

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年3月1日(01.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/026583 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069295
- (22) 国際出願日: 2011年8月26日(26.08.2011)
- (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 2010-190751 2010年8月27日(27.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 直樹(YOSHIDA, Naoki) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 前田 耕一郎(MAEDA, Koichiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide an all-solid-state secondary battery which exhibits superior solid electrolyte dispersibility, inhibits the degradation of the solid electrolyte, and exhibits excellent battery output characteristics and high temperature cycle characteristics, even when sulfide glass is used as the solid electrolyte. [Solution] The all-solid-state secondary battery of the present invention has: a positive electrode having a positive electrode active material layer; a negative electrode having a negative electrode active material layer; and a solid electrolyte layer between the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer. The all-solid-state secondary battery is characterised by: at least one layer among the positive electrode active material layer, the negative electrode active material layer, and the solid electrolyte layer having a solid electrolyte, and a polymer including a nitrile group-containing polymerisation unit; the content ratio of the nitrile group-containing polymerisation unit in the polymer being 2-30 mass%; and the iodine value of the polymer being 0mg/100mg - 30mg/100mg inclusive.

(57) 要約: 【課題】 固体電解質として硫化物ガラスを使用した場合であっても、固体電解質の分散性に優れ、また固体電解質の劣化も抑制され、電池の出力特性や高温サイクル特性が良好な全固体二次電池を提供すること。【解決手段】 本発明に係る全固体二次電池は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、前記正極活物質層、前記負極活物質層、または前記固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体とが含まれ、前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が2~30質量%であり、前記重合体のヨウ素価が0mg/100mg以上30mg/100mg以下であることを特徴とする。



WO 2012/026583 A1

明 細 書

発明の名称：全固体二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム電池等の二次電池は、携帯情報端末や携帯電子機器などの携帯端末に加えて、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車など、様々な用途での需要が増加している。

[0003] 用途が広がるに伴い、二次電池の更なる安全性の向上が要求されている。安全性を確保するために、液漏れを防止する方法や、引火性が高く漏洩時の発火危険性が非常に高い有機溶媒電解質に代えて、無機固体電解質を用いる方法が有効である。

[0004] 特許文献1には、無機固体電解質として $LiCl-Li_2O-P_2O_5$ と、結着剤として変性アクリロニトリルゴムとを含む固体電解質層が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2005/112180号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献1において具体的に用いられている変性アクリロニトリルゴムは、本来、固体電解質が必須の固体電解質層のバインダーとしてではなく、必ずしも固体電解質が必須ではない例えば電極層のバインダーとして検討され、さらにその中でも特定の溶媒のスラリーを用いる場合を前提として開発されたものである。

[0007] ところが、固体電解質は、その種類により、固体電解質層形成用のスラリーに用いることができる溶媒が制限される。例えば、特許文献1では極性溶

媒のNMPをスラリーに用いているが、固体電解質として優れた性能が期待されている、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスを用いようとした場合、NMPと該硫化物ガラスとが反応するため、リチウムイオン伝導性が低下し、出力特性や高温サイクル特性等の電池特性が低下するという問題があることがわかった。即ち、極性溶媒を用いる系では、優れた固体電解質である硫化物ガラスの使用が制限されるのが現状であった。

しかし、硫化物ガラスと反応しない非極性溶媒を用いようとする、今度は、前記変性アクリロニトリルゴムを固体電解質のバインダーとして用いた場合は、非極性溶媒に対する溶解性が十分ではないため、固体電解質を均一に分散することができず、非極性溶媒を分散媒とするスラリー組成物の製造が困難であるという問題があることがわかった。

このように、目的に応じて固体電解質の種類を選ぶと、用いる溶媒が限定され、さらに、固体電解質を高度に分散できるバインダーも限られるという問題があった。

[0008] したがって、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、固体電解質として何れの種類を用いる場合であっても、固体電解質の分散性に優れ、また固体電解質の劣化も抑制され、電池の出力特性や高温サイクル特性が良好な全固体二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] このような課題の解決を目的とした本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層、または前記固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体とが含まれ、

前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が2～30質量%であり、

前記重合体のヨウ素価が $0 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以上 $30 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以下である全固体二次電池。

[0010] (2) 前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が $10 \sim 28$ 質量%である (1) に記載の全固体二次電池。

[0011] (3) 前記固体電解質が、Li、P及びSを含む硫化物である (1) または (2) に記載の全固体二次電池。

[0012] (4) 前記固体電解質が、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスである (1) ~ (3) のいずれかに記載の全固体二次電池。

[0013] (5) 前記重合体が、水素化アクリロニトリル・ブタジエン共重合体である (1) ~ (4) のいずれかに記載の全固体二次電池。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、前記正極活物質層、前記負極活物質層、または前記固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体とが含まれ、前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合とヨウ素価とが特定範囲である全固体二次電池を用いることで、電池の出力特性や高温サイクル特性を向上させることができる。また、本発明に用いる特定の重合体は、溶媒（特に非極性溶媒）への溶解性が良好であるため、スラリー組成物の製造時における固体電解質、特に硫化物ガラスの分散性が良好である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の全固体二次電池は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有し、正極活物質層、負極活物質層、または固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体とが含まれる。以下において (1) 固体電解質、(2) ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体、(3) 固体電解質層、(4) 正極活物質層、(5)

負極活物質層、(6) 全固体二次電池の順に説明する。

[0016] (1) 固体電解質

本発明で用いる固体電解質は、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質であり、リチウムイオン伝導性を有していれば特に限定されないが、結晶性の無機リチウムイオン伝導体、又は非晶性の無機リチウムイオン伝導体を含むことが好ましい。

