

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/151119

発行日 令和1年11月7日(2019.11.7)

(43) 国際公開日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5H029
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5H050
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

出願番号 特願2018-568543 (P2018-568543)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/004951	
(22) 国際出願日 平成30年2月14日(2018.2.14)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-27332 (P2017-27332)	(74) 代理人 110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(32) 優先日 平成29年2月16日(2017.2.16)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号 特願2017-114186 (P2017-114186)	(74) 代理人 100161469 弁理士 赤羽 修一
(32) 優先日 平成29年6月9日(2017.6.9)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100202898 弁理士 植松 拓己
	(72) 発明者 串田 陽 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

最終頁に続く

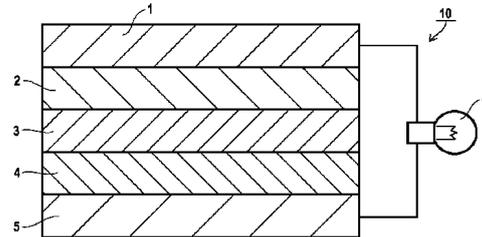
(54) 【発明の名称】 固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池、ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法

(57) 【要約】

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(A)と、バインダー(B)とを含有する固体電解質組成物であって、前記バインダー(B)が、下記条件(1)または(2)を満たすポリマーを含む固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池、ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法。

(条件1) ヤング率0.003GPa以上0.2GPa未満、破断伸び300~700%

(条件2) ヤング率0.2~2GPa、破断伸び10~1000%



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

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 (A) と、バインダー (B) とを含有する固体電解質組成物であって、前記バインダー (B) が、下記条件 (1) または (2) を満たすポリマーを含む固体電解質組成物。

(条件 1) ヤング率 0.003 GPa 以上 0.2 GPa 未満、破断伸び 300 ~ 700 %

(条件 2) ヤング率 0.2 ~ 2 GPa、破断伸び 10 ~ 1000 %

## 【請求項 2】

前記ポリマーが、下記条件 3 を満たす請求項 1 に記載の固体電解質組成物。

(条件 3) ヤング率 0.2 ~ 2 GPa、破断伸び 300 ~ 700 %

10

## 【請求項 3】

前記ポリマーの降伏伸びが、10 % 以上である請求項 1 又は 2 に記載の固体電解質組成物。

## 【請求項 4】

活物質 (C) を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

## 【請求項 5】

分散媒 (D) を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

## 【請求項 6】

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 (A) と、バインダー (B) とを含有する固体電解質含有シートであって、前記バインダー (B) が、下記条件 (1) または (2) を満たすポリマーを含む固体電解質含有シート。

(条件 1) ヤング率 0.003 GPa 以上 0.2 GPa 未満、破断伸び 300 ~ 700 %

(条件 2) ヤング率 0.2 ~ 2 GPa、破断伸び 10 ~ 1000 %

20

## 【請求項 7】

活物質 (C) を含有する請求項 6 に記載の固体電解質含有シート。

## 【請求項 8】

正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記固体電解質層の少なくとも 1 つの層が、請求項 6 または 7 に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を基材上に塗布する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

30

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体電解質組成物、固体電解質含有シートおよび全固体二次電池、ならびに固体電解質含有シートおよび全固体二次電池の製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電または過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、安全性と信頼性のさらなる向上が求められている。

このような状況下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は負極、電解質および正極のすべてが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性ないし信頼性を大きく改善することができ、ま

50

た長寿命化も可能になるとされる。さらに、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べてエネルギーの高密度化が可能となるので、電気自動車や大型蓄電池等への応用が期待されている。

#### 【0003】

上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池として全固体二次電池の実用化に向けた研究開発が活発に進められており、全固体二次電池の性能向上のための技術が多数報告されるようになってきた。

全固体二次電池は、発電要素を積層構造とすることにより高出力化することができる。この積層構造では通常、集電体の表裏に正極層と負極層とを設けた形態で積層構造を形成する。この積層構造においては集電体同士の接触による短絡を防止するために、集電体と集電体との間にスペーサを設けることが知られている。例えば、特許文献1には、積層型電池において、集電体の一面側には発電部が配される位置の外周にスペーサを配し、他面側にはスペーサが配される位置と対応する位置に凹部を形成することにより、電極体を積層する際の位置決めを容易にし、プレス工程に供する場合にも、スペーサの嵌合により、電極体同士の位置ずれを防止する技術が開示されている。

10

#### 【0004】

【特許文献1】特開2011-100693号公報

#### 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

#### 【0005】

全固体二次電池の製造方法として、固体電解質含有シート（固体電解質層および電極物質層）の作製と、この固体電解質含有シートを組み込んだ全固体二次電池の製造とが別々に行われる場合がある。すなわち、上記固体電解質含有シートを作製後、一定期間保管後に、この固体電解質含有シートを用いて全固体二次電池を作製する場合がある。この場合、固体電解質含有シートの作製をロールトゥロール方式で行い、巻き取られた固体電解質シートを全固体二次電池の組み立て場所へと移送する必要がある。しかし、固体電解質含有シートの巻き取り工程または巻き取られた形態の固体電解質含有シートの移送工程において、シート同士の摩擦によりシートが劣化する場合があり、所望の性能を有する全固体二次電池が得られないおそれがある。この問題は全固体二次電池の工業的生産の上で解決すべき重要な問題である。

30

#### 【0006】

本発明は、固体電解質含有シートないし全固体二次電池に用いる固体電解質組成物であって、固体電解質含有シートの構成材料として用いることにより、得られる固体電解質含有シートの無機固体電解質等の固体粒子間の結着性を向上させ、耐擦傷性を向上させることができる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート及びこの固体電解質含有シートを用いた全固体二次電池を提供することを課題とする。さらに、本発明は、上記固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らが鋭意検討した結果、無機固体電解質とバインダーとを含有する固体電解質組成物において、バインダーとして特定のヤング率と特定の破断伸びを示すポリマーを採用することにより、この固体電解質組成物を用いて作製した固体電解質含有シートを、上記の結着性及び耐擦傷性に優れたものにできることを見出した。本発明はこの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

#### 【0008】

上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 >

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（

50

A)と、バインダー(B)とを含有する固体電解質組成物であって、バインダー(B)が、下記条件(1)または(2)を満たすポリマーを含む固体電解質組成物。

(条件1)ヤング率0.003GPa以上0.2GPa未満、破断伸び300~700%

(条件2)ヤング率0.2~2GPa、破断伸び10~1000%

< 2 >

ポリマーが、下記条件3を満たす< 1 >に記載の固体電解質組成物。

(条件3)ヤング率0.2~2GPa、破断伸び300~700%

< 3 >

ポリマーの降伏伸びが、10%以上である< 1 >又は< 2 >に記載の固体電解質組成物

。

< 4 >

活物質(C)を含有する< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

< 5 >

分散媒(D)を含有する< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

< 6 >

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(A)と、バインダー(B)とを含有する固体電解質含有シートであって、バインダー(B)が、下記条件(1)または(2)を満たすポリマーを含む固体電解質含有シート。

(条件1)ヤング率0.003GPa以上0.2GPa未満、破断伸び300~700%

(条件2)ヤング率0.2~2GPa、破断伸び10~1000%

< 7 >

活物質(C)を含有する< 6 >に記載の固体電解質含有シート。

< 8 >

正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を具備する全固体二次電池であって、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1つの層が、< 6 >または< 7 >に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

< 9 >

< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を基材上に塗布する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

< 10 >

< 9 >に記載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。

【0009】

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。

【0010】

本明細書において、重量平均分子量(Mw)は、特段の断りがない限り、GPCによってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。このとき、GPC装置HLC-8220(東ソー(株)社製)を用い、カラムはG3000HXL+G2000HXLを用い、23で流量は1mL/minで、RIで検出することとする。溶離液としては、THF(テトラヒドロフラン)、クロロホルム、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、m-クレゾール/クロロホルム(湘南和光純薬(株)社製)から選定することができる。溶解するものであればTHFを用いることとする。

【0011】

本明細書において、ガラス転移温度(Tg)は、特段の断りがない限り、乾燥試料を用いて、示差走査熱量計「X-DSC7000」(商品名、SII・ナノテクノロジー(株)社製)を用いて下記の条件で測定する。測定は同一の試料で2回実施し、2回目の測定結果を採用する。

