかの基は、その中の１種であっても、２種以上であってもよい。

[0035] 以下に、式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0036]

[化4]



[0037] ・条件（ｉｉｉ）

本条件では、特定バインダーをなす高分子化合物が、下記官能基群（ａ）のうち少なくとも１つを有していることを規定している。

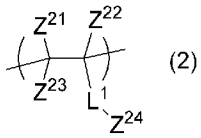
[0038] 官能基群（ａ）に含まれる基は、カルボキシル基（ＣＯＯＨ）、スルホン酸基（SO_3H）（エステルを含む）、リン酸基（$OP(O)(OH)_2$）（エステルを含む）、ホスホン酸基（$P(O)(OH)_2$）（エステルを含む）、ヒドロキシル基、チオール基（スルファニル基）、イソシアナート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、またはシリル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２、特に好ましくは炭素数１～６である）である。シリル基としては、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリールシリル基、アリールオキシシリル基等が挙げられ、中でも、アルコキシシリル基が好ましい。官能基群（ａ）より選ばれる特定官能基（ａ）は、上記の群から選ばれる１種であっても、２種以上であってもよい。なお、スルホン酸基、リン酸基およびホスホン酸基がエステル体であるとき、エステルを構成する基はアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましい）、アルキニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０が特に好ましい）、またはアラ

ルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１５がより好ましく、７～１１が特に好ましい）であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。なお、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基は任意の対イオンとともに塩を形成していてもよい。対イオンとしては、アルカリ金属カチオン、第四級アンモニウムカチオンなどが挙げられる。

上記官能基（ａ）は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、ジカルボン酸無水物基、およびシリル基から選ばれることがより好ましく、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基から選ばれることが特に好ましい。

[0039] 官能基（ａ）を有する繰り返し単位は、下記の式（２）で表されることが好ましい。

[化5]



(2)

Z^{21}およびZ^{22}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、またはエチル基である。

Z^{23}は、水素原子、Z^{21}で表される基、または$L^{1}-Z^{24}$で表される基である。

Z^{24}は、上記の官能基（ａ）である。L^{1}は、単結合または後記の連結基Ｌであり、好ましい範囲も同義である。なお、連結基L^{1}は合成の便宜に鑑みて、本発明の効果との関係で適宜選定されればよい。

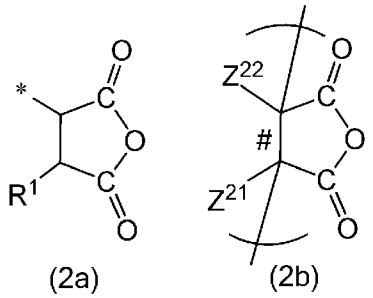
L^{1}は、なかでも、単結合、または、炭化水素連結基（アルキレン基が好ましい）、ヘテロ連結基（Ｏ、NR^{N}、ＣＯが好ましい）、もしくはこれらを組み合わせた連結原子数１～１０の連結基が好ましい。あるいは、そこに、さらに（オリゴ）アルキレンオキシ基（－（Ｌｒ－Ｏ－）ｘ－：ｘは１以上１０，０００以下の整数が好ましい）が介在している連結構造も好ましい。

Z^{21}とZ^{22}、Z^{23}とZ^{24}は互いに結合ないし縮合して環を形成していても

よい。また、Ｚ^{21}～Ｚ^{24}は本発明の効果を奏する範囲でさらに任意の置換基Ｔを有していてもよい。

ジカルボン酸無水物基は下記式（２ａ）、（２ｂ）の構造の基であることが好ましい。＊は結合位置である。＃で示したＣ－Ｃ結合は、式（２）の主鎖に組み込まれるＣ－Ｃ結合に相当する。すなわち、式（２ｂ）においては主鎖を含めて示しており、ジカルボン酸無水物基は－ＣＯ－Ｏ－ＣＯ－の部分となる。

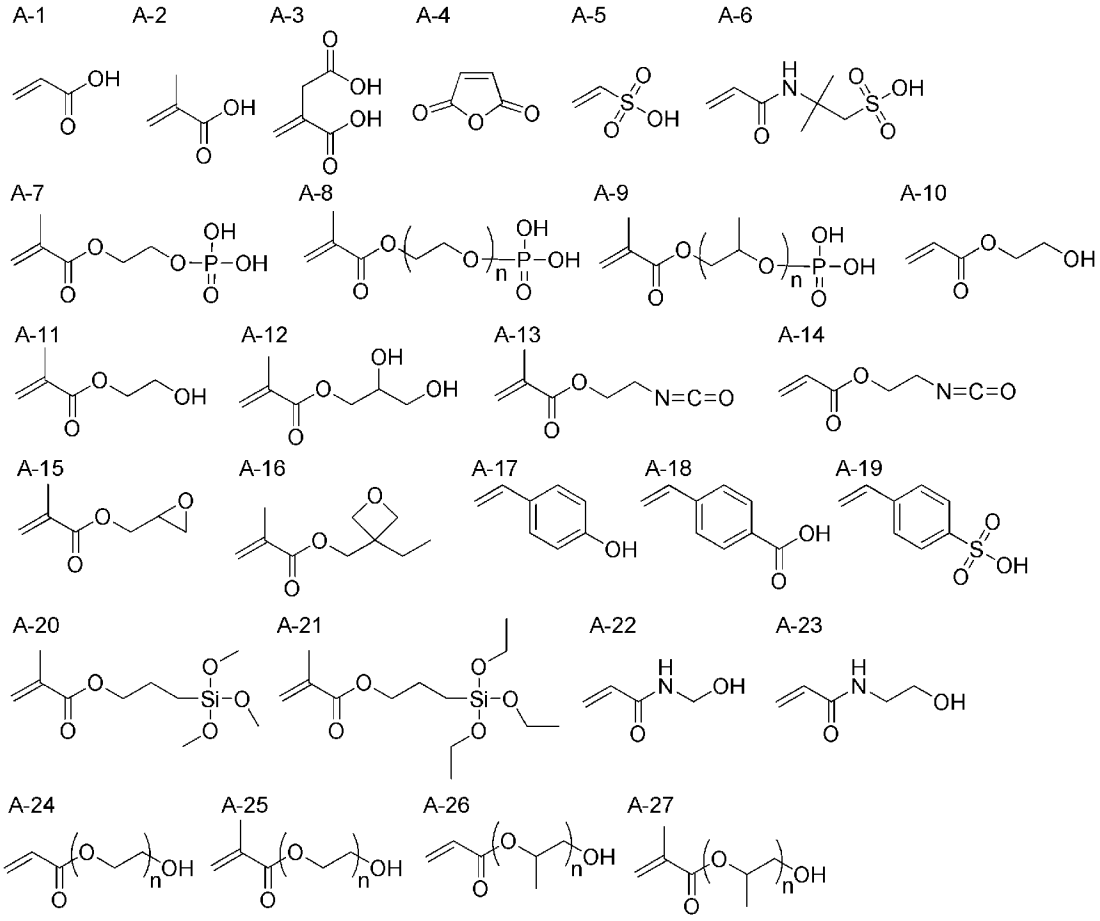
[0040] [化6]



[0041] 以下に、式（２）で表される繰り返し単位を形成するモノマーの具体例を示すが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。式中のｎは自然数であり、１～１０，０００が好ましく、１～８，０００がより好ましく、１～５，０００が特に好ましい。

[0042]

[化7]



[0043] 官能基（ａ）の導入方法として、例えば、特定のバインダーをなす高分子化合物（ポリマー）を重合する際に、上記式（１－１）～式（１－３）いずれかの繰り返し単位をなすモノマーと、官能基（ａ）を含有するモノマーを反応させ、共重合する方法が挙げられる。あるいは官能基含有の開始剤や連鎖移動剤と重合することでポリマー末端に官能基を導入しても良いし、高分子反応で側鎖や末端に官能基を導入しても良い（例えば上記繰り返し単位構造を持つポリマーに無水マレイン酸を反応させることで導入できる。または側鎖の官能基に反応させて異なる官能基導入できる。）。また市販の官能基導入型炭化水素樹脂を使用してもよい（例えば旭化成株式会社製のタフテックＭ１９１１、タフテックＭ１９１３、住化ケムテックス株式会社製ＳＵＭＩＦＩＴＴシリーズ、ＪＳＲ社製ＤＹＮＡＲＯＮ４６３０Ｐ、ＤＹＮＡＲＯＮ８６３０Ｐ、日本ゼオン社製Ｎｉｐｏｌ　ＬＸシリーズの変性タイプなど