[0017] 結晶性の無機リチウムイオン伝導体は、 Li_3N 、 $LISICON (Li_{1.4}Zn(GeO_4)_4)$ 、ペロブスカイト型 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 、 $LIPON (Li_{3+y}PO_{4-x}N_x)$ 、 $Thio-LISICON (Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4)$ などが挙げられ、非晶性の無機リチウムイオン伝導体は、ガラス $Li-Si-S-O$ 、 $Li-P-S$ などが挙げられる。その中でも、導電性の観点から、非晶性の無機リチウムイオン伝導体が好ましく、 Li 、 P 及び S を含む硫化物がより好ましい。 Li 、 P 及び S を含む硫化物はリチウムイオン伝導性が高いため、固体電解質として Li 、 P 及び S を含む硫化物を用いることで電池の内部抵抗を低下させることができると共に、出力特性を向上させることができる。

[0018] また、 Li 、 P 及び S を含む硫化物は、電池の内部抵抗低下及び出力特性向上という観点から、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスであることがより好ましく、 $Li_2S : P_2S_5$ のモル比 $65 : 35 \sim 85 : 15$ の Li_2S と P_2S_5 との混合原料から製造された硫化物ガラスであることが特に好ましい。また、 Li 、 P 及び S を含む硫化物は、 $Li_2S : P_2S_5$ のモル比 $65 : 35 \sim 85 : 15$ の Li_2S と P_2S_5 との混合材料をメカノケミカル法によって合成して得られる硫化物ガラスセラミックスであることが好ましい。

[0019] 固体電解質が、 $Li_2S : P_2S_5 = 65 : 35 \sim 85 : 15$ (モル比) の Li_2S と P_2S_5 との混合原料で製造されると、リチウムイオン伝導度を高い状態で維持することができる。以上の観点から、 $Li_2S : P_2S_5 = 68 : 32 \sim 80 : 20$ の範囲であることがさらに好ましい。

リチウムイオン伝導度として、具体的には、イオン伝導度は $1 \times 10^{-4} S$

／cm以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0020] 本発明に用いる固体電解質は、Li、P及びSのみからなる硫化物ガラス、Li、P及びSのみからなる硫化物ガラスセラミックスだけではなく、後に説明するように、Li、P及びS以外のものを含んでいても良い。

[0021] また、固体電解質の平均粒子径は、好ましくは0.1～50 μm の範囲である。固体電解質の平均粒子径を上記範囲とすることで、固体電解質の取扱いが容易となると共に、シート状にする際のスラリー組成物中における固体電解質の分散性が向上するため、シート状に形成することが容易になる。以上の観点から、固体電解質の平均粒子径は0.1～20 μm の範囲であることがさらに好ましい。平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0022] 本発明に用いる固体電解質では、イオン伝導性を低下させない程度において、上記 P_2S_5 、 Li_2S の他に出発原料として、 Al_2S_3 、 B_2S_3 及び SiS_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫化物を含ませることが好ましい。かかる硫化物を加えると、固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

同様に、 Li_2S 及び P_2S_5 に加え、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 及び Li_3AlO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種のオルトオキシ酸リチウムを含ませることが好ましい。かかるオルトオキシ酸リチウムを含ませると、固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

[0023] (2) ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体

本発明に用いる重合体は、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる。重合体中にニトリル基を有する重合単位を含むことで、リチウムイオンの伝導性が良好となるため、電池内における内部抵抗を小さくし、電池の出力特性を向上させることができる。

[0024] ニトリル基を有する重合単位としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリ

ル単量体単位が挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば、特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらのなかでも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましい。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

[0025] 本発明に用いる重合体におけるニトリル基を有する重合単位の含有割合は、2～30質量%であり、好ましくは10～28質量%、より好ましくは15～26質量%、特に好ましくは20～24質量%である。ニトリル基を有する重合単位の含有割合が2質量%未満であると、スラリー組成物の製造時における固体電解質の分散性が悪化し、電池の内部抵抗が上昇するおそれがある。また、30質量%を超えると、溶媒、特に非極性溶媒への溶解性が悪化し、スラリー組成物の製造が困難になる。ニトリル基を有する重合単位の含有割合が上記範囲にあると、重合体の溶媒への溶解性が良好となり、分散性の良好なスラリー組成物を製造できるため、スラリー組成物を均一に塗工することができ、電池の出力特性を向上させることができる。

[0026] また、本発明に用いる重合体は、共役ジエン単量体単位をさらに有することが好ましい。共役ジエン単量体単位を含むことで、該重合体を含む正極活物質層または負極活物質層または固体電解質層に柔軟性を持たせることができる。

[0027] 共役ジエン単量体単位を形成する共役ジエン単量体としては、炭素数4以上の共役ジエンが好ましく、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエンが好ましい。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

[0028] 本発明に用いる重合体における共役ジエン単量体単位の含有割合は、全単

量体単位に対して、好ましくは10～79.5質量%であり、より好ましくは34.3～74.3質量%、さらに好ましくは39～65質量%である。共役ジエン単量体単位の含有割合が上記範囲にあることにより、正極活物質層または負極活物質層または固体電解質層に柔軟性を持たせることができ、更にスラリー組成物の製造時における固体電解質の分散性も良好であり、優れた出力特性と高温サイクル特性を有する電池を得ることが出来る。

[0029] また、本発明に用いる重合体は、上記 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ならびに、共役ジエン単量体単位以外に、これらの単量体単位を形成する単量体と共重合可能な他の単量体単位を含有していてもよい。このような他の単量体単位の含有割合は、全単量体単位中、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0030] このような共重合可能な他の単量体としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、*o*-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその無水物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステル；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘ

キシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステルおよびジエステル；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；などの多官能エチレン性不飽和単量体のほか、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチロール（メタ）アクリルアミドなどの自己架橋性化合物；などが挙げられる。