10

20

30

40

50

測定室内の雰囲気：窒素（50 mL / min）

昇温速度：5 / min

測定開始温度：-100

測定終了温度：200

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量：5 mg

Tgの算定：DSCチャートの上昇開始点と上昇終了点の間温度の小数点以下を四捨五入することでTgを算定する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の固体電解質組成物は、固体電解質含有シートの作製に用いることにより、固体電解質含有シートの結着性及び耐擦傷性を向上させることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、無機固体電解質等の固体粒子間の結着性及び耐擦傷性に優れる。また、本発明によれば、上記の物性の優れた固体電解質含有シートを有する全固体二次電池を提供することができる。さらに、本発明の固体電解質含有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、物性ないしは性能の優れた固体電解質含有シートおよび全固体二次電池を製造することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】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を模式化して示す縦断面図である。

20

【図2】図2は、ヤング率、破断伸びおよび降伏伸びを応力ひずみ曲線上で示した図である。

【図3】図3は、実施例で使用したポリマーの弾性率および破断伸びと測定結果を示したチャートである。

【図4】図4は、図3の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

<好ましい実施形態>

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、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、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、負極に蓄積されたりチウムイオン（ $Li^+$ ）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。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の成形材料として好ましく用いることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層として好適である。

30

本明細書において、正極活物質層（以下、正極層とも称す。）と負極活物質層（以下、負極層とも称す。）をあわせて電極層または活物質層と称することがある。

40

【0015】

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、10～1,000  $\mu m$ が好ましく、20  $\mu m$ 以上500  $\mu m$ 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、50  $\mu m$ 以上500  $\mu m$ 未満であることがさらに好ましい。

【0016】

<固体電解質組成物>

50

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族又は第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(A)と、バインダー(B)とを含有し、このバインダー(B)は下記条件(1)または(2)を満たすポリマーを含む。

(条件1)ヤング率0.003GPa以上0.2GPa未満、破断伸び300~700%

(条件2)ヤング率0.2~2GPa、破断伸び10~1000%

【0017】

以下、周期律表第1族又は第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(A)を、単に無機固体電解質(A)と称することもある。また、固体電解質組成物に含有される成分、または、含有されてもよい成分を、符号を付さずに記載することもある。例えば、バインダー(B)を、単にバインダーと称することもある。

10

【0018】

(無機固体電解質(A))

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。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質(ポリエチレンオキシド(PEO)などに代表される高分子電解質、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(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、通常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、電解液若しくは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<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiFSI、LiCl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。

20

【0019】

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。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができるため、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

30

【0020】

(i)硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子(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。

例えば下記式(I)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。

40



式中、L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は、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a<sub>1</sub>~e<sub>1</sub>は各元素の組成比を示し、a<sub>1</sub>:b<sub>1</sub>:c<sub>1</sub>:d<sub>1</sub>:e<sub>1</sub>は1~12:0~5:1:2~12:0~10を満たす。a<sub>1</sub>はさらに、1~9が好ましく、1.5~7.5がより好ましい。b<sub>1</sub>は0~3が好ましい。d<sub>1</sub>はさらに、2.5~10が好ましく、3.0~8.5がより好ましい。e<sub>1</sub>はさらに、0~5が好ましく、0~3がより好ましい。

50

【0021】

各元素の組成比は、下記のように、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。

【0022】

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、例えば硫化リチウム（ $Li_2S$ ）、硫化リン（例えば五硫化二磷（ $P_2S_5$ ））、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム（例えばLiI、LiBr、LiCl）及び上記Mであらわされる元素の硫化物（例えば $SiS_2$ 、 $SnS$ 、 $GeS_2$ ）の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

10

【0023】

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60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22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 $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} S/cm$ 以上とすることができる。上限は特に制限されないが、 $1 \times 10^{-1} S/cm$ 以下であることが実際的である。

20

【0024】

具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。たとえば $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl$ 、 $Li_2S-LiI-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiBr-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SnS$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_2S-GeS_2-ZnS$ 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。このような原料組成物を用いて硫化物系無機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、溶液法および溶融急冷法を挙げられる。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。

30

【0025】

(ii) 酸化物系無機固体電解質

40

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子（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化合物が好ましい。

【0026】

具体的な化合物例としては、例えば $Li_x a La_y a TiO_3$ （ $x a = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y a = 0.3 \sim 0.7$ ）（LLT）、 $Li_x b La_y b Zr_z b M^{b b} m_b O_{n_b}$ （ $M^{b b}$ はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及びSnの少なくとも1種以上の元素であり $x b$ は5  $x b$  10を満たし、 $y b$ は1  $y b$  4を満たし、 $z b$ は1  $z b$  4を満たし、 $m b$ は0  $m b$  2を満たし、 $n b$ は5  $n b$  20を満たす。）、 $Li_x c B_y c M^{c c} z_c O_{n_c}$ （ $M^{c c}$ はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In及びSnの少なくとも1種以上の元素であり $x c$ は0  $x c$  5を満たし、 $y c$ は

50

0  $y_c$  1を満たし、 $z_c$ は0  $z_c$  1を満たし、 $n_c$ は0  $n_c$  6を満たす。)  $L i_{x_d} (A l, G a)_{y_d} (T i, G e)_{z_d} S i_{a_d} P_{m_d} O_{n_d}$  (ただし、 $1 < x_d < 3$ 、 $0 < y_d < 1$ 、 $0 < z_d < 2$ 、 $0 < a_d < 1$ 、 $1 < m_d < 7$ 、 $3 < n_d < 13$ )、 $L i_{(3-2x_e)} M^{e_e} x_e D^{e_e} O$  ( $x_e$ は0以上0.1以下の数を表し、 $M^{e_e}$ は2価の金属原子を表す。 $D^{e_e}$ 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。)、 $L i_{x_f} S i_{y_f} O_{z_f}$  ( $1 < x_f < 5$ 、 $0 < y_f < 3$ 、 $1 < z_f < 10$ )、 $L i_{x_g} S y_g O_{z_g}$  ( $1 < x_g < 3$ 、 $0 < y_g < 2$ 、 $1 < z_g < 10$ )、 $L i_3 B O_3 - L i_2 S O_4$ 、 $L i_2 O - B_2 O_3 - P_2 O_5$ 、 $L i_2 O - S i O_2$ 、 $L i_6 B a L a_2 T a_2 O_{12}$ 、 $L i_3 P O_{(4-3/2w)} N_w$  ( $w$ は $w < 1$ )、L I S I C O N (L i t h i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する  $L i_{3.5} Z n_{0.25} G e O_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する  $L a_{0.55} L i_{0.35} T i O_3$ 、N A S I C O N (N a t r i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する  $L i T i_2 P_3 O_{12}$ 、 $L i_{1+x_h+y_h} (A l, G a)_{x_h} (T i, G e)_{2-x_h} S i_{y_h} P_{3-y_h} O_{12}$  (ただし、 $0 < x_h < 1$ 、 $0 < y_h < 1$ )、ガーネット型結晶構造を有する  $L i_7 L a_3 Z r_2 O_{12}$  (L L Z) 等が挙げられる。またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム ( $L i_3 P O_4$ )、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD<sup>1</sup> (D<sup>1</sup>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<sup>1</sup>ON (A<sup>1</sup>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。

10

20

## 【0027】

無機固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されないが、0.01  $\mu$ m以上であることが好ましく、0.1  $\mu$ m以上であることがより好ましい。上限としては、100  $\mu$ m以下であることが好ましく、50  $\mu$ m以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、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%の分散液を希釈調整する。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。

30

## 【0028】

無機固体電解質の固体電解質組成物中の固形成分における含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20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。

40

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用いてもよい。

なお、本明細書において固形分(固形成分)とは、窒素雰囲気下170℃で6時間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いう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

## 【0029】

(バインダー(B))

本発明の固体電解質組成物は、バインダー(B)を含有する。

本発明に用いられるバインダー(B)は、有機高分子であり、下記条件1または2を満たすポリマーまたは樹脂を含有する。以下、下記条件1または2を満たすポリマーおよび

50

樹脂をポリマー（B1）と称することもある。

（条件1）ヤング率0.003 GPa以上（好ましくは0.01 GPa以上）0.2 GPa未満、破断伸び300～700%（好ましくは500～700%）

（条件2）ヤング率0.2～2 GPa、破断伸び10～1000%

なお、バインダー（B）の全質量に占めるポリマー（B1）の含有量は、80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。上限に特に制限はないが、100質量%以下が好ましい。