が挙げられる）。

[0044] 特定のバインダーをなす高分子化合物は、実質的に、上記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位と、上記式（２）で表される繰り返し単位のみからなることが好ましい。たとえば、官能基部分にシアノ基を導入すると剛直な構造になるため柔軟性が低くなり、相互作用する官能基ではないため低結着性になることが予想される。ここで、実質的にとしたのは、本発明の効果を奏する範囲で、その他の繰り返し単位を取り込んでいても良い意味である。

[0045] 条件（ｉｖ）

本条件では、特定バインダーをなす高分子化合物の重量平均分子量が１５，０００～１，０００，０００であることを規定する。この分子量は、さらに２０，０００以上であることが好ましく、３０，０００以上であることがより好ましい。分子量の上限としては、５００，０００以下であることが好ましく、２００，０００以下であることがより好ましい。バインダーの分子量が上記範囲内に収まることで一層良好な結着性が発現するとともにハンドリング性（製造適性）が良好となる。

[0046] 本発明において高分子化合物（ポリマー）の分子量については、特に断らない限り、重量平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって下記の標準試料換算で計測した値を採用する。測定装置および測定条件としては、下記条件１によることを基本とし、試料の溶解性等により条件２とすることを許容する。ただし、ポリマー種によっては、さらに適宜適切なキャリア（溶離液）およびそれに適合したカラムを選定して用いてもよい。

（条件１）

測定機器：ＥｃｏＳＥＣ　ＨＬＣ－８３２０（商品名、東ソー社製）

カラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷＭ－Ｈを２本つなげる

キャリア：１０ｍＭ　ＬｉＢｒ／Ｎ－メチルピロリドン

測定温度：４０℃

キャリア流量：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

試料濃度：０．１質量％

検出器：ＲＩ（屈折率）検出器

標準試料：ポリスチレン

（条件２）

測定機器：同上

カラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｈ、
ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、
ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００
をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：４０℃

キャリア流量：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

試料濃度：０．１質量％

検出器：ＲＩ（屈折率）検出器

標準試料：ポリスチレン

[0047] 条件（ｖ）

本条件においては、式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位（非官能基繰り返し単位）が分子中に８０質量％以上含まれることを規定する。この非官能基繰り返し単位の共重合比は、さらに８５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましい。上限は特にないが、９９．９質量％以下であることが実際的である。

なお、非官能基繰り返し単位の共重合比は、高分子化合物の合成時に配合したモノマーの量で特定することができる。合成された高分子化合物から、この共重合比を計測するには、高分子化合物の^{13}Ｃ－ＮＭＲ定量スペクトル（インバースゲートデカップリング法）を測定し、その積分比から計算することで共重合比を算出することができる。

[0048] その他の条件

上記の特定バインダーをなす高分子化合物は、官能基（ａ）を有する繰り返し単位（官能基繰り返し単位）の共重合比が、０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることが特に好ましい。上限としては、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが特に好ましい。

なお、官能基繰り返し単位の共重合比は、高分子化合物の合成時に配合したモノマーの量で特定することができる。合成された高分子化合物からこの共重合比を計測するには高分子化合物の^{13}Ｃ－ＮＭＲ定量スペクトル（インバースゲートデカップリング法）を測定し、その積分比から計算することで共重合比を算出することができる。

[0049] 固体電解質組成物中におけるバインダーの配合量は、上記無機固体電解質（活物質を用いる場合はこれを含む）１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、０．３質量部以上であることがより好ましく、０．５質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることが特に好ましい。

固体電解質組成物に対しては、その固形成分中、バインダーが０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることが特に好ましい。上限としては、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが特に好ましい。

バインダーを上記の範囲で用いることにより、一層効果的に無機固体電解質の固着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

なお、本発明に適用されるバインダーは上記特定の高分子化合物からなるもの以外に、その他のバインダーや各種の添加剤を組み合わせて用いてもよい。上記の配合量はバインダーの総量として規定しているが、上記特定の高

分子化合物の量としてみることがより好ましい。

[0050] 無機系の全固体二次電池においては、その電解質が固体であるために固体粒子間の界面抵抗が大きくなる。本発明に係る特定の官能基を導入した高分子化合物をバインダーに採用することで、固体電解質同士の結着性はもとより、活物質と固体電解質との間をつなぎとめることもできると解される。それにより集電体への密着性を向上させるだけにとどまらず、固体電解質間もしくは活物質－固体電解質間の接触を確保し低抵抗化できるという効果を奏する。一方、その高分子化合物の主鎖は、炭素原子の連結構造（炭化水素樹脂）で構成されており、適度な柔軟性が維持され、このことも結着性の良化に寄与していると解される。また安定性の向上にも寄与していると解される。

[0051] なお、本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、上記化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Ｔが挙げられる。

置換基Ｔとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘプチル、１－エチルペンチル、ベンジル、２－エトキシエチル、１－カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数２～２０のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数２～２０のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシク

ロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数６～２６のアリール基、例えば、フェニル、１－ナフチル、４－メトキシフェニル、２－クロロフェニル、３－メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数２～２０のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも１つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する５または６員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、２－ピリジル、４－ピリジル、２－イミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、２－チアゾリル、２－オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数６～２６のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数２～２０のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数６～２６のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、１－ナフチルオキシカルボニル、３－メチルフェノキシカルボニル、４－メトキシフェノキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数０～２０のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数０～２０のスルファモイル基、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数１～２０のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等）、アリーロイル基（好ましくは炭素原子数７～２３のアリーロイル基、例えば、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数１～２０のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素原子数７～２３のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数１～２０のカルバモイル基、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバ

モイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数１～２０のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数６～２６のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、１－ナフチルチオ、３－メチルフェニルチオ、４－メトキシフェニルチオ等）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数６～２２のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等）、アルキルシリル基（好ましくは炭素原子数１～２０のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等）、アリールシリル基（好ましくは炭素原子数６～４２のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等）、ホスホリル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスホリル基、例えば、－ＯＰ（＝Ｏ）（R^P）$_2$）、ホスホニル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスホニル基、例えば、－Ｐ（＝Ｏ）（R^P）$_2$）、ホスフィニル基（好ましくは炭素原子数０～２０のホスフィニル基、例えば、－Ｐ（R^P）$_2$）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。

また、これらの置換基Ｔで挙げた各基は、上記の置換基Ｔがさらに置換していてもよい。

化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基、アルキニル基・アルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。

本明細書で規定される各置換基は、本発明の効果を奏する範囲で下記の連結基Ｌを介在して置換されていてもよい。たとえば、アルキル基・アルキレ

ン基、アルケニル基・アルケニレン基等はさらに構造中に下記のヘテロ連結基を介在していてもよい。

連結基Ｌとしては、炭化水素連結基〔炭素数１～１０のアルキレン基（より好ましくは炭素数１～６、さらに好ましくは１～３）、炭素数２～１０のアルケニレン基（より好ましくは炭素数２～６、さらに好ましくは２～４）、炭素数２～１０のアルキニレン基（より好ましくは炭素数２～６、さらに好ましくは２～４）、炭素数６～２２のアリーレン基（より好ましくは炭素数６～１０）〕、ヘテロ連結基〔カルボニル基（－ＣＯ－）、チオカルボニル基（－ＣＳ－）、エーテル基（－Ｏ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、イミノ基（－ＮＲ^{N}－）、イミン連結基（Ｒ^{N}－Ｎ＝Ｃ＜，－Ｎ＝Ｃ（Ｒ^{N}）－）〕、またはこれらを組み合せた連結基が好ましい。なお、縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、二重結合や三重結合を適宜形成して連結していてもよい。形成される環として好ましくは、５員環または６員環が好ましい。５員環としては含窒素の５員環が好ましく、その環をなす化合物として例示すれば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリン、カルバゾール、またはこれらの誘導体などが挙げられる。６員環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

Ｒ^{N}は水素原子または置換基である。置換基としては、アルキル基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数７～２２が好ましく、７～１４がより好ましく、７～１０が特に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０

が特に好ましい）が好ましい。

R^Pは水素原子、ヒドロキシル基、または置換基である。置換基としては、アルキル基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数７～２２が好ましく、７～１４がより好ましく、７～１０が特に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０が特に好ましい）、アルコキシ基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい）、アルケニルオキシ基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アルキニルオキシ基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましく、２～３が特に好ましい）、アラルキルオキシ基（炭素数７～２２が好ましく、７～１４がより好ましく、７～１０が特に好ましい）、アリールオキシ基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１０が特に好ましい）、が好ましい。

本明細書において、連結基を構成する原子の数は、１～３６であることが好ましく、１～２４であることがより好ましく、１～１２であることがさらに好ましく、１～６であることが特に好ましい。連結基の連結原子数は１０以下であることが好ましく、８以下であることがより好ましい。下限としては、１以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ経路に位置し連結に関与する最少の原子数を言う。たとえば、－CH_2－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－の場合、連結基を構成する原子の数は６となるが、連結原子数は３となる。