[0031] 本発明に用いる重合体のヨウ素価は30mg/100mg以下であり、好ましくは20mg/100mg以下、より好ましくは10mg/100mg以下である。30mg/100mgを超えると、重合体に含まれる不飽和結合により酸化電位での安定性が低く電池の高温サイクル特性に劣る。また、ヨウ素価の下限は0mg/100mg以上であり、好ましくは0mg/100mgを超え、より好ましくは3mg/100mg以上、更に好ましくは5mg/100mg以上である。重合体のヨウ素価が上記範囲に含まれることにより、電極活物質層や固体電解質層の高い膜強度と優れた電池の高温サイクル特性を示すことができる。

ヨウ素価はJIS K 0070（1992）に従って求められる。

[0032] 本発明に用いる重合体のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ（溶離液：テトラヒドロフラン）によるポリスチレン換算値の重量平均分子量は、好ましくは10,000~700,000、より好ましくは50,000~500,000、特に好ましくは100,000~300,000である

。重合体の重量平均分子量を上記範囲とすることで、正極活物質層または負極活物質層または固体電解質層に柔軟性を持たせることができ、更にスラリー組成物の製造時に塗工しやすい粘度に調整ができる。

[0033] 本発明に用いる重合体は、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの重合法により上記単量体を重合して、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる不飽和重合体（以下において「不飽和重合体」と記載することがある。）を得、水素化触媒の存在下、不飽和重合体に水素添加することにより、不飽和重合体中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化することによって製造される。重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。重合に用いる重合開始剤としては、たとえば過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、または過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

[0034] 水素添加する方法は、特に限定されず、通常の方法を用いることができる。例えば、不飽和重合体の有機溶媒溶液にラネーニッケルやチタノセン系化合物、アルミニウム担持ニッケル触媒などの水素添加触媒の存在下に水素ガスと接触させて反応させればよい。また、不飽和重合体を乳化重合により作製した場合は、重合反応液に酢酸パラジウム等の水素添加触媒を加えて水性エマルジョン状態のまま、水素ガスと接触させて反応させることもできる。水素添加反応により、本発明に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体のヨウ素価を上述した範囲とすることができる。本発明に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体としては、水素化アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（以下において「水添NBR」と記載することがある。）が好ましい。

[0035] (3) 固体電解質層

本発明における固体電解質層は、上記の固体電解質及びバインダーとなる重合体を含む。固体電解質層は、これらの固体電解質及びバインダーとなる重合体を含む固体電解質層用スラリー組成物を、後述する正極活物質層または負極活物質層の上に塗布し、乾燥することにより形成される。

固体電解質層用スラリー組成物は、固体電解質、バインダーとなる重合体、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

尚、前記の、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体との組み合わせが、固体電解質層以外の層にのみ含まれる場合においても、固体電解質層は固体電解質を必ず含む。すなわち、その場合、固体電解質層は、例えば、前記固体電解質と、後述するような、固体電解質層に用いてもよいその他の重合体とを用いて形成される。

[0036] (バインダーとなる重合体)

バインダーとなる重合体としては、上述したニトリル基を有する重合単位を特定量含んでなる重合体を用いてもよく、その他の重合体を使用してもよいが、本発明の全固体二次電池においては、固体電解質層、正極活物質層、負極活物質層の少なくとも一層、好ましくは全ての層において、バインダーとなる重合体として、ニトリル基を有する重合単位を特定量含んでなる重合体が用いられる。

[0037] 固体電解質層に用いてもよいその他の重合体としては、例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリル系重合体、シリコーン系重合体等の高分子化合物が挙げられ、フッ素系重合体、ジエン系重合体又はアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体が、耐電圧を高くでき、かつ全固体二次電池のエネルギー密度を高くすることができる点でより好ましい。

[0038] フッ素系重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) が挙げられる。

[0039] ジエン系重合体は、共役ジエンから導かれるモノマー単位と芳香族ビニル

から導かれるモノマー単位とを含む重合体であり、共役ジエン及び芳香族ビニルとしては、後述の負極活物質層におけるその他の重合体において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0040] アクリル系重合体は、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルから導かれるモノマー単位を含む重合体であり、具体的には、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルの単独重合体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルの共重合体、並びに α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと該 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体との共重合体が挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、およびアクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-2-エトキシエチル、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸2-(パーフルオロブチル)エチル、アクリル酸2-(パーフルオロペンチル)エチルなどのアクリル酸2-(パーフルオロアルキル)エチル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、およびメタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸2-(パーフルオロブチル)エチル、メタクリル酸2-(パーフルオロペンチル)エチルなどのメタクリル酸2-(パーフルオロアルキル)エチル；が挙げられる。

[0041] アクリル系重合体における α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルから導かれるモノマー単位の含有割合は、通常40質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上である。なお

、アクリル系重合体における α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルから導かれるモノマー単位の含有割合の上限は、通常100質量%以下、好ましくは95質量%以下である。

[0042] また、アクリル系重合体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと該 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体との共重合体が好ましい。前記共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアミド系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物が挙げられる。その中でも、有機溶媒への溶解性の観点から、スチレン系単量体、アミド系単量体、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物が好ましい。アクリル系重合体における、前記共重合可能な単量体単位の含有割合は、通常60質量%以下、好ましくは55質量%以下、より好ましくは25質量%以上45質量%以下である。

[0043] シリコーン系重合体としては、シリコーンゴム、フルオロシリコーンラバ

一、ポリイミドシリコンが挙げられる。

[0044] また、固体電解質層のバインダーは、前記ニトリル基を有する重合単位を特定量含んでなる重合体と、その他の重合体との混合物であってもよい。その場合、バインダー中、その他の重合体の含有量は、通常、95質量%以下、好ましくは90質量%以下である。

[0045] 固体電解質層用スラリー組成物中の、バインダーとなる重合体の含有量は、固体電解質100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.5~7質量部、特に好ましくは0.5~5質量部である。重合体の含有量を上記範囲とすることにより、固体電解質粒子同士の結着性を維持しながら、リチウムの移動を阻害して固体電解質層の抵抗が増大することを抑制できる。

[0046] (リチウム塩)