ポリマー（B1）のヤング率と破断伸びが上記条件1または2に示す特定の数値範囲にあることで、外部応力に対するポリマーの変形あるいは破断が抑制されるため、このポリマー（B1）を含有する固体電解質組成物を用いて作製される固体電解質含有シートは、結着性だけでなく、耐擦傷性に優れる。その結果、全固体二次電池の製造効率を向上させることができる。

#### 【0030】

上記ポリマー（B1）は、外部応力に対するポリマーの変形および破断がさらに抑制されるため、下記条件3を満たすことが好ましい。

（条件3）ヤング率0.2～2 GPa（好ましくは0.3～1 GPa）、破断伸び300～700%（好ましくは500～700%）

#### 【0031】

本発明の説明において、ヤング率とは、引っ張り弾性率を意味し、材料の引張試験により得られた応力ひずみ線図における弾性域（の線形部）の傾きを用いて算出できる。ヤング率は、JIS K7161「プラスチック-引張特性の試験方法」に記載の試験片をバインダー溶液から作製し、本規格に記載の引張弾性率および引っ張り破壊ひずみあるいは引っ張り破壊呼びひずみを測定することにより求められる（図2参照）。

なお、本明細書において、ヤング率を弾性率と称することもある。

#### 【0032】

本発明の説明において、破断伸びとは、材料の引張試験により得られた応力ひずみ線図における試験片破断後の永久伸びで定義される。破断伸びは、JIS K7161「プラスチック-引張特性の試験方法」に記載の試験片をバインダー溶液から作製し、本規格に記載の引張弾性率および引っ張り破壊ひずみあるいは引っ張り破壊呼びひずみを測定することにより求められる（図2参照）。

#### 【0033】

上記ポリマー（B1）の降伏伸びは特に制限されないが、0.5%以上が好ましく、5%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましい。上限は、100%以下が好ましく、50%以下がより好ましく、40%以下がさらに好ましい。

なお、例えば、「降伏伸びが0.5%以上」とは、引張前の試験片の長さを100%として、100.5%以上の長さになったときに降伏点が現れることを意味する。

#### 【0034】

本発明の説明において、降伏伸びとは、材料の引張試験により得られた応力ひずみ線図における降伏点までの伸びで定義される。JIS K7161「プラスチック-引張特性の試験方法」に記載の試験片をバインダー溶液から作製し、測定開始から降伏点までの伸び（%）を測定することで求められる。なお、引張試験で得られた応力-歪み曲線における降伏点の読み取り方を次に示す。応力-歪み曲線が通常の降伏点を有する場合は、上降伏点までの歪みを降伏伸びとする（図2（a））。降伏点が明確に読み取れない場合には次のように降伏点を定める。（1）応力-歪み曲線を一階微分して得られる値が最大となる点及び最小となる点をそれぞれ求める。（2）これら2点における接線の交点を降伏点とする（図2（b））。

#### 【0035】

上記ポリマー（B1）は、条件1または2を満たす限り、特に制限されず、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれでもよい。

#### 【0036】

10

20

30

40

50

熱可塑性樹脂の例としては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリルとブタジエンとスチレンとの共重合体（ABS）、アクリロニトリルとスチレンとの共重合体（AS）、ポリメチルメタクリル（PMMA）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、超高分子量ポリエチレン（U-PE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリアリレート（PAR）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリイミド（PI）、液晶ポリマー（LCP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレングム（CR）、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）、水素添加アクリロニトリル・ブタジエンゴム（HNBR）、水素添加スチレンブタジエンゴム（HSBR）、エチレン-プロピレングムが挙げられる。本発明の説明において、共重合体（コポリマー）は、統計コポリマーおよび周期コポリマーのいずれでもよく、ブロックコポリマーが好ましい。

10

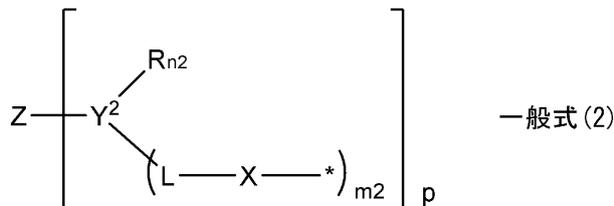
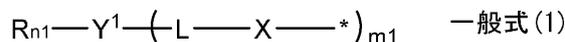
## 【0037】

バインダー（B）は、共有結合からなる架橋構造を有してもよい。架橋構造とは、下記一般式（1）または（2）で表される。

20

## 【0038】

## 【化1】



30

## 【0039】

式中、 $n_1$  及び  $n_2$  は 0 ~ 4 の整数を示す。 $m_1$  は 2 ~ 4 の整数を示す。 $m_2$  は 1 ~ 4 の整数を示す。 $p$  は 2 ~ 4 の整数を示す。 $R$  は 1 価の置換基を示す。 $Y^1$  は  $n_1 + m_1$  価の有機基を示す。 $L$  は、単結合または 2 価の連結基を示す。 $X$  は酸素原子、窒素原子、硫黄原子もしくはカルボニル基またはこれらの少なくとも 1 種を含む 2 価の官能基を示す。 $Z$  は  $p$  価の連結基を示す。 $Y^2$  は  $n_2 + m_2 + 1$  価の有機基を示す。 $*$  は結合部位を示す。

## 【0040】

$R$  で示される 1 価の置換基としては、アルキル基又はアリアル基が挙げられる。アルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、具体例として、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル及びブチルが挙げられる。アリアル基の炭素数は 6 ~ 10 が好ましく、上記アルキル基で置換されていてもよい。アリアル基の具体例として、フェニル基、トリル基、メシチル基が挙げられる。

40

## 【0041】

$Y^1$  は、 $n_1 + m_1$  価の有機基、すなわち、2 ~ 8 価の有機基を示し、2 ~ 6 価の有機基が好ましく、2 ~ 4 価の有機基がより好ましい。

2 価の有機基としては、例えば、アルキレン基及びアリーレン基が挙げられる。アルキル基の炭素数は 1 ~ 20 が好ましく、炭素数 1 ~ 10 がより好ましく、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン及びオクチレ

50

ン基が挙げられる。アリーレン基の炭素数は6～20が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、例えば、フェニレン及びナフタレンジイルが挙げられる。また、2価の有機基は、酸素原子(-O-)であってもよい。

【0042】

3価の有機基としては、例えば、アルカントリイル基及びアレーントリイル基が挙げられる。アルカントリイル基の炭素数は1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、例えば、メタントリイル、エタントリイル、プロパントリイル及びブタントリイルが挙げられる。アレーントリイル基の炭素数は6～20が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、例えば、ベンゼントリイル及びナフタレントリイルが挙げられる。また、3価の有機基は、窒素原子であってもよい。

10

【0043】

4価の有機基としては、例えば、アルカンテトライル基及びアレーンテトライル基が挙げられる。アルカンテトライル基の炭素数は1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、例えば、メタンテトライル、エタンテトライル、プロパンテトライル及びブタンテトライルが挙げられる。アレーンテトライル基の炭素数は6～20が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、例えば、ベンゼンテトライル及びナフタレンテトライルが挙げられる。

【0044】

5価の有機基としては、例えば、アルカンペンタイル基及びアレーンペンタイル基が挙げられる。アルカンペンタイル基の炭素数は2～20が好ましく、炭素数2～10がより好ましく、例えば、エタンペンタイル、プロパンペンタイル及びブタンペンタイルが挙げられる。アレーンペンタイル基の炭素数は6～20が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、例えば、ベンゼンペンタイル及びナフタレンペンタイルが挙げられる。

20

【0045】

6価の有機基としては、例えば、アルカンヘキサイル基及びアレーンヘキサイル基が挙げられる。アルカンヘキサイル基の炭素数は2～20が好ましく、炭素数2～10がより好ましく、例えば、エタンヘキサイル、プロパンヘキサイル及びブタンヘキサイルが挙げられる。アレーンヘキサイル基の炭素数は6～20が好ましく、炭素数6～14がより好ましく、例えば、ベンゼンヘキサイル及びナフタレンヘキサイルが挙げられる。