具体的に連結基の組合せとしては、以下のものが挙げられる。オキシカルボニル基（ＯＣＯ）、カーボネート基（ＯＣＯＯ）、アミド基（ＣＯＮＨ）、ウレタン基（ＮＨＣＯＯ）、ウレア基（ＮＨＣＯＮＨ）、（ポリ）アルキ

レンオキシ基（－（Ｌｒ－Ｏ）ｘ－）、カルボニル（ポリ）オキシアルキレン基（－ＣＯ－（Ｏ－Ｌｒ）ｘ－、カルボニル（ポリ）アルキレンオキシ基（－ＣＯ－（Ｌｒ－Ｏ）ｘ－）、カルボニルオキシ（ポリ）アルキレンオキシ基（－ＣＯＯ－（Ｌｒ－Ｏ）ｘ－）、（ポリ）アルキレンイミノ基（－（Ｌｒ－ＮＲᴺ）ｘ）、アルキレン（ポリ）イミノアルキレン基（－Ｌｒ－（ＮＲᴺ－Ｌｒ）ｘ－）、カルボニル（ポリ）イミノアルキレン基（－ＣＯ－（ＮＲᴺ－Ｌｒ）ｘ－）、カルボニル（ポリ）アルキレンイミノ基（－ＣＯ－（Ｌｒ－ＮＲᴺ）ｘ－）、（ポリ）エステル基（－（ＣＯ－Ｏ－Ｌｒ）ｘ－、－（Ｏ－ＣＯ－Ｌｒ）ｘ－、－（Ｏ－Ｌｒ－ＣＯ）ｘ－、－（Ｌｒ－ＣＯ－Ｏ）ｘ－、－（Ｌｒ－Ｏ－ＣＯ）ｘ－）、（ポリ）アミド基（－（ＣＯ－ＮＲᴺ－Ｌｒ）ｘ－、－（ＮＲᴺ－ＣＯ－Ｌｒ）ｘ－、－（ＮＲᴺ－Ｌｒ－ＣＯ）ｘ－、－（Ｌｒ－ＣＯ－ＮＲᴺ）ｘ－、－（Ｌｒ－ＮＲᴺ－ＣＯ）ｘ－）などである。ｘは１以上の整数であり、１～５００が好ましく、１～１００がより好ましい。

Ｌｒはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が好ましい。Ｌｒの炭素数は、１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい。複数のＬｒやＲᴺ、Ｒᴾ、ｘ等は同じである必要はない。連結基の向きは上記の記載により限定されず、適宜所定の化学式に合わせた向きで理解すればよい。

[0052]（分散媒体）

本発明の固体電解質組成物においては、上記の各成分を分散させる分散媒体を用いてもよい。分散媒体としては、例えば、水溶性有機溶媒が挙げられる。具体例としては、下記のものが挙げられる。

・アルコール化合物溶媒

メチルアルコール、エチルアルコール、１－プロピルアルコール、２－プロピルアルコール、２－ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、

１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオールなど

・エーテル化合物溶媒（水酸基含有エーテル化合物を含む）

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、エチレングリコールモノ（ジ）ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、ジエチレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、プロピレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ（ジ）メチルエーテル、ジエチレングリコールモノ（ジ）ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ（ジ）ブチルエーテル等）など

・アミド化合物溶媒

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、１－メチル－２－ピロリドン、２－ピロリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、２－ピロリジノン、ε－カプロラクタム、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなど

・ケトン化合物溶媒

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど

・芳香族化合物溶媒

ベンゼン、トルエンなど

・脂肪族化合物溶媒

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタン、デカンなど

・ニトリル化合物溶媒

アセトニトリル

[0053] 本発明においては、なかでも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることが好ましい。分散媒体は常圧（１気圧）での沸点が５０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましい。上限は２２０℃以下であることが好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましい。上記分散媒体は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] （正極活物質）

次に、本発明の全固体二次電池の正極用組成物に用いられる正極活物質について説明する。正極活物質には可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、遷移金属酸化物や、硫黄などのＬｉと複合化できる元素などでもよい。中でも、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素M^a（Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｖから選択される１種以上の元素）を有することがより好ましい。また、混合元素M^b（リチウム以外の金属周期律表の第１（Ｉａ）族の元素、第２（ＩＩａ）族の元素、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｐ、Ｂなど）を混合してもよい。

遷移金属酸化物は、例えば、下記式（ＭＡ）～（ＭＥ）のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、またはその他の遷移金属酸化物としてV_2O_5、MnO_2等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。

具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができ、上記特定遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

[0055] 遷移金属酸化物は、上記遷移金属元素M^aを含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素M^b（好ましくはＡｌ）などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素の量に対して０～３０ｍｏｌ％が好ましい。Ｌｉ／M^a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。

[0056] 〔式（ＭＡ）で表される遷移金属酸化物（層状岩塩型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。

[0057] $Li_{a1}M^1O_{b1}$ ・・・ 式（ＭＡ）

[0058] 式（ＭＡ）中、M^1は上記M^aと同義であり、好ましい範囲も同じである。ａ１は０～１．２（０．２～１．２が好ましい）を表し、０．６～１．１が好ましい。ｂ１は１～３を表し、２が好ましい。M^1の一部は上記混合元素M^bで置換されていてもよい。

式（ＭＡ）で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0059] 式（ＭＡ）で表される遷移金属酸化物は、下記の各式で表されるものがより好ましい。

[0060] （ＭＡ－１） Li_gCoO_K

（ＭＡ－２） Li_gNiO_K

（ＭＡ－３） Li_gMnO_K

（ＭＡ－４） $Li_gCo_jNi_{1-j}O_K$

（ＭＡ－５） $Li_gNi_jMn_{1-j}O_K$

（ＭＡ－６） $Li_gCo_jNi_iAl_{1-j-i}O_K$

（ＭＡ－７） $Li_gCo_jNi_iMn_{1-j-i}O_K$

[0061] ここで、ｇは上記ａ１と同義であり、好ましい範囲も同じである。ｊは０．１～０．９を表す。ｉは０～１を表す。ただし、１－ｊ－ｉは０以上になる。ｋは上記ｂ１と同義であり、好ましい範囲も同じである。

これらの遷移金属化合物の具体例としては、$LiCoO_2$（コバルト酸リチウム［ＬＣＯ］）、$LiNi_2O_2$（ニッケル酸リチウム）、$LiNi_{0.85}Co_{0.01}Al_{0.05}O_2$（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム［ＮＣＡ］）、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム［ＮＭＣ］）、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$（マンガンニッケル酸リチウム）が挙げられる。

[0062] 式（ＭＡ）で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。

[0063] （ｉ）$Li_gNi_{xc}Mn_{yc}Co_{zc}O_2$（ｘｃ＞０．２，ｙｃ＞０．２，ｚｃ≧０，ｘｃ＋ｙｃ＋ｚｃ＝１）

代表的なもの：

$Li_gNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$

$Li_gNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$

[0064] （ｉｉ）$Li_gNi_{xd}Co_{yd}Al_{zd}O_2$（ｘｄ＞０．７，ｙｄ＞０．１，０．１＞ｚｄ≧０．０５，ｘｄ＋ｙｄ＋ｚｄ＝１）

代表的なもの：

$Li_gNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$

[0065] 〔式（ＭＢ）で表される遷移金属酸化物（スピネル型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式（ＭＢ）で表されるものも好ましい。

[0066] $Li_{c1}M^2_2O_{d1}$ ・・・ 式（ＭＢ）

[0067] 式（ＭＢ）中、M^2は上記M^aと同義であり、好ましい範囲も同じである。ｃ１は０～２を表し、０．２～２が好ましく、０．６～１．５がより好ましい。ｄ１は３～５を表し、４が好ましい。

[0068] 式（ＭＢ）で表される遷移金属酸化物は、下記の各式で表されるものがより好ましい。

[0069] （ＭＢ－１） $Li_mMn_2O_n$

（ＭＢ－２） $Li_mMn_pAl_{2-p}O_n$

（ＭＢ－３） $Li_mMn_pNi_{2-p}O_n$

[0070] ｍはｃ１と同義であり、好ましい範囲も同じである。ｎはｄ１と同義であり、好ましい範囲も同じである。ｐは０～２を表す。

これらの遷移金属酸化物は、例えば、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$が挙げられる。

[0071] 式（ＭＢ）で表される遷移金属酸化物は、さらに下記の各式で表されるも

のも好ましい例として挙げられる。

[0072] （ａ） $LiCoMnO_4$

（ｂ） $Li_2FeMn_3O_8$

（ｃ） $Li_2CuMn_3O_8$

（ｄ） $Li_2CrMn_3O_8$

（ｅ） $Li_2NiMn_3O_8$

[0073] 高容量、高出力の観点で上記のうちＮｉを含む電極がさらに好ましい。

[0074] 〔式（ＭＣ）で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム含有遷移金属リン酸化物が好ましく、なかでも下記式（ＭＣ）で表されるものも好ましい。