また、固体電解質層は、リチウム塩を含んでもよい。リチウム塩はLi⁺カチオンと、Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、SCN⁻等のアニオンとからなり、例えば過塩素酸リチウムテトラフロロホウ酸リチウム、ヘキサフロロリン酸リチウム、トリフロロ酢酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム等を挙げることが出来る。バインダーとなる重合体とリチウム塩との重量比は、好ましくは該重合体100質量部に対してリチウム塩0.5~30質量部、より好ましくは3~25質量部である。バインダーとなる重合体とリチウム塩との重量比を上記範囲とすることにより、イオン伝導度を向上させることができる。固体電解質層にリチウム塩を含有させる方法は特に限定されず、例えば、重合体とリチウム塩をキシレン等の溶媒に溶解もしくは分散させ均一溶液とする方法が挙げられる。

[0047] (有機溶媒)

有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して、乾燥速度や環境上の観点から

適宜選択して用いることができ、中でも、本発明においては固体電解質との反応性の観点から芳香族炭化水素類から選ばれる非極性溶媒を用いることが好ましい。

[0048] 固体電解質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量は、固体電解質100質量部に対して、好ましくは10～700質量部、より好ましくは30～500質量部である。有機溶媒の含有量を上記範囲とすることにより、固体電解質層用スラリー組成物中の固体電解質の分散性を保持しながら、良好な塗料特性を得ることができる。

[0049] 固体電解質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、分散剤、レベリング剤及び消泡剤の機能を有する成分を含んでいてもよい。これらの成分は、電池反応に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。

[0050] (分散剤)

分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は、用いる固体電解質に応じて選択される。固体電解質層用スラリー組成物中の分散剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質100質量部に対して10質量部以下である。

[0051] (レベリング剤)

レベリング剤としてはアルキル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤を混合することにより、固体電解質層用スラリー組成物を後述する正極活物質層又は負極活物質層の表面に塗工する際に発生するはじきを防止でき、正負極の平滑性を向上させることができる。固体電解質層用スラリー組成物中のレベリング剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質100質量部に対して10質量部以下である。

[0052] (消泡剤)

消泡剤としてはミネラルオイル系消泡剤、シリコーン系消泡剤、ポリマー系消泡剤が例示される。消泡剤は、用いる固体電解質に応じて選択される。固体電解質層用スラリー組成物中の消泡剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質100質量部に対して10質量部以下である。

[0053] (4) 正極活物質層

正極活物質層は、上記の固体電解質及び上記のバインダーとなる重合体を用いて形成するのが好ましい。かかる正極活物質層は、上記の固体電解質及び上記のバインダーとなる重合体を含む正極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。正極活物質層用スラリー組成物は、固体電解質、バインダーとなる重合体、正極活物質、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

なお、正極活物質層は、必ずしも固体電解質を含む必要はなく、その場合、バインダーとなる重合体、正極活物質、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合して正極活物質層用スラリー組成物を調製し、当該組成物を用いて形成すればよい。

[0054] 正極活物質層に用いてもよいニトリル基を有する重合単位を特定量含んくなる重合体以外の重合体（その他の重合体）としては、例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリル系重合体、シリコーン系重合体等の高分子化合物が挙げられ、フッ素系重合体、ジエン系重合体又はアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体が、耐電圧を高くでき、かつ全固体二次電池のエネルギー密度を高くすることができる点でより好ましい。

[0055] アクリル系重合体は、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルから導かれるモノマー単位を含む重合体である。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルとしては、上述の固体電解質層におけるその他の重合体において例示したものと同様のものが挙げられる。また、正極活物質層に用いてもよいニトリル基を有する重合単位を特定量含ん

でなる重合体以外の重合体として好適なアクリル系重合体における α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルから導かれるモノマー単位の含有割合は、好ましくは60~100質量%、より好ましくは65~90質量%である。

[0056] また、アクリル系重合体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと、該 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アルキルエステルと共重合可能な単量体との共重合体が好ましい。前記共重合可能な単量体は、上述の固体電解質層におけるその他の重合体において例示したものと同様である。

[0057] また、正極活物質層のバインダーは、前記ニトリル基を有する重合単位を特定量含んでなる重合体と、その他の重合体との混合物であってもよい。その場合、バインダー中のその他の重合体の含有量は、前記固体電解質層の場合と同様である。

[0058] (正極活物質)

正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な化合物である。正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

[0059] 無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0060] 有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N

ーフルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。

[0061] 本発明で用いる正極活物質の平均粒子径は、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm である。平均粒子径が上記範囲であると、充放電容量が大きい全固体二次電池を得ることができ、かつ正極活物質層用スラリー組成物の取扱い、および正極を製造する際の取扱いが容易である。平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0062] 正極活物質と固体電解質の重量比率は、正極活物質：固体電解質＝90：10～30：70、好ましくは80：20～40：60である。上記範囲よりも正極活物質の重量比率が少ない場合、電池内の正極活物質量が低減し、電池としての容量低下につながる。また、上記範囲よりも固体電解質の重量比率が少ない場合、導電性が十分に得られず、正極活物質を有効に利用することができない為、電池としての容量低下につながる。

[0063] 正極活物質層用スラリー組成物中のバインダーとなる重合体の含有量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～7質量部である。重合体の含有量が上記範囲にあることで、電池反応を阻害せずに、電極から正極活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0064] 正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分は、上記の固体電解質層で例示するものと同様のものを用いることができる。正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは20～300質量部、より好ましくは30～200質量部である。正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量が上記範囲にあることで、固体電解質の分散性を保持しながら、良好な塗料特性を得ることができる。

[0065] 正極活物質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、上述したリチウム塩、分散剤、レベリング剤、消泡剤

の他、導電剤、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含んでいてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0066] (導電剤)