【0046】

7価の有機基としては、例えば、アルカンヘプタイル基及びアレーンヘプタイル基が挙げられる。アルカンヘプタイル基の炭素数は3～20が好ましく、炭素数3～10がより好ましく、例えば、プロパンヘプタイル及びブタンヘプタイルが挙げられる。アレーンヘプタイル基の炭素数は10～20が好ましく、炭素数10～14がより好ましく、例えば、ナフタレンヘプタイルが挙げられる。

30

【0047】

8価の有機基としては、例えば、アルカンオクタイル基及びアレーンオクタイル基が挙げられる。アルカンオクタイル基の炭素数は3～20が好ましく、炭素数3～10がより好ましく、例えば、プロパンオクタイル及びブタンオクタイルが挙げられる。アレーンオクタイル基の炭素数は10～20が好ましく、炭素数10～14がより好ましく、例えば、ナフタレンオクタイルが挙げられる。

40

【0048】

Lで示される2価の連結基としては、上記Y<sup>1</sup>で示される2価の有機基を採用することができる。また、Lで示される2価の連結基は、下記ポリマー群(A)に属するポリマーから構成原子(例えば、水素原子)を2個除いた基であることも好ましい。具体的例としては、ポリエステルから水素原子2個を除いた2価の基、および、ポリエチレングリコールから水素原子2個を除いた2価の基が挙げられる。

【0049】

<ポリマー群(A)>

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、

50

ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサン

【0050】

Xで示されるカルボニル基を含む官能基としては、エステル基、チオエステル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基を有することが好ましい。

【0051】

Zで示されるp個の連結基、すなわち、2～4個の連結基としては、上記Y<sup>1</sup>で示される2～4個の有機基を採用することができる。

【0052】

Y<sup>2</sup>は、n<sup>2</sup> + m<sup>2</sup> + 1個の有機基、すなわち、3～9個の有機基を示し、3～6個が好ましく、3～4個がより好ましい。

Y<sup>2</sup>で示される3～8個の連結基としては、上記Y<sup>1</sup>で示される3～8個の有機基を採用することができる。

Y<sup>2</sup>で示される9個の連結基としては、例えば、アルカンノニール基及びアレーンノニール基が挙げられる。アルカンノニール基の炭素数は4～20が好ましく、炭素数4～10がより好ましく、例えば、ブタンノニールが挙げられる。アレーンノニール基の炭素数は14～20が好ましく、炭素数10～14がより好ましく、例えば、ピレンノニールが挙げられる。

【0053】

バインダー(B)の架橋構造は、3官能型変性イソシアナート構造を有してもよい。3官能型変性イソシアナート構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、ブロック型を用いることも好ましい。具体的には、上記Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>が3官能型変性イソシアナート構造を有することが好ましい。

【0054】

バインダー(B)の架橋構造は、バインダー(B)の主鎖に3つ以上のエーテル基を介して結合した有機高分子を含んでもよい。具体的には、ポリビニルアルコール、修飾ポリロタキサン-グラフト-ポリカプロラクトンが好ましく用いられる。

【0055】

本明細書において、「主鎖」とは、ポリマーにおける全ての分子鎖のうち、主鎖以外のすべての分子鎖(長分子鎖及び/又は短分子鎖)が、主鎖に対するペンダントとみなし得る線状分子鎖を意味する。典型的には、ポリマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖である。ただし、ポリマー末端が有する官能基は主鎖に含まず、末端官能基として別に規定する。

【0056】

本発明に用いられるポリマー(B1)は、ラジカル重合反応、カチオン重合反応又はアニオン重合反応により架橋構造を形成することが可能な官能基(以下、架橋性官能基とも称す。)を有することが好ましい。上記架橋性官能基同士が反応して結合を形成することにより、本発明に用いられるポリマー(B1)は、ポリマー粒子内またはポリマー粒子間で架橋された構造を生じ、強度を向上することができる。なお、上記架橋性官能基により形成され得る架橋構造は、上記一般式(1)または(2)で表される、バインダー(B)が有する架橋構造とは異なる。

【0057】

上記架橋性官能基としては、炭素-炭素不飽和結合を有する基及び/又は環状エーテル基が好ましく、下記官能基群(I)に属する官能基を有することがさらに好ましい。

<官能基群(I)>

炭素-炭素不飽和結合を有する基、エポキシ基およびオキセタニル基。

【0058】

炭素-炭素不飽和結合を有する基は、ラジカル重合反応により架橋構造を形成することが可能であり、具体的には、アルケニル基(炭素数は2～12が好ましく、2～8がより好ましい。)、アルキニル基(炭素数は2～12が好ましく、2～8がより好ましい。)、アクリロイル基及びメタクリロイル基が好ましく挙げられ、ビニル基、エチニル基、ア

10

20

30

40

50

クリロイル基、メタクリロイル基及び2-トリフルオロメチルプロペノイル基がより好ましく挙げられる。環状エーテル基は、カチオン重合反応により架橋構造を形成することが可能であり、具体的には、エポキシ基およびオキセタン基が好ましく挙げられる。

【0059】

上記ラジカル重合反応、カチオン重合反応又はアニオン重合反応に用いる架橋性官能基同士の反応は、本発明の固体電解質組成物中に、各架橋性官能基に対応する重合開始剤（ラジカル、カチオン又はアニオン重合開始剤）を含有させておき、これらの重合開始剤により反応させてもよく、また、電池駆動時の酸化還元反応により反応させてもよい。なお、ラジカル重合開始剤は、熱によって開裂して開始ラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤、及び、光、電子線又は放射線で開始ラジカルを生成する光ラジカル重合開始剤のいずれでもよい。

10

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい重合開始剤としては、常用される重合開始剤を特に制限することなく用いることができる。

【0060】

架橋構造の導入量は特に制限されるものではないが、ポリマー（B1）の全質量に対して下限としては5質量%以上が好ましく、上限としては50質量%以下であることが好ましい。

【0061】

本発明に用いられるポリマー（B1）は、固体粒子表面への濡れ性及び/又は吸着性を高めるための官能基を有することが好ましい。官能基としては、固体粒子表面において水素結合等の相互作用を示す官能基及び固体粒子表面の基と化学結合を形成し得る官能基が挙げられ、具体的には、下記官能基群（II）に属する官能基を少なくとも1つ有することが好ましい。

20

【0062】

<官能基群（II）>

カルボキシ基、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ $-PO_4H_2$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、ヒドロキシ基、スルファニル基、イソシアナト基および3環以上の縮環構造を有する基。

【0063】

なお、スルホン酸基及びリン酸基は、その塩でもよく、例えば、ナトリウム塩及びカルシウム塩が挙げられる。

30

3環以上の縮環構造を有する基は、コレステロール環構造を有する基、または3環以上の芳香族環が縮環した構造を有する基が好ましく、コレステロール残基またはビレニル基がより好ましい。

【0064】

本発明に用いられるポリマー（B1）中における官能基群（II）に属する官能基の含有量は、特に制限されるものではないが、本発明に用いられるポリマー（B1）を構成する全繰返し単位中、上記官能基群（II）に属する官能基を有する繰返し単位の割合は、1~50mol%が好ましく、5~20mol%がより好ましい。

【0065】

ポリマー（B1）の重量平均分子量は、5,000以上5,000,000未満が好ましく、5,000以上500,000未満がより好ましく、5,000以上100,000未満がさらに好ましい。

40

ポリマー（B1）のガラス転移温度は、上限は80以下が好ましく、50以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。下限は特に限定されないが、一般的には-80以上である。

【0066】

本発明に用いられるポリマー（B1）において、上記条件1または2を充足するため、次の特徴を有することが好ましい。

ポリマー（B1）の弾性率を向上させるために、ポリマー（B1）は後述の構造を有す

50

ることが好ましい。ポリマー（B1）はハードセグメントおよびソフトセグメントを示すポリマー部位を有することが好ましい。ハードセグメント同士およびソフトセグメント同士が集合したミクロ相分離構造を形成するためである。

ここで、ハードセグメントとは、芳香族基若しくは複素芳香族基、若しくは脂肪族脂環式基といった剛直な基、又は、分子間水素結合若しくは - 相互作用による分子間パッキングを可能にする結合部（ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合若しくはイミド結合等）を有するセグメントの事である。