[0075] $Li_{e1}M^3(PO_4)_{f1}$ ・・・ 式（ＭＣ）

[0076] 式（ＭＣ）中、ｅ１は０～２（０．２～２が好ましい）を表し、０．５～１．５が好ましい。ｆ１は１～５を表し、１～２が好ましい。

[0077] M^3はＶ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕからなる群から選択される１種以上の元素を表す。M^3は、上記の混合元素M^bの他、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、$LiFePO_4$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$等のオリビン型リン酸鉄塩、$LiFeP_2O_7$等のピロリン酸鉄類、$LiCoPO_4$等のリン酸コバルト類、$Li_3V_2(PO_4)_3$（リン酸バナジウムリチウム）等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

[0078] なお、Ｌｉの組成を表す上記ａ１、ｃ１、ｇ、ｍ、ｅ１値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Ｌｉを含有したときの安定な状態の値で評価される。式（ａ）～（ｅ）では特定値としてＬｉの組成を示しており、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0079] 〔式（ＭＤ）で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化物が好ましく、なかでも下記式（ＭＤ）で表されるものも好ましい。

[0080] $Li_{g1}M^4(PO_4)_{h1}X_{i1}$ ・・・ 式（ＭＤ）

[0081] 式（ＭＤ）中、ｇ１は０～３（０．２～２．５が好ましい）を表し、０．５～２が好ましい。ｈ１は１～５を表し、１～２が好ましい。ｉ１は０～２を表し、０．５～１．５が好ましい。Ｘはハロゲン元素が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0082] M^4はＶ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕからなる群から選択される１種以上の元素を表す。M^4は、上記の混合元素M^bの他、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、Li_2FePO_4F等のフッ化リン酸鉄塩、Li_2MnPO_4F等のフッ化リン酸マンガン塩、Li_2CoPO_4F等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

[0083] 〔式（ＭＥ）で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム含有遷移金属ケイ酸化物が好ましく、なかでも下記式（ＭＥ）で表されるものも好ましい。

[0084] $Li_{j1}M^5(SiO_4)_{k1}$・・・ 式（ＭＥ）

[0085] 式（ＭＥ）中、ｊ１は０～３（０．２～２．５が好ましい）を表し、０．５～２が好ましい。ｋ１は１～５を表し、１～２が好ましい。

[0086] M^5はＶ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕからなる群から選択される１種以上の元素を表す。M^5は、上記の混合元素M^bの他、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｎｂ等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、Li_2FeSiO_4、Li_2MnSiO_4、Li_2CoSiO_4等が挙げられる。

[0087] なお、Ｌｉの組成を表す上記ａ１、ｃ１、ｇ、ｍ、ｅ１、ｇ１、ｊ１値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Ｌｉを含有したときの安定な状態の値で評価される。式（ａ）～（ｅ）では特定値としてＬｉの組成を示しており、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0088] 本発明の全固体二次電池で使用する正極活物質の平均粒子径（球換算平均粒子径）は特に限定されない。なお、０．１μｍ～５０μｍが好ましい。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい

。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置ＬＡ－９２０（商品名、ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて、体積平均粒子径（球換算平均粒子径）を測定する。

[0089] 正極活物質の濃度は特に限定されないが、正極活物質層を形成するための固体電解質組成物中、固形成分１００質量％において、１０～９０質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましい。

[0090] 上記正極活物質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0091] また、正極活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。導電助剤として、後述のものを用いることが出来る。

[0092]（負極活物質）

次に、本発明の全固体二次電池の負極用組成物に用いられる負極活物質について説明する。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、ＳｎやＳｉ、Ｉｎ等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特には制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0093] 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、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びＰＡＮ系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、ＰＡＮ系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水ＰＶＡ系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類

、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

[0094] 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材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭６２－２２０６６号公報、特開平２－６８５６号公報、同３－４５４７３号公報に記載される面間隔や密度、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５－９０８４４号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平６－４５１６号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0095] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第１６族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折法で、２θ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。２θ値で４０°以上７０°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、２θ値で２０°以上４０°以下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特に好ましい。

[0096] 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なかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第１３（ＩＩＩＢ）族～１５（ＶＢ）族の元素、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉの一種単独あるいはそれらの２種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga_2O_3、ＳｉＯ、ＧｅＯ、ＳｎＯ、SnO_2、ＰｂＯ、PbO_2、Pb_2O_3、Pb_2O_4、Pb_3O_4、Sb_2O_3、Sb_2O_4、Sb_2O_5、Bi_2O_3、Bi_2O_4、$SnSiO_3$、ＧｅＳ、ＳｎＳ、SnS_2、ＰｂＳ、PbS_2、Sb_2S_3、Sb_2S_5、$SnSiS_3$などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、

例えば、Li_2SnO_2であってもよい。

[0097] 負極活物質の平均粒子径は、０．１μｍ～６０μｍが好ましい。所定の粒子径にするには、よく知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。なお、負極活物質の平均粒子径の測定は、特に断らない限り、正極活物質の平均粒子径と同様にして測定することとする。

[0098] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0099] Ｓｎ、Ｓｉ、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・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0100] その中でも、少なくとも１種の下記式（Ａ）で表される活物質を含んでいることも好ましい。

[0101] $Si_xM_{(1-x)}$ 式（Ａ）

[0102] 式（Ａ）中、ｘは０．０１以上１未満の数を表し、モル分率を意味する。Ｍはカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

[0103] Ｍは、好ましくは、Ｏ、Ｓ、Ｓｅなどのカルコゲン元素や、Ｂ、Ｇｅなどの半金属元素、Ｌｉ、Ｎａなどのアルカリ金属元素、Ｍｇ、Ｃａなどのアルカリ土類金属元素、Ｔｉ、Ｖ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕなどの遷移金属元素から選択することが出来る。また、これらの元素を２つ以上の組合せ

たものであってもよい。

なかでも、カルコゲン元素や遷移金属元素が好ましく、遷移金属元素がより好ましい。遷移金属元素の中でも、第一遷移金属元素が好ましく、Ｔｉ、Ｖ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕがより好ましく、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉが特に好ましい。

[0104] ｘは０．１以上１未満が好ましく、０．１以上０．９９以下がより好ましく、０．２以上０．９８以下がさらに好ましく、０．３以上０．９５以下が特に好ましい。

[0105] 負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的には$Li_4Ti_5O_{12}$がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

[0106] 負極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分１００質量％において、１０～８０質量％であることが好ましく、２０～７０質量％であることがより好ましい。

[0107] 上記負極活物質は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0108] また、負極活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。導電助剤として、後述のものを用いることが出来る。

[0109] （導電助剤）

次に、本発明に用いられる導電助剤について説明する。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。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、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、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、気相成長炭素繊維やカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェンやフラーレンなどの炭素質材料であっても良いし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、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、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子

を用いても良い。またこれらの内１種を用いても良いし、２種以上を用いても良い。

[0110] なお、上記の実施形態では、本発明に係る固体電解質組成物に正極活物質ないし負極活物質を含有させる例を示したが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。例えば、上記特定のバインダーを含まない組成物として正極活物質ないし負極活物質を含むペーストを調製してもよい。このとき、上記の無機固体電解質を含有させることが好ましい。このような、常用される正極材料ないし負極材料と組み合わせて、上記本発明の好ましい実施形態に係る固体電解質組成物を用い無機固体電解質層を形成してもよい。

[0111] ＜集電体（金属箔）＞

正・負極の集電体としては、化学変化を起こさない電子伝導体が用いられることが好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼を用いたものがより好ましい。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼や銅の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼を用いたものがより好ましい。

[0112] 上記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、１μｍ～５００μｍが好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0113] ＜筐体＞

上記の各部材を配置して全固体二次電池の基本構造を有する電極シートを作製することができる。用途によってはこのまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためにはさらに適当な筐体に封入して用

いる。筐体は、金属性のものであっても、樹脂（プラスチック）製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金や、ステンレス製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体および負極集電体と電気的に接続させる。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化される。