導電剤は、導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。

[0067] 導電剤の添加量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～5質量部、特に好ましくは1～3質量部である。導電剤の含有量を上記範囲とすることで、電池の容量を高く保持した上で、電極活物質層に十分な電子伝導性を付与することができる。

[0068] (補強材)

補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。

[0069] 補強材の添加量は、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～5質量部、特に好ましくは1～3質量部である。補強材の含有量を上記範囲とすることで、電池の容量を高く保持した上で、電極活物質層に十分な強度を付与することができる。

[0070] (5) 負極活物質層

負極活物質層は、上記の固体電解質及び上記のバインダーとなる重合体を用いて形成するのが好ましい。かかる負極活物質層は、上記の固体電解質及び上記のバインダーとなる重合体を含む負極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。負極活物質層用スラリー組成物は、固体電解質、バインダーとなる重合体、負極活物質、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

なお、負極活物質層は、必ずしも固体電解質を含む必要はなく、その場合、バインダーとなる重合体、負極活物質、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合して負極活物質層用スラリー組成物を調製し、当該組成

物を用いて形成すればよい。

[0071] 負極活物質層に用いてもよいその他重合体としては、例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリル系重合体、シリコン系重合体等の高分子化合物等が挙げられる。中でも共役ジエンから導かれるモノマー単位と芳香族ビニルから導かれるモノマー単位とを含むジエン系重合体が、負極活物質同士を結着でき、活物質層と集電体との接着力も高い点でより好ましい。また、負極活物質層のバインダーは、前記ニトリル基を有する重合単位を特定量含んでなる重合体と、その他重合体との混合物であってもよい。その場合、バインダー中のその他の重合体の含有量は、前記固体電解質層の場合と同様である。

[0072] ジエン系重合体における共役ジエンから導かれるモノマー単位の含有割合が、好ましくは30～70質量%、より好ましくは35～65質量%であり、芳香族ビニルから導かれるモノマー単位の含有割合が、好ましくは30～70質量%、より好ましくは35～65質量%である。ジエン系重合体に含まれる共役ジエンから導かれるモノマー単位の含有割合及び芳香族ビニルから導かれるモノマー単位の含有割合を上記範囲とすることで、負極活物質同士、固体電解質粒子同士、負極活物質と固体電解質粒子の粒子間及び活物質層と集電体との密着性が高い負極を得ることができる。

[0073] 共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。これらの中でもブタジエンが好ましい。

[0074] 芳香族ビニルとしては、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらの中でもスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンが好ましい。

[0075] また、ジエン系重合体は、共役ジエンと、芳香族ビニルと、これらと共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。前記共重合可能な単量体とし

ては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物が挙げられる。ジエン系重合体における、前記共重合可能な単量体単位の含有割合は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以上40質量%以下である。

[0076] (負極活物質)

負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素の同素体が挙げられる。前記炭素の同素体からなる負極活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することも出来る。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。

[0077] 本発明で用いる負極活物質の平均粒子径は、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常1~50 μ m、好ましくは15~30 μ mである。平均粒子径が上記範囲であると、充放電容量が大きい全固体二次電池を得ることができ、かつ負極活物質層用スラリー組成物の取扱い、および負極を製造する際の取扱いが容易である。平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0078] 負極活物質と固体電解質の重量比率は、負極活物質：固体電解質=90：10~30：70、好ましくは80：20~40：60である。上記範囲よりも負極活物質の重量比率が少ない場合、電池内の負極活物質量が低減し、

電池としての容量低下につながる。また、上記範囲よりも固体電解質の重量比率が少ない場合、導電性が十分に得られず、負極活物質を有効に利用することができない為、電池としての容量低下につながる。

[0079] 負極活物質層用スラリー組成物中のバインダーとなる重合体の含有量は、負極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.2~7質量部である。重合体の含有量が上記範囲にあることで、電池反応を阻害せずに、電極から負極活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0080] 負極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分は、上記の固体電解質層で例示するものと同様のものを用いることができる。負極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量は、負極活物質100質量部に対して、好ましくは20~300質量部、より好ましくは30~200質量部である。負極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量が上記範囲にあることで、固体電解質の分散性を保持しながら、良好な塗料特性を得ることができる。

[0081] 負極活物質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、上述したリチウム塩、分散剤、レベリング剤、消泡剤、導電剤、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含んでいてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0082] (集電体)

集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものが好ましい。集電体は、上述した正・負極活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化

学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、集電体と正・負極活物質層との接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0083] (固体電解質層用スラリー組成物、正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物の製造)

上記のスラリー組成物は、上述した各成分を混合して得られる。上記のスラリー組成物の各成分の混合法は特に限定はされないが、例えば、攪拌式、振とう式、および回転式などの混合装置を使用した方法が挙げられる。また、ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、サンドミル、ロールミル、および遊星式混練機などの分散混練装置を使用した方法が挙げられ、固体電解質の凝集を抑制できるという観点からプラネタリーミキサー、ボールミル又はビーズミルを使用した方法が好ましい。

[0084] 上記により製造された固体電解質層用スラリー組成物の粘度は、好ましくは10~500 mPa・s、より好ましくは15~400 mPa・s、特に好ましくは20~300 mPa・sである。固体電解質層用スラリー組成物の粘度が上記範囲にあることで、該スラリー組成物の分散性及び塗工性が良好になる。該スラリー組成物の粘度が10 mPa・s未満であると、固体電解質層用スラリー組成物が垂れやすい。また、該スラリー組成物の粘度が500 mPa・sを超えると、固体電解質層の薄膜化が困難になる。

[0085] また、上記により製造された正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物の粘度は、好ましくは3000~50000 mPa・s、より好ましくは4000~30000 mPa・s、特に好ましくは5000~10000 mPa・sである。正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物の粘度が上記範囲にあることで、該スラリー組成物の分散性及び塗工性が良好になる。該スラリー組成物の粘度が3000 mPa・s未満であると、該スラリー組成物中の活物質及び固体電解質粒子Bが沈降しやすくなる。また、該スラリー組成物の粘度が50000 mPa