また、ポリマー（B1）は水素結合形成官能基を有することが好ましい。ポリマー（B1）が分子内あるいは分子間水素結合を形成することにより、ポリマー（B1）の凝集性が増大するためである。水素結合形成官能基とは、カルボニル基、イミノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基などが挙げられる。

ポリマー（B1）はベンゼン環を有することができる。ポリマー（B1）に含まれる芳香環同士が分子間あるいは分子内で相互作用により積み重なった構造を示すことで、ポリマー（B1）の凝集性が向上するためである。複数のベンゼン環が縮環した構造でもよく、例えばナフタレン骨格、アントラセン骨格、クリセン骨格、ピレン骨格が挙げられる。

ポリマー（B1）は架橋構造を有することが好ましい。高分子が架橋形成により分子間で3次元的に連結され、凝集力が増大するためである。

ポリマー（B1）の破断伸びを向上させるには、柔軟性の高い繰り返し構造であるソフトセグメントを有することが好ましい。外部応力が加えられた際に、バインダー鎖が伸長することにより、破断を抑制するためである。ソフトセグメントの例としては、ポリイソブレン構造、ポリブタジエン構造、ポリアルキレングリコール構造、ポリシロキシ構造などを挙げることができる。また、ポリマー（B1）がハードセグメントおよびソフトセグメントを有する場合、ポリマー全質量のうちのソフトセグメントの占める割合を増加させることにより、破断伸びを向上させることができる。

#### 【0067】

また、ポリマー（B1）は、降伏伸びを10%以上とするため、以下の特徴を有することが好ましい。

ポリマー（B1）はハードセグメントおよびソフトセグメントを示すポリマー部位を有することが好ましい。ハードセグメント同士およびソフトセグメント同士が集合したミクロ相分離構造を形成するためである。また、ソフトセグメント間の凝集性を向上させるため、ソフトセグメント部位にカーボネート構造を有することが好ましい。

#### 【0068】

本発明に用いられるポリマー（B1）の形状は特に限定されず、固体電解質組成物、固体電解質含有シートまたは全固体二次電池中において粒子状であっても不定形状であってもよい。

本発明において、ポリマー（B1）が分散媒に対して不溶の粒子であることが、固体電解質組成物の分散安定性の観点、及び、高いイオン伝導性を有する全固体二次電池を得られる観点から好ましい。ここで、「ポリマー（B1）が分散媒に対して不溶の粒子である」とは、30の分散媒に添加し、24時間静置しても、平均粒子径が5%以上低下しないことを意味し、3%以上低下しないことが好ましく、1%以上低下しないことがより好ましい。

また、固体電解質組成物中におけるポリマー（B1）は、無機固体電解質等の粒子間イオン伝導性の低下抑制のため、粒子状であることが好ましく、平均粒子径は、10nm~1000nmが好ましく、100nm~500nmがより好ましい。

本発明に用いられるポリマー（B1）粒子の平均粒子径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件により測定することができる。

ポリマー（B1）粒子を任意の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる分散媒。例えば、オクタン）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、HORI

10

20

30

40

50

B A 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、得られた体積平均粒子径を平均粒子径とする。その他の詳細な条件等は必要により J I S Z 8 8 2 8 : 2 0 1 3 「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 つの試料を作製して測定し、その平均値を採用する。

なお、作製された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について上記ポリマー ( B 1 ) 粒子の平均粒子径の測定方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたポリマー ( B 1 ) 粒子以外の粒子の平均粒子径の測定値を排除することにより行うことができる。

【 0 0 6 9 】

バインダー ( B ) がポリマー ( B 1 ) 以外のポリマー及び/または樹脂、すなわち、条件 1 または 2 を満たさないポリマー及び/または樹脂を含む場合、このようなポリマーとして全固体二次電池のバインダーとして通常用いられるポリマー及び樹脂が挙げられる。

以下、バインダー ( B ) に含まれてもよいポリマー ( B 1 ) 以外のポリマー及び樹脂について記載する。ポリマー ( B 1 ) 以外のポリマー及び樹脂をポリマー ( b ) と称する。

【 0 0 7 0 】

含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、ポリビニレンジフルオリド ( P V d F )、ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 ( P V d F - H F P ) が挙げられる。

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム ( S B R )、水素添加スチレンブタジエンゴム ( H S B R )、ブチレンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレンが挙げられる。

アクリル樹脂としては、各種の (メタ)アクリルモノマー類、(メタ)アクリルアミドモノマー類、およびこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体 (好ましくは、アクリル酸とアクリル酸メチルとの共重合体) が挙げられる。

また、そのほかのビニル系モノマーとの共重合体 (コポリマー) も好適に用いられる。例えば、(メタ)アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、(メタ)アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられる。本願明細書において、コポリマーは、統計コポリマーおよび周期コポリマーのいずれでもよく、ブロックコポリマーが好ましい。

その他の樹脂としては例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース誘導体樹脂等が挙げられる。

これらは 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 7 1 】

上記ポリマー ( b ) の形状及び粒子の平均粒子径は、本発明に用いられるポリマー ( B ) の形態を好ましく適用することができる。

ただし、上記バインダーの平均粒子径は、通常 10 nm ~ 30 μm が好ましく、10 ~ 1000 nm のナノ粒子がより好ましい。

上記ポリマー ( b ) の水分濃度は、本発明に用いられるポリマー ( B ) と同義である。

【 0 0 7 2 】

上記ポリマー ( b ) の重量平均分子量 ( M w ) は 10,000 以上が好ましく、20,000 以上がより好ましく、30,000 以上がさらに好ましい。上限としては、1,000,000 以下が好ましく、200,000 以下がより好ましく、100,000 以下がさらに好ましい。

【 0 0 7 3 】

なお、上記バインダー ( B ) 及びポリマー ( b ) は市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

【 0 0 7 4 】

また、本発明に用いられるバインダー ( B ) は、固体の状態で使用しても良いし、ポリ

10

20

30

40

50

マー粒子分散液またはポリマー溶液の状態でもよい。

【0075】

本発明に用いられるバインダー（B）の固体電解質組成物中での含有量は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

本発明では、バインダー（B）の質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比 $[(無機固体電解質の質量 + 活物質の質量) / バインダー(B)の質量]$ は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率はさらに500～2がより好ましく、100～10がさらに好ましい。

10

【0076】

（活物質（C））

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有してもよい。

活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物、又は、負極活物質である金属酸化物が好ましい。

本発明において、活物質（正極活物質、負極活物質）を含有する固体電解質組成物を、電極用組成物（正極用組成物、負極用組成物）とすることがある。

20

【0077】

- 正極活物質 -

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物や、有機物、硫黄などのLiと複合化できる元素や硫黄と金属の複合物などでもよい。

中でも、正極活物質としては、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およびVから選択される1種以上の元素）を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素 $M^b$ （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またはBなどの元素）を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素 $M^a$ の量（100mol%）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。

30

遷移金属酸化物の具体例としては、（MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、（MB）スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、（MC）リチウム含有遷移金属リン酸化合物、（MD）リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物および（ME）リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

【0078】

（MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiCoO_2$ （コバルト酸リチウム〔LCO〕）、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ （ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム〔NCA〕）、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ （ニッケルマンガンコバルト酸リチウム〔NMC〕）および $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ （マンガンニッケル酸リチウム）が挙げられる。

40

（MB）スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiMn_2O_4$ （LMO）、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$  および  $Li_2NiMn_3O_8$  が挙げられる。

（MC）リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 $LiFePO_4$  および  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  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ならびに  $Li_3V_2(PO_4)_3$ （リン酸バ

50

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。

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

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

本発明では、(MA)層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCO}$ 、 $\text{LiMO}$ 、 $\text{NCA}$ 又は $\text{NMC}$ がより好ましい。

#### 【0079】

正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は特に限定されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉碎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。正極活物質粒子の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)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)を用いて測定することができる。

10

#### 【0080】

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。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積( $\text{cm}^2$ )当たりの正極活物質の質量( $\text{mg}$ )(目付量)は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

20

#### 【0081】

正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、 $10 \sim 95$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 90$ 質量%がより好ましく、 $50 \sim 85$ 質量%がさらに好ましく、 $55 \sim 80$ 質量%が特に好ましい。

#### 【0082】

- 負極活物質 -

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫等の金属酸化物、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体およびリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ および $\text{In}$ 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、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、リチウムを吸蔵および放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、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。