[0114] ＜全固体二次電池の作製＞

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、上記固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し膜を形成した電池用電極シートとする方法が挙げられる。例えば、金属箔上に正極材料となる組成物を塗布し、膜形成する。次いでその電池用電極シートの正極活物質層の上面に無機固体電解質の組成物を塗布し、膜形成する。さらに、同様にして負極の活物質の膜を形成して負極側の集電体（金属箔）を付与することで、所望の全固体二次電池の構造の電極シートを得ることができる。必要によりこれを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることができる。なお、上記の各組成物の塗布方法は常法によればよい。このとき、正極活物質層をなす組成物、無機固体電解質層をなす組成物、及び負極活物質層をなす組成物のそれぞれの塗布の後に、加熱処理を施すことが好ましい。加熱温度は特に限定されないが、３０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましい。上限は、３００℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましい。このような温度範囲で加熱することで、バインダーを好適に軟化させ、一方で分解を抑制することができる。これにより、全固体二次電池において、良好な結着性と非加圧でのイオン伝導性を得ることができる。

[0115] （分散）

無機固体電解質組成物は、機械分散または粉砕処理を行っても良い。無機固体電解質組成物中の無機固体電解質を粉砕する方法としては、例えば機械分散法が挙げられる。機械分散法としては、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー、ディスクミル

などが用いられる。

ボールミルのボールの材質は、メノー、シンタードアルミナ、タングステンカーバイト、クローム鋼、ステンレススチール、ジルコニア、プラスチックポリアミド、ナイロン、窒化珪素、テフロン（登録商標）等があげられる。

ボールミルの分散中、使用するボールは同一のものを用いても良いし異なるボールを２種以上用いてもよい。途中ボールを追加することや、形状・大きさ・材質の異なるボールに変更しても良い。

容器に対する好ましいボールの量は特に指定されず、満充填してもよい。

固体電解質組成物の分散物中には、機械分散による衝撃で発生するボールや装置由来のコンタミの量は特に指定されない。１０ｐｐｍ（質量基準）以下に抑えることもできる。

固体電解質は単一または２種以上を同時に分散することもできる。

分散は１段階であっても２段階以上であってもよい。段階の間で活物質、固体電解質、バインダー、分散剤、分散媒、導電助剤、リチウム塩等の添加をすることもできる。段階が異なるとき、分散にかかる装置のパラメータ（分散時間、分散スピード、分散基材等）を変えることもできる。

分散方法は分散媒を含有する湿式分散であっても、分散媒を有さない乾式分散であっても良い。

分散媒は分散中に固体電解質の一部を溶かすものであっても良い。溶解部は乾燥時に加熱することでもとの固体電解質に再生することもできる。

分散媒が含水溶媒（水分１００ｐｐｍ以上（質量基準））の場合においても、分散後に加熱乾燥または真空加熱乾燥して無機固体電解質を再生させることもできる。

分散時間は特に指定されないが一般的には１０秒から１０日である。分散温度も特に指定されないが一般的には－５０℃から１００℃の範囲である。

上記のように分散された無機固体電解質は一般的に平均粒子径が０．０１μｍ以上であり、０．０５μｍ以上であり、０．１μｍ以上である。上限と

しては一般的に、５００μｍ以下であり、１００μｍ以下であり、１０μｍ以下でり、５μｍ以下である。

電極活物質は分散工程の前後で元の形状を維持していても良いし、形状が変化していても良い。

[0116]（塗布）

塗布に使用する固体電解質組成物は、上記分散操作で用いた分散媒をそのまま用いても良いし、異なる溶媒を追加したり、一度乾燥させたのち異なる分散媒に再分散させても良い。

塗布に使用する固体電解質組成物は、分散過程の違いにより粒子の分散度や粒子径の異なる２種類以上のスラリーを混合して作成しても良い。

塗布に使用する固体電解質組成物は、固体電解質と分散媒のみを分散させたのち電極活物質を後添加してもよいし、一括で分散してもよい。バインダーの添加は固体電解質の分散前でも良いし後でも良い。

塗布は湿式塗布および乾式塗布のいずれでもよい。バーコート法などを用いることができる。

塗布のスピードは無機固体電解質組成物の粘度によって変更することができる。

塗布膜は塗布の始まりから終わりまでにおいて均一な膜厚であることが望ましい。バーコート法を用いた塗布の場合、一般的には塗布の最初は厚く終わりになるに従って薄くなる、また中心部よりも周辺部に従って薄くなる傾向がある。これらを防ぐためにバーコートと塗布台のクリアランスが塗り始めよりも塗り終わりにしたがって大きくなるように設計することもできる。また塗膜が乾燥しきらないうちに振動を与え塗膜の膜厚バラつきを均質化する方法もある。

正極層、固体電解層および負極層を乾燥させながら段階的に塗布したり複数の異なる層を湿式のまま重層塗布を行うこともできる。異なる層を塗布する場合には隣接する層とは異なる溶媒で塗布することもできる。

無機固体電解質層は硫化物と酸化物、元素組成、および結晶構造において

１種であっても２種以上であっても良い。電極層に接する部分と固体電解質層内部で異なる固体電解質を用いてもよい。

[0117]（乾燥）

塗布により作成した電極シート、固体電解質シート、それらを組み合わせた２層以上のシートおよび電池シートは塗布溶媒を乾燥させる。乾燥方法としては送風乾燥、加熱乾燥、真空乾燥などいずれの方法も用いることができる。

[0118]（プレス）

塗布電極シートを形成または全固体二次電池を作成したあとに加圧してもよい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機、等が挙げられる。加圧の圧力としては一般的には５０ＭＰａ～１５００ＭＰａの範囲である。加圧と同時に加熱を行っても良い。加熱温度としては一般的には３０℃～３００℃の範囲である。

無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。

存在するバインダーのガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。一般的にはバインダーの融点を越えない温度である。

加圧は塗布溶媒をあらかじめ乾燥させた状態で行っても良いし、溶媒が残存している状態で行っても良い。

加圧中の雰囲気としては大気下、乾燥空気下（露点－２０℃以下）、不活性ガス中（たとえばアルゴン、ヘリウム、窒素など）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（たとえば数時間以内）で高い圧力をかけても良いし、長時間（１日以上）かけて中程度の圧力をかけても良い。電極シート以外、例えば電池の場合には中程度の圧力をかけ続けるには全固体電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧は塗布シート面に対して均一であっても異なる圧であっても良い。

プレス圧は被圧部の面積や膜厚に応じて変化させることができる。また同

一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていても良い。

[0119] （貼り合わせ）

異なる層を貼り合わせる際には双方の接する面が有機溶剤および有機物等により濡れていることも好ましい。電極間の貼り合わせにおいては固体電解質層を両方の層もしくは片方の層に塗布しそれらが乾く前に貼り合わせても良い。

貼り合わせ時の温度は室温でもそれ以上の温度として固体電解質のガラス転移温度に近くてもよい。

[0120] （初期化）

プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放する。

[0121] ＜全固体二次電池の用途＞

[0122] 本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様は特に限定されないが、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、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0123] なかでも、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等

においては高い信頼性が必要となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の信頼性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

[0124] 本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

・周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質を含んでいる固体電解質組成物（正極または負極の電極用組成物）。

・上記固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

・正極活物質層と負極活物質層と無機固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくともいずれかを上記固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

・上記固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。

・上記電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0125] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる高分子全固体二次電池と、上記のＬＬＴやＬＬＺ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質粒子のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解

質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のＬＬＴやＬＬＺが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがあるが、上記のイオン輸送材料としての電解質と区別するときにはこれを「電解質塩」または「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては例えばＬｉＴＦＳＩ（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）が挙げられる。

本発明において「組成物」というときには、２種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。また、特に固体電解質組成物というときには、基本的に電解質層を形成するための材料となる組成物（典型的にはペースト状）を指し、上記組成物を硬化して形成した電解質層はこれに含まれないものとする。

実施例

[0126] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において「部」および「％」というときには、特に断らない限り質量基準である。

[0127] ＜バインダーの合成例＞

オートクレーブにトルエン１５０部、１，３－ブタジエン９５部、アクリル酸５部を加え、Ｖ－６０１（和光純薬工業株式会社製）を１部加え、８０℃に昇温し、３時間撹拌した。その後９０℃に昇温し、転化率が１００％になるまで反応を行った。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥することで目的のポリマーＢ－１を得た。重量平均分子量は５０，０００であった。なお、本実施例において、分子量は、１００の位を四捨五入して示している。

[0128] ＜水素添加合成例＞

シクロヘキサン５０部、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）１５０部に上記で得られたＢ－１を５０部溶解させた後、溶液を７０℃にし、ｎ－ブチルリチウム３部、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール３部とビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド１部およびジエチルアルミニウムクロライド２部を加え、水素圧１０ｋｇ／ｃｍ^2　で１時間反応させ、留去し、乾燥させることでＢ－２を得た。重量平均分子量は５０，０００だった。