・ s を超えると、塗膜の均一性が失われる。

[0086] (6) 全固体二次電池

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、これらの正負極活物質層間に固体電解質層とを有し、上記固体電解質及び上記ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体が、正極活物質層、負極活物質層または固体電解質層の少なくとも一層に、好ましくは全ての層に含まれる。正極活物質層、負極活物質層または固体電解質層の少なくとも一層に、上記固体電解質及び上記重合体が含まれることで、電池の出力特性や高温サイクル特性を向上させることができる。

[0087] 本発明の全固体二次電池における固体電解質層の厚さは、好ましくは1～15 μm 、より好ましくは2～13 μm 、特に好ましくは3～10 μm である。固体電解質層の厚さが上記範囲にあることで、全固体二次電池の内部抵抗を小さくすることができる。固体電解質層の厚さが1 μm 未満であると、全固体二次電池がショートしてしまう。また、固体電解質層の厚さが15 μm よりも大きいと、電池の内部抵抗が大きくなる。

[0088] 本発明の全固体二次電池における正極は、上記の正極活物質層用スラリー組成物を集電体上に塗布、乾燥して正極活物質層を形成して製造される。また、本発明の全固体二次電池における負極は、上記の負極活物質層用スラリー組成物を、正極の集電体とは別の集電体上に塗布、乾燥して負極活物質層を形成して製造される。次いで、形成した正極活物質層または負極活物質層の上に、固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥して固体電解質層を形成する。なお、固体電解質層は、キャリアフィルム上に固体電解質層用スラリー組成物を塗布、乾燥後、正極活物質層または負極活物質層の上に転写することで形成することもできる。そして、固体電解質層を形成しなかった電極と、上記の固体電解質層を形成した電極とを貼り合わせることで、全固体二次電池素子を製造する。

[0089] 正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法は特に限定されず、例えば、ドクターブレード法、ディップ

法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常5～300 μ m、好ましくは10～250 μ mになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く有機溶媒が揮発するように調整する。更に、乾燥後の電極をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやカレンダープレスなどの方法が挙げられるが、限定されるものではない。

[0090] 乾燥は、有機溶媒が十分に揮発する温度で行う。乾燥温度は、具体的には50～250 $^{\circ}$ Cが好ましく、さらには80～200 $^{\circ}$ Cが好ましい。上記範囲とすることにより、結着剤の熱分解がなく良好な活物質層を形成することが可能となる。乾燥時間については、特に限定されることはないが、通常10～60分の範囲で行われる。

[0091] 固体電解質層用スラリー組成物を、正極活物質層、負極活物質層又はキャリアフィルムへ塗布する方法は特に限定されず、上述した正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法と同様の方法により行われるが、薄膜の固体電解質層を形成できるという観点からグラビア法が好ましい。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される固体電解質層の厚さが、好ましくは1～15 μ m、より好ましくは3～14 μ mになる程度の量である。乾燥方法、乾燥条件及び乾燥温度も、上述の正極活物質層用スラリー組成物及び負極活物質層用スラリー組成物と同様である。

[0092] 更に、上記の固体電解質層を形成した電極と固体電解質層を形成しなかった電極とを貼り合わせた積層体を、加圧してもよい。加圧方法としては特に限定されず、例えば、平板プレス、ロールプレス、CIP (Cold Is

ostatic Press)などが挙げられる。加圧プレスする圧力としては、好ましくは5～700MPa、より好ましくは7～500MPaである。加圧プレスの圧力を上記範囲とすることにより、電極と固体電解質層との各界面における抵抗、更には各層内の粒子間の接触抵抗が低くなり良好な電池特性を示すからである。

[0093] 正極活物質層または負極活物質層のどちらに固体電解質層用スラリー組成物を塗布するかは特に限定されないが、使用する電極活物質の粒子径が大きい方の活物質層に固体電解質層用スラリー組成物を塗布することが好ましい。電極活物質の粒子径が大きいと、活物質層表面に凹凸が形成されるため、組成物を塗布することで、活物質層表面の凹凸を緩和することができる。そのため、固体電解質層を形成した電極と固体電解質層を形成しなかった電極とを貼り合わせて積層する際に、固体電解質層と電極との接触面積が大きくなり、界面抵抗を抑制することができる。

[0094] 得られた全固体二次電池素子を、電池形状に応じてそのままの状態又は巻く、折るなどして電池容器に入れ、封口して全固体二次電池が得られる。また、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを電池容器に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

実施例

[0095] 以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。各特性は、以下の方法により評価する。なお、本実施例における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ、「質量部」および「質量%」である。

[0096] <ヨウ素価の測定>

ヨウ素価は、JIS K 0070 (1992) に従って求めた。

[0097] <ニトリル基を有する重合単位の含有割合の測定>

ニトリル基を有する重合単位の含有割合は、日本電子株式会社製FT-N

MR装置（JNM-EX400WB）を用いて測定した。

[0098] <粒度分布（平均粒子径）>

レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて固体電解質層用スラリー組成物中の固体電解質の分散粒子径を測定し、体積平均粒子径D50を求めた。下記基準で凝集性を判断している。体積平均粒子径D50が1次粒子に近いほど凝集度が低く分散性に優れることを示している。

A：10 μ m未満

B：10 μ m以上～20 μ m未満

C：20 μ m以上～30 μ m未満

D：30 μ m以上～50 μ m未満

E：50 μ m以上

[0099] <電池特性：出力特性>

10セルの全固体二次電池を0.1Cの定電流法によって4.3Vまで充電しその後0.1Cにて3.0Vまで放電し、0.1C放電容量を求め、その後0.1Cにて4.3Vまで充電しその後10Cにて3.0Vまで放電し、10C放電容量を求め、10セルの平均値を測定値（0.1C放電容量a、10C放電容量b）とし、10C放電容量bと0.1C放電容量aの電気容量の比（ b/a （%））で表される容量保持率を求め、これを出力特性の評価基準とし、以下の基準で評価する。この値が高いほど出力特性に優れている、すなわち内部抵抗が小さいことを意味する。