30

#### 【0083】

負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック(AB)等のカーボンブラック、黒鉛(天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等)、及びPAN(ポリアクリロニトリル)系の樹脂やフルフル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(ポリビニルアルコール)系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維および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、グラファイトウイスカーならびに平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

40

#### 【0084】

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、 $\text{CuK}$ 線を用いたX線回折法で、 $2\theta$ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ 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

50

、結晶性の回折線を有してもよい。

【0085】

上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族~15(V B)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、SbおよびBiの1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、ならびに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、 $Ga_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $GeO$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_2O_4$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_8$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_8$ 、 $Si_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 、 $SnSiO_3$ 、 $GeS$ 、 $SnS$ 、 $SnS_2$ 、 $PbS$ 、 $PbS_2$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2S_5$  および  $SnSiS_3$  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。

10

【0086】

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  $Li_4Ti_5O_{12}$  (チタン酸リチウム [LTO]) 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。

【0087】

本発明においては、Si系の負極を適用することもまた好ましい。一般的にSi負極は、炭素負極(黒鉛およびアセチレンブラックなど)に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

20

【0088】

負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、 $0.1 \sim 60 \mu m$  が好ましい。所定の粒子径にするには、通常の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、遊星ボールミルおよび巡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。所望の粒子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。分級は乾式および湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

30

【0089】

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。

【0090】

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用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積( $cm^2$ )当たりの負極活物質の質量(mg)(目付量)は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

40

【0091】

負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10~80質量%であることが好ましく、20~80質量%がより好ましい。

【0092】

正極活物質および負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、SiまたはLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_2$

50

Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、LiBO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。

また、正極活物質または負極活物質を含む電極表面は硫黄またはリンで表面処理されていてもよい。

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

【0093】

（分散媒（D））

本発明の固体電解質組成物は、固形成分を分散させるため分散媒を含有することが好ましい。分散媒の具体例としては下記のもの挙げられる。

【0094】

アルコール化合物溶媒としては、例えば、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-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-ヘキサジオール、1,3-ブタンジオール及び1,4-ブタンジオールが挙げられる。

【0095】

エーテル化合物溶媒としては、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メチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等）、テトラヒドロフラン、ジオキサン（1,2-、1,3-及び1,4-の各異性体を含む）が挙げられる。

【0096】

アミド化合物溶媒としては、例えば、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、 $\gamma$ -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及びヘキサメチルホスホリックトリアミドが挙げられる。

【0097】

アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン及びトリブチルアミンが挙げられる。

【0098】

ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、が挙げられる。

【0099】

エステル系化合物溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、酪酸ペンチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸ブチル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸ブチル等が挙げられる。

【0100】

芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンが挙げられる。

【0101】

脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシ

10

20

30

40

50

クロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタン及びシクロオクタンが挙げられる。

【0102】

ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル及びブチロニトリルが挙げられる。

【0103】

分散媒は常圧（1気圧）での沸点が50以上であることが好ましく、70以上であることがより好ましい。上限は250以下であることが好ましく、220以下であることがさらに好ましい。上記分散媒は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0104】

本発明に用いられる分散媒（D）は、エーテル化合物溶媒または炭化水素溶媒（芳香族化合物溶媒もしくは脂肪族化合物溶媒）が好ましく、本発明の固体電解質組成物が粒子状のバインダー（B）を含有し得る点から、炭化水素溶媒がより好ましい。

分散媒中（D）の炭化水素溶媒の含有量は、本発明の固体電解質組成物が粒子状のバインダーを含有し得る点から、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上限値は特に制限されないが100質量%であることが好ましい。

なかでも、芳香族化合物溶媒としてはトルエンまたはキシレンが好ましく、脂肪族化合物溶媒としてはヘプタン、オクタン、シクロヘキサンまたはシクロオクタンが好ましい。

【0105】

なお、本発明に用いられるバインダー（B）が架橋性官能基及び/又は固体粒子と結合し得る官能基群（II）から選択される官能基を有する場合、バインダー（B）は、架橋構造を形成している態様及び/又は固体粒子との間に結合を形成している態様を含むものとする。

【0106】

なお、本発明の固体電解質組成物中の分散媒の含有量は特に制限されないが、20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましく、40～60質量%が特に好ましい。

【0107】

（導電助剤（E））

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有してもよい。導電助剤としては、特に制限はなく、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。

本発明において、負極活物質と導電助剤とを併用する場合、電池を充放電した際にLiの挿入と放出が起きず、負極活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に負極活物質層中において負極活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく負極活物質に分類する。電池を充放電した際に負極活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、負極活物質との組み合わせにおいて決定される。

導電助剤の含有量は、固体電解質組成物中の固形分100質量%に対して、0～5質量%が好ましく、0.5～3質量%がより好ましい。

【0108】

（分散剤（F））

本発明の固体電解質組成物は分散剤を含有してもよい。分散剤を添加することで電極活

10

20

30

40

50

物質及び無機固体電解質のいずれかの含有量が多い場合や、電極活物質及び/または無機固体電解質の平均粒子径が細かく表面積が増大する場合においてもその凝集を抑制し、成分間距離が均一な活物質層及び固体電解質層を形成することができる。分散剤としては、全固体二次電池に通常使用されるものを適宜選定して用いることができる。一般的には粒子吸着と立体反発および/または静電反発を意図した化合物が好適に使用される。

#### 【0109】

(リチウム塩(G))

本発明の固体電解質組成物は、リチウム塩を含有してもよい。

リチウム塩としては、特に制限はなく、例えば、特開2015-088486号公報の段落0082~0085記載のリチウム塩が好ましい。

リチウム塩の含有量は、硫化物系無機固体電解質100質量部に対して0質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

#### 【0110】

(固体電解質組成物の調製)

本発明の固体電解質組成物の調製法の一例としては、無機固体電解質(A)とバインダー(B)とを分散媒(D)の存在下で分散して、スラリー化する方法を挙げることができる。

スラリー化は、各種の混合機を用いて無機固体電解質と分散媒とを混合することにより行うことができる。混合装置としては、特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサ、ブレードミキサ、ロールミル、ニーダーおよびディスクミルが挙げられる。混合条件は特に制限されないが、例えば、ボールミルを用いた場合、150~700rpm(rotation per minute)で1時間~24時間混合することが好ましい。

活物質、分散剤等の成分を含有する固体電解質組成物を調製する場合には、上記の無機固体電解質(A)の分散工程と同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。なお、バインダー(B)は、上記の無機固体電解質(A)の分散工程と、別途添加及び混合してもよい。また、本発明の固体電解質組成物にバインダー(B)を添加及び/または混合する際の形態は、バインダー(B)そのものであっても、バインダー(B)の溶液であっても、バインダー(B)の分散液であってもよい。なかでも、無機固体電解質の分解を抑制し、かつ、活物質と無機固体電解質の粒子表面に点在化してイオン伝導度を担保できる点からは、粒子状のバインダー(B)の分散液が好ましい。

#### 【0111】

[固体電解質含有シート]

本発明の固体電解質含有シートは、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無機固体電解質(A)と、バインダー(B)とを含有し、バインダー(B)が、下記条件(1)または(2)を満たすポリマーを含む。

(条件1)ヤング率0.003GPa以上0.2GPa未満、破断伸び300~700%

(条件2)ヤング率0.2~2GPa、破断伸び10~1000%

無機固体電解質(A)及びバインダー(B)は、上述の無機固体電解質(A)及びバインダー(B)を採用することができる。

#### 【0112】

本発明の固体電解質含有シートは、活物質(C)を含むことが好ましい。

活物質(C)は、上述の活物質(C)を採用することができる。

#### 【0113】

本発明の固体電解質含有シートは、上記条件1または2を満たすバインダー(B)を含有するため、固体粒子間の結着性に優れ、また、耐擦傷性に優れる。この理由は以下のように考えられる。すなわち、バインダー(B)は、ヤング率が高いため、外部応力に対する固体電解質含有シートの変形を抑制できる。また、破断伸びが大きいため、外部応力により固体電解質含有シートが引き延ばされる力に対して高い復元力を示し、固体電解質含