[0129] ＜無水マレイン酸変性例＞

ポリプロピレン９５部をキシレン３００部に溶解させ、無水マレイン酸１０部加え、ベンゾイルパーオキサイド０．２ｇを添加し１４０℃で３時間加熱した。反応終了後、室温まで冷ましたのちアセトンに投入し、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを析出させた。得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンをメチルエチルケトン中で撹拌することで未反応の無水マレイン酸を除去した後、乾燥させることでＢ－６を得た。重量平均分子量は２５，０００で無水マレイン酸は添加量の５０％が反応していた。

[0130] 表１の各ポリマーは上記のＢ－１，Ｂ－２，Ｂ－６の合成手順を適宜応用して所望のものを合成して準備した。

[0131] [表1]

No.	M1	(%)	M2	(%)	(a)	(%)	Mw
B-1	P-9	95			A-1	5	50,000
B-2	P-8	95			A-1	5	50,000
B-3	P-13	95			A-1	5	35,000
B-4	P-13	95			A-13	5	105,000
B-5	P-8	70	P-14	25	A-7	5	80,000
B-6	P-2	95			MAn	5	25,000
B-7	P-8	95			A-7	5	56,000
B-8	P-8	95			A-15	5	80,000
B-9	P-8	95			A-6	5	92,000
B-c1	P-9	100					46,000

バインダー合成例

表中の％は質量％を意味する（共重合比に相当する）

Ｍｗ：重量平均分子量

ＭＡｎ：無水マレイン酸変性

Ｍ１：繰り返し単位（１）

Ｍ２：繰り返し単位（２）

（ａ）：特定官能基（ａ）を有するモノマー

[0132]（固体電解質組成物の調製例）

ジルコニア製４５ｍＬ容器（フリッチュ社製）に、直径５ｍｍのジルコニアビーズを１８０個投入し、無機固体電解質ＬＬＴ（豊島製作所製）９．７ｇ、各バインダーを０．３ｇ（固形成分重量）、分散媒として、Ｎ－メチルピロリドン１５．０ｇを投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルに容器をセットし、回転数３００ｒｐｍで２時間混合を続け、下表の各固体電解質組成物を得た。

[0133] [表2]

組成物	固体電解質		ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ		分散媒
S-1	LLT	97%	B-1	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-2	LLT	97%	B-2	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-3	LLT	97%	B-3	3%	MEK
S-4	LLZ	97%	B-4	3%	MEK
S-5	LLT	97%	B-5	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-6	LLT	97%	B-6	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-7	LLT	97%	B-7	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-8	LLZ	97%	B-8	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-9	LLT	97%	B-9	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-10	Li/P/S	97%	B-1	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-11	Li/P/S	97%	B-5	3%	ﾄﾙｴﾝ
S-12	Li/P/S	99%	B-5	1%	ﾄﾙｴﾝ
T-1	LLT	97%	B-c1	3%	ﾄﾙｴﾝ
T-2	LLT	97%	BR-A	3%	ﾄﾙｴﾝ
T-3	LLT	97%	PEOBR	3%	ﾄﾙｴﾝ
T-4	LLT	97%	AA-St-PEO	3%	ﾄﾙｴﾝ

[0134] ＜表の注釈＞

表中数字は質量比（％）

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

ＬＬＴ　：$Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$

ＬＬＺ　：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

ＭＥＫ　：メチルエチルケトン

Ｌｉ／Ｐ／Ｓ：下記で合成した硫化物固体電解質

[0135] 硫化物系無機固体電解質（Ｌｉ／Ｐ／Ｓ系ガラス）の合成

アルゴン雰囲気下（露点－７０℃）のグローブボックス内で、硫化リチウム（Li_2S、Ａｌｄｒｉｃｈ社製、純度＞９９．９８％）２．４２ｇ、五硫化二リン（P_2S_5、Ａｌｄｒｉｃｈ社製、純度＞９９％）３．９０ｇをそれぞれ秤量し、乳鉢に投入した。Li_2S及びP_2S_5はモル比でLi_2S：P_2S_5＝７５：２５とした。メノウ製乳鉢上において、メノウ製乳棒を用いて、５分間混合した。

ジルコニア製４５ｍＬ容器（フリッチュ社製）に、直径５ｍｍのジルコニアビーズを６６個投入し、上記混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルＰ－７に容器をセットし、２５℃で、回転数５１０ｒｐｍで２０時間メカニカルミリングを行うことで黄色粉体の硫化物固体電解質材料（Ｌｉ／Ｐ／Ｓガラス）６．２０ｇを得た。

[0136] ＢＲ－Ａ

オートクレーブにトルエン５００部、１，３－ブタジエン９９．９９部、ジメチルアミノエチルメタクリレート０．０１部を加え、Ｖ－６０１（和光純薬工業株式会社製）を０．３部加え、８０℃に昇温し、３時間撹拌した。その後９０℃に昇温し、転化率が１００％になるまで反応を行った。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥することで目的のポリマーＢＲ－Ａを得た。

[0137] ＰＥＯＢＲ

α、ω－ポリブタジエンジカルボン酸（ＮＩＳＳＯ－ＰＢ　Ｃ－１０００、日本曹達株式会社製）　２３部、ポリエチレングリコールモノオレエート２５部へトルエン３００部に加えた。これに濃硫酸を０．５部加えて、生成した水を除去しながら、９時間加熱還流した。反応後、重量が１５０部になるまで溶媒を留去し、これに$NaHCO_3$水溶液を加えた。さらにメチレンクロライドを加えて、有機層を抽出し、有機層を濃縮、乾燥することで、ＰＥ

ＯＢＲを得た。

[0138] ＡＡ－Ｓｔ－ＰＥＯ

特開２０１３－００８６１１に準じて表記のポリマーを合成した。具体的には、下記のとおりである。攪拌機付き５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の耐圧オートクレーブに、アクリル酸ｎ－ブチル７００部、スチレン２００部、メタクリル酸５部、ジビニルベンゼン１０部、乳化剤としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王社製、エマルゲン１０８、非イオン性界面活性剤、アルキル基の炭素数１２、ＨＬＢ値１２．１）２５部、イオン交換水１５００部、重合開始剤としてのアゾビスブチロニトリル１５部を仕込み、十分攪拌した後、８０℃に加温して重合を行なった。そして、重合開始後、モノマーの消費量が９９．８％となった時点で、冷却して重合反応を停止することで、所定のポリマー粒子のラテックスを得た。

[0139] （結着性の評価方法）

固体電解質シートまたは二次電池用正極シートに幅１２ｍｍ、長さ６０ｍｍのセロテープ（登録商標）（商品名、ニチバン社製）を貼り、１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で５０ｍｍ引き剥がした際に、剥離した部分の面積の比率で評価した。測定は、１０回行い、最大値および最小値を除いた、８回の平均を採用した。試験用のサンプルは各水準について５つのものを用いてその平均値を採用した。なお電解質シートの結着性評価（表４）の値は二次電池用正極シートの上記評価結果を用いた。

５：　０％

４：　０％超５％未満

３：　５％以上２０％未満

２：　２０％以上５０％未満

１：　５０％以上

[0140] （固体電解質シートの作製例）

上記で得られた固体電解質組成物を厚み２０μｍのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーターにより塗布し、８０℃１時間とさらに

１１０℃１時間加熱し、塗布溶媒を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、固体電解質シートを得た。電解質層の膜厚は３０μｍであった。他の固体電解質シートも同様の方法で調製した。

[0141] 二次電池正極用組成物の調製

プラネタリーミキサー（ＴＫハイビスミックス、ＰＲＩＭＩＸ社製）に、下表に示した正極活物質１００部、アセチレンブラック５部、上記で得られた各固体電解質組成物　７５部、Ｎ－メチルピロリドン２７０部を加え、４０ｒｐｍで一時間撹拌をおこなった。

[0142] 二次電池負極用組成物の調製

プラネタリーミキサー（ＴＫハイビスミックス、ＰＲＩＭＩＸ社製）に、下表に示した負極活物質１００部、アセチレンブラック５部、上記で得られた各固体電解質組成物　７５部、Ｎ－メチルピロリドン２７０部を加え、４０ｒｐｍで一時間撹拌をおこなった。

[0143] 二次電池用正極シートの作製

上記で得られた二次電池正極用組成物を厚み２０μｍのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーターにより塗布し、８０℃１時間とさらに１１０℃１時間加熱し、塗布溶媒を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用正極シートを得た。