A：50%以上

B：30%以上50%未満

C：10%以上30%未満

D：1%以上10%未満

E：1%未満

[0100] <電池特性：高温サイクル特性>

得られた全固体二次電池を用いて、60 $^{\circ}$ Cで0.1Cで3Vから4.3Vまで充電し、次いで0.1Cで4.3Vから3Vまで放電する充放電を、1

00サイクル繰り返し行った。5サイクル目の0.1C放電容量に対する100サイクル目の0.1C放電容量の割合を百分率で算出した値を容量維持率とし、下記の基準で判断する。この値が大きいほど放電容量減が少なく、高温でのサイクル特性に優れている。

- A : 60%以上
- B : 50%以上60%未満
- C : 40%以上50%未満
- D : 30%以上40%未満
- E : 20%以上30%未満
- F : 20%未満

[0101] (実施例1)

<正極活物質層用スラリー組成物の製造>

正極活物質としてコバルト酸リチウム（平均粒子径：11.5 μm ）100部と、固体電解質として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、平均粒子径：0.4 μm ）150部と、導電剤としてアセチレンブラック13部と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）3300（ニトリル含量23.6%、ヨウ素価7mg/100mg以下））のキシレン溶液を固形分相当で5部とを加え、さらに有機溶媒としてキシレンで固形分濃度58%に調整した後にプラネタリーミキサーで60分混合した。さらにキシレンで固形分濃度74%に調整した後に10分間混合して正極活物質層用スラリー組成物を調製した。正極活物質層用スラリー組成物の粘度は、7,100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0102] <負極活物質層用スラリー組成物の製造>

負極活物質としてグラファイト（平均粒子径：20 μm ）100部と、固体電解質として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、平均粒子径：0.4 μm ）50部と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン

社製Zetpol（登録商標）3300（ニトリル含量23.6%、ヨウ素価7mg/100mg以下）のキシレン溶液を固形分相当で5部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度60%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して負極活物質層用スラリー組成物を調製した。負極活物質層用スラリー組成物の粘度は、5,300mPa・sであった。

[0103] <固体電解質層用スラリー組成物の製造>

固体電解質として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $Li_2S/P_2S_5=70mol\%/30mol\%$ ）100部と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）3300（ニトリル含量23.6%、ヨウ素価7mg/100mg以下））のキシレン溶液を固形分相当で5部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度30%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して固体電解質層用スラリー組成物を調製した。固体電解質層用スラリー組成物の粘度は、82mPa・sであった。得られた固体電解質層用スラリー組成物中の固体電解質の粒度分布を上記基準にて評価した。結果を表1に示す。

[0104] <全固体二次電池の製造>

集電体（アルミニウム）表面に上記正極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、20分）させて50 μ mの正極活物質層を形成して正極を製造した。また、別の集電体（銅）表面に上記負極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、20分）させて30 μ mの負極活物質層を形成して負極を製造した。

[0105] 次いで、上記正極活物質層の表面に、上記固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、10分）させて11 μ mの固体電解質層を形成した。

[0106] 正極活物質層の表面に積層された固体電解質層と、上記負極の負極活物質層とを貼り合わせ、プレスして全固体二次電池を得た。プレス後の全固体二次電池の固体電解質層の厚さは10 μ mであった。得られた全固体二次電池

の出力特性及び高温サイクル特性を上記基準にて評価した。結果を表1に示す。

[0107] (実施例2)

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）4300（ニトリル含量18.6%、ヨウ素価7mg/100mg以下））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0108] (実施例3)

<ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体の作製>

反応容器に、水240部、アクリロニトリル12部、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（乳化剤）2.5部を仕込み、温度を5℃に調整した。次いで、気相を減圧して十分に脱気してから、1,3-ブタジエン90部、重合開始剤であるパラメンタンヒドロペルオキシド0.06部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.02部、硫酸第一鉄（7水塩）0.006部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.06部、ならびに連鎖移動剤のt-ドデシルメルカプタン1部を添加して乳化重合の1段目の反応を開始した。反応開始後、仕込み単量体に対する重合転化率が34%、及び58%に達した時点で、反応容器に1,3-ブタジエンをそれぞれ20部ずつ追加して2段目および3段目の重合反応を行った。その後、仕込み全単量体に対する重合転化率が75%に達した時点でヒドロキシルアミン硫酸塩0.3部、と水酸化カリウム0.2部を添加して重合反応を停止させた。反応停止後、反応容器の内容物を70℃に加熱し、減圧下に水蒸気蒸留により未反応の単量体を回収してニトリル基を有する重合単位を含んでなる不飽和重合体のラテックス（固形分24%）を得た。

[0109] 得られた不飽和重合体の単量体を構成する各単量体の含有割合を、日本電子株式会社製FTNMR装置（JNM-EX400WB）を用いて測定した

ところ、アクリロニトリル単量体単位 11.0%、1,3-ブタジエン単位 89%であった。

[0110] (水素化反応)

全固形分濃度を 12%に調整した不飽和重合体のラテックス 1400ミリリットル (全固形分 48グラム) を攪拌機付きの 1リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを 10分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した後、水素化触媒として、酢酸パラジウム 75mg を、Pd に対して 4倍モルの硝酸を添加した水 180ml に溶解して、添加した。系内を水素ガスで 2回置換した後、3MPa まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50℃に加熱し、6時間水素添加反応 (「第一段階の水素添加反応」という。) させた。このとき、重合体のヨウ素価は、35mg / 100mg であった。次いで、オートクレーブを大気圧にまで戻し、更に水素化触媒として、酢酸パラジウム 25mg を、Pd に対して 4倍モルの硝酸を添加した水 60ml に溶解して、添加した。系内を水素ガスで 2回置換した後、3MPa まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50℃に加熱し、6時間水素添加反応 (「第二段階の水素添加反応」という。) させた。その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレーターを用いて、固形分濃度が約 40%となるまで濃縮してニトリル基を有する重合単位を含んでなるヨウ素価 7mg / 100mg 以下の重合体 (水添 NBR) を得た。