有シートの割れを抑制する。この結果、本発明の固体電解質含有シートは、耐擦傷性を示すと考えられる。

【0114】

また、本発明の固体電解質含有シートに含有されるポリマー(B)が粒子状であり、体積平均粒子径が10~1000nm以下である場合、本発明の固体電解質組成物から本発明の固体電解質含有シートを形成する過程において、分散媒の除去に伴いポリマー(B)は固体表面に濡れ広がると考えられる。この際、ポリマー(B)の平均粒子径は極めて小さい為、固体粒子表面を完全に覆うことなく濡れ広がると推定され、上記結着性の効果を示しつつ、イオン伝導度の障害を大きく低減することができる。この結果、本発明の固体電解質含有シートは高い結着性と高いイオン伝導度とを両立することが可能となり、本発明の固体電解質含有シートは、高い電池電圧と優れた耐擦傷性とを示すと考えられる。

10

【0115】

本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池に好適に用いることができ、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート(全固体二次電池用固体電解質シートまたは固体電解質シートともいう)、電極又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート(全固体二次電池用電極シート)等が挙げられる。また、本発明の固体電解質含有シートは、イオン分離膜やイオン交換膜に好適に用いることもできる。例えば、イオン交換膜電気透析装置のイオン交換膜として本発明の固体電解質含有シートを用いることができる。

【0116】

固体電解質含有シートは、固体電解質層又は活物質層(電極層)を有するシートであればよく、固体電解質層又は活物質層(電極層)が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層又は活物質層(電極層)から形成されているシートであってもよい。以降、基材上に固体電解質層又は活物質層(電極層)を有する態様のシートを例に、詳細に説明する。

20

この固体電解質含有シートは、基材と固体電解質層又は活物質層を有していれば、他の層を有してもよいが、活物質を含有するものは後述する全固体二次電池用電極シートに分類される。他の層としては、例えば、保護層、集電体、コート層(集電体、固体電解質層、活物質層)等が挙げられる。

全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、固体電解質層と保護層とを基材上に、この順で有するシートが挙げられる。

30

基材としては、固体電解質層を支持できるものであれば特に限定されず、後記集電体で説明した材料、有機材料および無機材料等のシート体(板状体)等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびセルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラスおよびセラミック等が挙げられる。

【0117】

固体電解質含有シートにおける、固体電解質層及び活物質層は、それぞれ、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、特段の断りをしない限り、固体電解質組成物の固形分におけるものと同じである。

40

固体電解質含有シートの固体電解質層の層厚は、上述の、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池において説明した固体電解質層の層厚と同じである。

【0118】

本発明の全固体二次電池用電極シート(単に「電極シート」ともいう。なお、正極用の電極シートを「正極シート」、負極用の電極シートを「負極シート」と称することもある。)は、全固体二次電池の活物質層を形成するためのシートであって、集電体としての金属箔上に活物質層を有する。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。

電極シートを構成する各層の層厚は、上述の、本発明の好ましい実施形態に係る全固体

50

二次電池において説明した各層の層厚と同じである。

【0119】

〔全固体二次電池〕

本発明の全固体二次電池は、正極と、この正極に対向する負極と、正極及び負極の間の固体電解質層とを有する。正極は、正極集電体上に正極活物質層を有する。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有する。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層は、本発明の固体電解質組成物を用いて形成される。また、負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層は、本発明の固体電解質含有シートである。

固体電解質組成物を用いて形成された活物質層および/または固体電解質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、特段の断りをしない限り、固体電解質組成物の固形分におけるものと基本的に同じである。本発明に用いられるポリマー(B)が架橋性官能基及び/又は固体粒子と結合し得る官能基群(II)から選択される官能基を有する場合、ポリマー(B)は、架橋構造を形成している態様及び/又は固体粒子との間に結合を形成している態様を含むものとする。

以下に、図1を参照して、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0120】

〔正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層〕

全固体二次電池10においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれかが本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている。

すなわち、固体電解質層3が本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、固体電解質層3は、無機固体電解質(A)とバインダー(B)とを含む。固体電解質層は、通常、正極活物質及び/又は負極活物質を含まない。

正極活物質層4及び/又は負極活物質層2が、活物質を含有する本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、正極活物質層4及び負極活物質層2は、それぞれ、正極活物質又は負極活物質を含み、さらに、無機固体電解質(A)とバインダー(B)とを含む。活物質層が無機固体電解質を含有するとイオン伝導度を向上させることができる。

正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2が含有する無機固体電解質(A)及びバインダー(B)は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

【0121】

〔集電体(金属箔)〕

正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケルおよびチタンなどの他に、アルミニウムまたは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(薄膜を形成したもの)が好ましく、その中でも、アルミニウムおよびアルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケルおよびチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金または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、アルミニウム、銅、銅合金およびステンレス鋼がより好ましい。

【0122】

集電体の形状は、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。

集電体の厚みは、特に限定されないが、1~500µm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。

【0123】

本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集

10

20

30

40

50

電体の各層の間又はその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在しないし配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

【0124】

[ 筐体 ]

上記の各層を配置して全固体二次電池の基本構造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。金属性のもを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金およびステンレス鋼製のものを用いることができる。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及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。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、一体化されることが好ましい。

10

【0125】

[ 固体電解質シートの製造 ]

本発明の固体電解質シートは、本発明の固体電解質組成物（好ましくは（D）分散媒を含有する。）を基材上（他の層を介していてもよい）に製膜（塗布乾燥）して、基材上に固体電解質層を形成することにより、得られる。

上記態様により、無機固体電解質（A）とバインダー（B）とを（含有する固体電解質層を）基材上に有する固体電解質シートを作製することができる。また、作製した固体電解質シートから基材を剥がし、固体電解質層からなる固体電解質シートを作製することもできる。また、後述の全固体二次電池の製造方法において記載される固体電解質層も本発明の固体電解質シートに含まれる。

20

その他、塗布等の工程については、下記全固体二次電池の製造に記載の方法を使用することができる。

なお、固体電解質シートは、電池性能に影響を与えない範囲内で分散媒（D）を含有してもよい。具体的には、全質量中1ppm以上10000ppm以下含有してもよい。また、全固体二次電池用電極シートも電池性能に影響を与えない範囲内で分散媒（D）を含有してもよい。具体的には、全質量中1ppm以上10000ppm以下含有してもよい。

【0126】

なお、本発明の固体電解質含有シート中の分散媒（D）の含有割合は、以下の方法で測定することができる。

30

固体電解質含有シートを20mm角で打ち抜き、ガラス瓶中で重テトラヒドロフランに浸漬させる。得られた溶出物をシリンジフィルターでろ過して<sup>1</sup>H-NMRにより定量操作を行う。<sup>1</sup>H-NMRピーク面積と溶媒の量の相関性は検量線を作成して求める。

【0127】

[ 全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造 ]

全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造は、常法によって行うことができる。具体的には、全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートは、本発明の固体電解質組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。以下詳述する。

40

【0128】

本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）上に塗布し、塗膜を形成（製膜）する工程を含む（介する）方法により、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料（正極用組成物）として、正極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を塗布して、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体（金属箔）を重ねることによ

50

り、正極活物質層と負極活物質層の間に固体電解質層が挟まれた構造の全固体二次電池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。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

#### 【0129】

別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。さらに、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

#### 【0130】

上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、全固体二次電池用負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シートと張り合わせることもできる。

なお、上述の固体電解質シートと同様、本発明の全固体二次電池用電極シートには、基材を有さない形態も含まれる。

#### 【0131】

##### （各層の形成（成膜））

固体電解質組成物の塗布方法は、特に限定されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピンコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布およびパーコート塗布が挙げられる。

このとき、固体電解質組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に限定されない。下限は30以上が好ましく、60以上がより好ましく、80以上がさらに好ましい。上限は、300以下が好ましく、250以下がより好ましく、200以下がさらに好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒（D）を除去し、固体状態にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性を得ることができる。

#### 【0132】

固体電解質含有シート、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。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。加圧力としては、特に限定されず、一般的には50～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した固体電解質組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、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

10

20

30

40

50

移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。

加圧は塗布溶媒又は分散媒をあらかじめ乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒又は分散媒が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスを同時および/または逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

#### 【0133】

加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下（露点 - 20 以下）および不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

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よい。

#### 【0134】

（初期化）

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は、特に限定されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

#### 【0135】

〔全固体二次電池の用途〕

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、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（電気自動車等）、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。