[0144] 二次電池電極シートの作製

上記で得られた二次電池用正極上に、上記で得られた固体電解質組成物を、任意のクリアランスを有するアプリケーターにより塗布し、８０℃１時間とさらに１１０℃１時間加熱した。その後、上記で得られた二次電池負極用組成物をさらに塗布し、８０℃１時間とさらに１１０℃１時間加熱した。負極層上に厚み２０μｍの銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池電極シートを得た。二次電池電極シートは図１の構成を有する。正極層及び負極層の膜厚は８０μｍ、電解

質層の膜厚は３０μｍであった。他の二次電池電極シートも同様に作製した。

[0145] ＜イオン伝導度の測定＞

上記で得られた固体電解質シート（表３）または二次電池電極シート（表４）を直径１４．５ｍｍの円板状に切り出し、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の２０３２型コインケースに入れて（固体電解質シートを用いる場合はさらに直径１４．５ｍｍの円板状に切り出したアルミ箔を固体電解質層と接触するようにコインケースに入れた）、コイン電池を作製した。コイン電池の外部より、電極間に圧力をかけることができるジグに挟み、各種電気化学的測定に用いた。電極間の圧力は５００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした。

上記で得られたコイン電池を用いて、３０℃の恒温槽中、ＳＯＬＡＲＴＲＯＮ社製　１２５５Ｂ　ＦＲＥＱＵＥＮＣＹ　ＲＥＳＰＯＮＳＥ　ＡＮＡＬＹＺＥＲを用いて電圧振幅５ｍＶ、周波数１ＭＨｚ～１Ｈｚまで交流インピーダンス測定することで試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式（１）により計算して求めた。このとき、電池の加圧には図２に示した試験体を用いた。１１が上部支持板、１２が下部支持板、１３がコイン電池、１４がコインケース、１５が電極シート（固体電解質シートまたは二次電池電極シート）、Ｓがネジである。

イオン伝導度（ｍＳ／ｃｍ）＝

１０００×試料膜厚（ｃｍ）／（抵抗（Ω）×試料面積（ｃｍ^2））・・・式（１）

[0146] ＜高温保存安定性＞

上記で得られたコイン電池を用いて、７０℃の恒温槽中に１週間静置した後、３０℃の恒温槽中、交流インピーダンス法により求めたイオン伝導度の変化率より求めた。試験用のサンプルは各水準について５つのものを用いてその平均値を採用した。

５：　０％以上５％未満

４：　５％以上１５％未満

３：　１５％以上３０％未満

２：　３０％以上５０％未満

１：　５０％以上

[0147] [表3]

No.	電解質層	高温保存安定性	結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	
				加圧	非加圧
101	S-1	4	5	0.15	0.13
102	S-2	5	5	0.16	0.15
103	S-3	4	4	0.14	0.12
104	S-4	4	5	0.14	0.13
105	S-5	5	5	0.18	0.18
106	S-6	4	4	0.13	0.11
107	S-7	5	5	0.18	0.17
108	S-8	5	4	0.15	0.13
109	S-9	5	5	0.18	0.17
110	S-10	4	4	0.38	0.34
111	S-11	4	5	0.41	0.40
112	S-12	4	4	0.45	0.41
c11	T-1	5	1	0.11	0.04
c12	T-2	4	1	0.1	0.05
c13	T-3	1	2	0.1	0.06
c14	T-4	2	2	0.12	0.08

[0148]

[表4]

No.	セル構成			高温保存安定性	結着性	イオン伝導度（mS/cm）	
	正極層	電解質層	負極層			加圧	非加圧
201	LMO S-1	S-1	黒鉛 S-1	4	5	0.12	0.11
202	LMO S-2	S-2	LTO S-2	5	5	0.13	0.12
203	LCO S-2	S-2	黒鉛 S-2	5	5	0.13	0.12
204	NMC S-5	S-5	黒鉛 S-5	5	5	0.14	0.14
205	NMC S-6	S-6	LTO S-6	4	4	0.11	0.1
206	LCO S-7	S-7	黒鉛 S-7	5	5	0.14	0.13
207	NMC S-11	S-11	黒鉛 S-11	4	4	0.35	0.31
208	NMC S-12	S-12	黒鉛 S-12	4	5	0.38	0.37
c21	NMC T-1	T-1	黒鉛 T-1	5	1	0.09	0.03
c22	NMC T-2	T-2	LTO T-2	4	1	0.08	0.03
c23	LCO T-3	T-3	黒鉛 T-3	1	2	0.08	0.04
c24	LCO T-4	T-4	黒鉛 T-4	2	2	0.10	0.07

[0149] ＜表の注釈＞

ＬＭＯ；$LiMn_2O_4$　マンガン酸リチウム

ＬＴＯ；$Li_4Ti_5O_{12}$　チタン酸リチウム

ＬＣＯ；$LiCoO_2$　コバルト酸リチウム

ＮＭＣ；$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$　ニッケル、マンガン、コバルト酸リチウム

[0150] 試験１０１において、そこで用いたバインダーＢ－１（官能基Ａ－１）に代え、官能基として、Ａ－３、Ａ－５、Ａ－８、Ａ－１１、Ａ－１４、Ａ－１７、Ａ－１９、Ａ－２０、Ａ－２６を用いた以外同様にして、電池性能の評価を実施した。その結果、高温保存安定性、結着性、非加圧時のイオン伝導性のすべてにおいて優れた性能を発揮することを確認した。

[0151] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0152] 本願は、2014年7月31日に日本国で特許出願された特願2014-156839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

[0153] １ 負極集電体

２ 負極活物質層

３ 無機固体電解質層

４ 正極活物質層

５ 正極集電体

６ 作動部位

１０ 全固体二次電池

請求の範囲

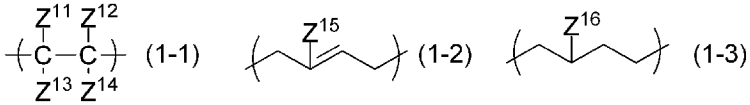
[請求項1] 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層、および上記固体電解質層の少なくともいずれかが、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と下記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を満たす高分子化合物で構成されたバインダーとを含む全固体二次電池。

（ｉ）主鎖の連結構造が炭素原子で構成されている

（ｉｉ）下記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位を有している

（ｉｉｉ）下記官能基群（ａ）のうち少なくとも１つを有している

[化1]



式中、Z^{11}～Z^{14}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。Z^{11}～Z^{14}はその２つ以上が縮合もしくは結合して環を形成していてもよい。Z^{15}およびZ^{16}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。

官能基群（ａ）

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、チオール基、イソシアナート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、シリル基

[請求項2] 上記バインダーをなす高分子化合物の重量平均分子量が１５，０００～１，０００，０００である請求項１に記載の全固体二次電池。

[請求項3] 上記バインダーをなす高分子化合物について、上記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位が分子中に８０質量％以上含まれる請求項１または２に記載の全固体二次電池。

[請求項4] 上記Z^{11}～Z^{14}がそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキニル基、または炭素数６～２２のアリール基である請求項１～３のいずれか１項に記載の全固体二次電池。

[請求項5] 上記Z^{15}およびZ^{16}がそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、または炭素数２～６のアルキニル基を表す請求項１～４のいずれか１項に記載の全固体二次電池。

[請求項6] 上記官能基群（ａ）から選ばれる基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、ジカルボン酸無水物基、およびシリル基から選ばれる請求項１～５のいずれか１項に記載の全固体二次電池。

[請求項7] 上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である請求項１～６のいずれか１項に記載の全固体二次電池。

[請求項8] 上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる請求項７に記載の全固体二次電池。

・$Li_{xa}La_{ya}TiO_3$

式中、０．３≦ｘａ≦０．７、０．３≦ｙａ≦０．７

・$Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$

式中、M^{bb}はＡｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素、５≦ｘｂ≦１０、１≦ｙｂ≦４、１≦ｚｂ≦４、０≦ｍｂ≦２、５≦ｎｂ≦２０

・$Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$

式中、M^{cc}はC、S、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｓｎの少なくとも１種以上の元素、０≦ｘｃ≦５、０≦ｙｃ≦１、０≦ｚｃ≦１、０≦ｎｃ≦６

・$Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$

式中、１≦ｘｄ≦３、０≦ｙｄ≦１、０≦ｚｄ≦２、０≦ａ

ｄ≦１、１≦ｍｄ≦７、３≦ｎｄ≦１３

・$Li_{(3-2xe)}Mee_{xe}DeeO$

式中、ｘｅは０以上０．１以下の数を表し、Meeは２価の金属原子を表し、Deeはハロゲン原子または２種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。