[0111] 正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として上記水添 NBR (ニトリル含量 11.0%、ヨウ素価 7mg / 100mg 以下) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0112] (実施例 4)

不飽和重合体を製造する際に、乳化重合の 1 段目の反応の仕込み単量体を、アクリロニトリル 8部、1,3-ブタジエン 96部にそれぞれ変更し、重

合転化率が34%、及び58%に達した時点で、反応容器に1, 3-ブタジエンをそれぞれ20部ずつ追加して2段目および3段目の重合反応を行った以外は実施例3と同様にして、アクリロニトリル単量体単位7.0%、1, 3-ブタジエン単位93%である不飽和重合体のラテックスを得た。

[0113] 得られた不飽和重合体のラテックスを実施例3と同様の方法で水素化し、固形分濃度が約40%となるまで濃縮してニトリル基を有する重合単位を含んでなるヨウ素価7mg/100mg以下の重合体（水添NBR）を得た。

[0114] 正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として上記水添NBR（ニトリル含量7.0%、ヨウ素価7mg/100mg以下）を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0115] （実施例5）

不飽和重合体を製造する際に、乳化重合の1段目の反応の仕込み単量体を、アクリロニトリル37部、1, 3-ブタジエン60部にそれぞれ変更し、重合転化率が34%、及び58%に達した時点で、反応容器に1, 3-ブタジエンをそれぞれ20部ずつ追加して2段目および3段目の重合反応を行った以外は実施例3と同様にして、アクリロニトリル単量体単位28.0%、1, 3-ブタジエン単位72%である不飽和重合体のラテックスを得た。

[0116] 得られた不飽和重合体のラテックスを実施例3と同様の方法で水素化した固形分濃度が約40%となるまで濃縮してニトリル基を有する重合単位を含んでなるヨウ素価7mg/100mg以下の重合体（水添NBR）を得た。

[0117] 正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として上記水添NBR（ニトリル含量28.0%、ヨウ素価7mg/100mg以下）を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0118] （実施例6）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）3310（ニトリル含量23.6%、ヨウ素価15mg/100mg））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0119]（実施例7）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）4320（ニトリル含量18.6%、ヨウ素価27mg/100mg））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0120]（実施例8）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いる固体電解質として Li_2S-SiS_2 を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0121]（比較例1）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Zetpol（登録商標）2000（ニトリル含量36.2%、ヨウ素価7mg/100mg以下））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0122]（比較例2）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでな

る重合体として水添NBR（日本ゼオン社製Nipol（登録商標）DN407（ニトリル含量22.0%、ヨウ素価366mg/100mg））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0123]（比較例3）

正極活物質層用スラリー組成物、負極活物質層用スラリー組成物及び固体電解質層用スラリー組成物に用いるニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体として水添NBR（日本ゼオン社製BR1220（ニトリル含量0%、ヨウ素価469mg/100mg））を用いたこと以外は、実施例1と同様に全固体二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0124]

[0125] 表1から、実施例1～8の、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、前記正極活物質層、前記負極活物質層、または前記固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体が含まれ、前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が2～30質量%であり、前記重合体のヨウ素価が0mg/100mg以上30mg/100mg以下である全固体二次電池は、出力特性および高温サイクル特性に優れることが分かる。また、固体電解質層用スラリー組成物中の固体電解質の分散性に優れる。

一方、重合体におけるニトリル基を有する重合単位の含有割合が多い比較例1の全固体二次電池や、重合体のヨウ素価が大きい比較例2の全固体二次電池、ヨウ素価が大きくさらにニトリル基を有する重合単位が含まれない比較例3の全固体二次電池は、出力特性および高温サイクル特性に劣ると共に、固体電解質層用スラリー組成物中の固体電解質の分散性が悪い。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層及び負極活物質層の層間に固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、
- 前記正極活物質層、前記負極活物質層、または前記固体電解質層の少なくとも一層に、固体電解質と、ニトリル基を有する重合単位を含んでなる重合体が含まれ、
- 前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が2～30質量%であり、
- 前記重合体のヨウ素価が0mg/100mg以上30mg/100mg以下である全固体二次電池。
- [請求項2] 前記重合体における、前記ニトリル基を有する重合単位の含有割合が10～28質量%である請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記固体電解質が、Li、P及びSを含む硫化物である請求項1または2に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記固体電解質が、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスである請求項1～3のいずれかに記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記重合体が、水素化アクリロニトリル・ブタジエン共重合体である請求項1～4のいずれかに記載の全固体二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(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, H01M4/62, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/24077 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., JSR Corp.), 27 April 2000 (27.04.2000), claims; description, pages 9 to 67; fig. 1 to 12 & JP 2000-123874 A & EP 1049186 A1 & US 6368746 B1	1-5
Y	JP 8-157677 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 June 1996 (18.06.1996), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 02/39518 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 May 2002 (16.05.2002), & US 2004/0020763 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2011 (02.12.11)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, H01M4/62(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, H01M4/62, 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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
Y	WO 00/24077 A1 (松下電器産業株式会社 ; ジェイエスアール株式会社) 2000.04.27, 請求の範囲, 明細書第9~67頁, FIG.1~12 & JP 2000-123874 A & EP 1049186 A1 & US 6368746 B1	1-5
Y	JP 8-157677 A (日本ゼオン株式会社) 1996.06.18, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 02/39518 A1 (日本ゼオン株式会社) 2002.05.16, & US 2004/0020763 A1	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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 02.12.2011	国際調査報告の発送日 20.12.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477