・$Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$

式中、１≦ｘｆ≦５、０＜ｙｆ≦３、１≦ｚｆ≦１０

・$Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$

式中、１≦ｘｇ≦３、０＜ｙｇ≦２、１≦ｚｇ≦１０

・$Li_3BO_3-Li_2SO_4$

・$Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$

・Li_2O-SiO_2

・$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$

・$Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$

式中、ｗ＜１

・ＬＩＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する$Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$

・ペロブスカイト型結晶構造を有する$La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$

・ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する$LiTi_2P_3O_{12}$、$Li_{(1+xh+yh)}(Al,Ga)_{xh}(Ti,Ge)_{(2-xh)}Si_{yh}P_{(3-yh)}O_{12}$

式中、０≦ｘｈ≦１、０≦ｙｈ≦１

・ガーネット型結晶構造を有する$Li_7La_3Zr_2O_{12}$

・リン酸リチウム

・リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したＬｉＰＯＮ

・$LiPOD^1$

式中、D^1は、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ａｇ、Ｔａ、Ｗ、ＰｔおよびＡｕから選ばれた少なくとも１種

・ＬｉＡ^{1}ＯＮ

式中、Ａ^{1}は、Ｓｉ、Ｂ、Ｇｅ、Ａｌ、ＣおよびＧａから選ばれた少なくとも１種

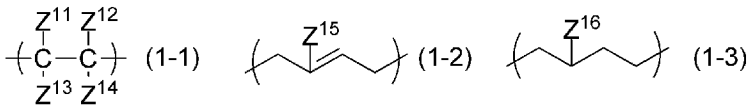
[請求項9] 全固体二次電池用に適用される固体電解質組成物であって、周期律表第１族または第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と下記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を満たす高分子化合物で構成されたバインダーを含む固体電解質組成物。

（ｉ）主鎖の連結構造が炭素原子で構成されている

（ｉｉ）下記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位を有している

（ｉｉｉ）下記官能基群（ａ）のうち少なくとも１つを有している

[化2]



式中、Ｚ^{11}～Ｚ^{14}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。Ｚ^{11}～Ｚ^{14}はその２つ以上が縮合もしくは結合して環を形成していてもよい。式中、Ｚ^{15}～Ｚ^{16}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。

官能基群（ａ）

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、チオール基、イソシアナート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、シリル基

[請求項10] 上記バインダーをなす高分子化合物の重量平均分子量が１５，０００～１，０００，０００である請求項９に記載の固体電解質組成物。

[請求項11] 上記バインダーをなす高分子化合物について、上記式（１－１）～（１－３）のいずれかで表される繰り返し単位が分子中に８０質量％以上含まれる請求項９または１０に記載の固体電解質組成物。

[請求項12] さらに分散媒体を含有する請求項９～１１のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項13] 上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる請求項１２に記載の固体電解質組成物。

[請求項14] 上記バインダーを上記無機固体電解質１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下で含有させた請求項９～１３のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項15] さらに正極活物質を含む請求項９～１４のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

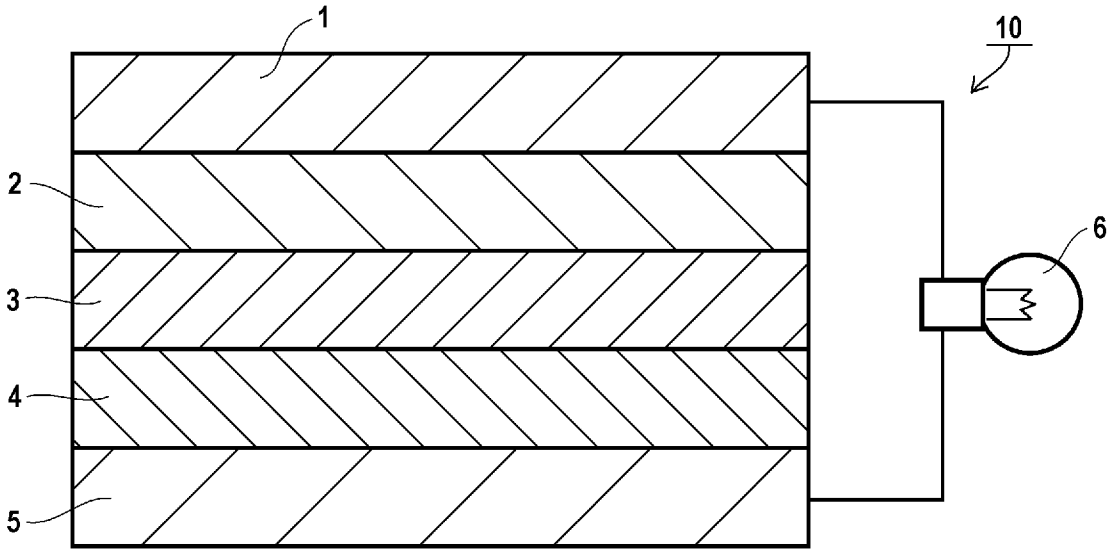
[請求項16] 上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である請求項９～１５のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項17] 請求項９～１６のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

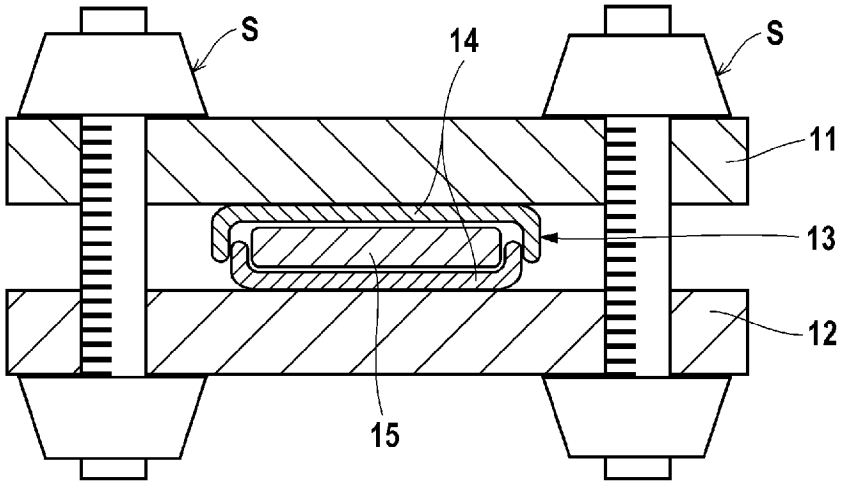
[請求項18] 請求項９～１６のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

[請求項19] 請求項１８に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0562(2010.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/139*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/052*(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, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2013/146896 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims 1 to 3; paragraphs [0022] to [0028], [0080] to [0087]; examples (Family: none)	1-19 7-8,16
X Y	WO 2012/073678 A1 (JSR Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims 1, 7, 10 to 15; paragraphs [0008] to [0078]; examples & JP 5120522 B2 & US 2013/0260241 A1 & EP 2648253 A1 & KR 10-2013-0020938 A & CN 103229339 A & TW 201225403 A	1-6,9-15, 17-19 7-8,16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 August 2015 (31.08.15)	08 September 2015 (08.09.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/086983 A1 (JSR Corp.), 21 July 2011 (21.07.2011), paragraphs [0024] to [0043]; example 8 & CN 102714317 A & TW 201203677 A & KR 10-2012-0114301 A	1-6,9-15, 17-19 7-8,16
A	JP 2012-256446 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2011/105574 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text & JP 5644851 B2 & US 2013/0040206 A1 & CN 102859780 A & KR 10-2013-0056204 A	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７１６４１

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, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	WO 2013/146896 A1（日本ゼオン株式会社）2013.10.03, 請求項１－３，段落００２２－００２８，００８０－００８７，実施例（ファミリーなし）	1-19 7-8,16
X Y	WO 2012/073678 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.06.07, 請求項１，７，１０－１５，段落０００８－００７８，実施例 & JP 5120522 B2 & US 2013/0260241 A1 & EP 2648253 A1 & KR 10-2013-0020938 A & CN 103229339 A & TW 201225403 A	1-6,9-15, 17-19 7-8,16

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．０８．２０１５	０８．０９．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　３９５１
山下　裕久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X Y	WO 2011/086983 A1（ＪＳＲ株式会社）2011.07.21, 段落００２４－００４３，実施例８ & CN 102714317 A & TW 201203677 A & KR 10-2012-0114301 A	1-6,9-15, 17-19 7-8,16
A	JP 2012-256446 A（住友電気工業株式会社）2012.12.27, 全文（ファミリーなし）	1-19
A	WO 2011/105574 A1（日本ゼオン株式会社）2011.09.01, 全文 & JP 5644851 B2 & US 2013/0040206 A1 & CN 102859780 A & KR 10-2013-0056204 A	1-19