#### 【0136】

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有機（高分子）全固体二次電池と、上記のLi-P-S系ガラス、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有機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、無機固体電解質のバインダーや添加剤として有機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Li-P-S系ガラス、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

10

20

30

40

50

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。上記のイオン輸送材料としての電解質と区別する際には、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。

#### 【実施例】

##### 【0137】

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。なお、本発明がこれ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組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、「室温」は25℃を意味する。

10

##### 【0138】

#### <硫化物系無機固体電解質LPSの合成>

硫化物系無機固体電解質として、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hamada, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp 231-235およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp 872-873の非特許文献を参考にして、Li-P-S系ガラスを合成した。

20

##### 【0139】

具体的には、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<sub>2</sub>S、Aldrich社製、純度>99.98%)2.42g及び五硫化二リン(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Aldrich社製、純度>99%)3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。Li<sub>2</sub>S及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の混合比は、モル比でLi<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>=75:25とした。

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6g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化二リンの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(商品名、フリッチュ社製)に容器をセットし、温度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、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質(Li-P-Sガラス、LPSと表記することがある。)6.20gを得た。

30

##### 【0140】

#### <ポリマー(B)分散液または溶液の調製例>

以下、ポリマー(B)分散液または溶液の調製例を記載する。なお、ポリマーの平均粒子径は、分散媒中に粒子状で存在するもののみ記載している。

##### 【0141】

#### (ポリマー(B-10)分散液の調製)

200mL3つ口フラスコに1,4-ブタンジオール0.20gと2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸0.41gとポリカーボネートジオール(商品名:エタナコールUH-200、宇部興産社製 Mw 2,000)10.0gとトリメチロールプロパン(東京化成工業社製)0.193gとを加え、MEK(メチルエチルケトン)2.2gに溶解した。この溶液に、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート3.8gを加えて80℃で攪拌し、均一に溶解させた。この溶液に、ネオスタンU-600(商品名、日東化成社製)100mgを添加して80℃で4時間攪拌し、Mw 27,000のプレポリマーを得た。このプレポリマーに、エポール(商品名、末端ジオール変性水添ポリイソブレン、出光興産社製、Mw 2,500)3.7gのTHF溶液5gを加えて、さらに80℃で4時間攪拌を続け、白濁した粘性ポリマー溶液を得た。この溶液にメタノール1gを加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、MEKで希釈してポリマー(B-10)の20質量%MEK溶液を得た。重量平均分子量は33000であった。

40

次に、上記で得られたポリマー溶液を500rpmで攪拌しながら、オクタン96gを

50

1時間かけて滴下し、ポリマーの乳化液を得た。窒素フローしながらこの乳化液を85で120分加熱した。さらに、残留物にオクタン50gを加えて同様に85で60分加熱する操作を4回繰り返して、MEKを除去してポリマー(B-10)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-10)のMwは51,000で、平均粒子径は300nmであった。

【0142】

ポリマー(B-10)は、カルボキシ基を有し、上記一般式(1)で表される架橋構造( $m_1 = 3$ ,  $n_1 = 1$ , R = エチル,  $Y^1 =$ メタンテトライル, L =  $-CH_2-$ , X = 酸素原子)を有する。ハードセグメント、ソフトセグメントをとにも含む。

【0143】

(ポリマー(B-7)分散液の調製)

ポリカーボネートジオールとしてエタナコールUH-200に代えてデュラノールT5650J(商品名、旭化成社製、Mw800)を用いたこと以外は上記ポリマー(B-10)分散液の調製と同様にして、ポリマー(B-7)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-7)の重量平均分子量は66,000で、平均粒子径は290nmであった。

【0144】

ポリマー(B-7)は、カルボキシ基を有し、上記一般式(1)で表される架橋構造( $m_1 = 3$ ,  $n_1 = 1$ , R = エチル,  $Y^1 =$ メタンテトライル, L =  $-CH_2-$ , X = 酸素原子)を有する。ハードセグメント、ソフトセグメントをとにも含む。

【0145】

(ポリマー(B-6)分散液の調製)

ポリカーボネートジオールとしてエタナコールUH-200に代えてデュラノールG3450J(商品名、旭化成社製、Mw2,000)を用いたこと以外は上記ポリマー(B-10)分散液の調製と同様にして、ポリマー(B-6)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-6)の重量平均分子量は51,000で、平均粒子径は330nmであった。

【0146】

ポリマー(B-6)は、カルボキシ基を有し、上記一般式(1)で表される架橋構造( $m_1 = 3$ ,  $n_1 = 1$ , R = エチル,  $Y^1 =$ メタンテトライル, L =  $-CH_2-$ , X = 酸素原子)を有する。ハードセグメント、ソフトセグメントをとにも含む。

【0147】

(ポリマー(B-13)分散液の調製)

200mL3つ口フラスコに1,4-ブタンジオール0.30gと2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸0.45gとポリカーボネートジオール(商品名:デュラノールT5650J、旭化成社製 Mw800)4.2gとセルムSH1310P(商品名、アドバンスト・ソフトマテリアルズ社製)0.55gとを加え、MEK13gに溶解した。この溶液に、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート3.8gを加えて80で攪拌し、均一に溶解させた。この溶液に、ネオスタンU-600 100mgを添加して80で4時間攪伴し、Mw27,000のプレポリマーを得た。得られたプレポリマーに、エポール(商品名、末端ジオール変性水添ポリイソブレン、出光興産社製、Mw2,500)3.7gのTHF溶液5gを加えて、さらに80で4時間攪伴を続け、白濁した粘性ポリマー溶液を得た。この溶液にメタノール1gを加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、MEKで希釈してポリマー(B-13)の20質量%MEK溶液を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液を500rpmで攪拌しながら、オクタン96gを1時間かけて滴下し、ポリマーの乳化液を得た。窒素フローしながらこの乳化液を85で120分加熱した。さらに、残留物にオクタン50gを加えて同様に85で60分加熱する操作を4回繰り返して、MEKを除去してポリマー(B-13)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-13)のMwは53,000で、平均粒子径は390

10

20

30

40

50

nmであった。

【0148】

ポリマー(B-13)は、カルボキシ基を有し、架橋構造として修飾ポリロタキサン-グラフト-ポリカプロラク톤を有する。ハードセグメント、ソフトセグメントをともに含む。

【0149】

(ポリマー(B-3)分散液の調製)

トリメチロールプロパン(東京化成工業社製)5.4g、 $\epsilon$ -カプロラク톤(和光純薬工業社製)68gおよびモノブチルスズオキシド(東京化成工業社製)0.034gを200mLフラスコに仕込み、90℃に昇温させて5時間攪拌した。その後、150℃に昇温させて2.5時間攪拌して、3官能ヒドロキシ基を有するポリエステルを得た。この3官能ヒドロキシ基を有するポリエステルの重量平均分子量は、GPCにより4,600であった。

200mL3つ口フラスコに1,4-ブタンジオール0.27gと2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸0.44gとポリカーボネートジオール(商品名:デュラノールT5650J、旭化成社製 Mw800)1.0gと、上記3官能ヒドロキシ基を有するポリエステルを7g加え、MEK15gに溶解した。この溶液に、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート3.8gを加えて80℃で攪拌し、均一に溶解させた。この溶液に、ネオスタンU-600 100mgを添加して80℃で4時間攪拌し、Mw21,000のプレポリマーを得た。得られたプレポリマーに、エポール(商品名、末端ジオール変性水添ポリイソブレン、出光興産社製、Mw2,500)1.4gのTHF溶液5gを加えて、さらに80℃で4時間攪拌を続け、白濁した粘性ポリマー溶液を得た。この溶液にメタノール2gを加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、MEKで希釈してポリマー(B-3)の20質量%MEK溶液を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液を500rpmで攪拌しながら、オクタン96gを1時間かけて滴下し、ポリマーの乳化液を得た。窒素フローしながらこの乳化液を85℃で120分加熱した。さらに、残留物にオクタン50gを加えて同様に85℃で60分加熱する操作を4回繰り返して、MEKを除去してポリマー(B-3)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-3)のMwは78,000で、平均粒子径は380nmであった。

【0150】

ポリマー(B-3)は、カルボキシ基を有し、上記一般式(1)で表される架橋構造( $m_1 = 3$ ,  $n_1 = 1$ , R = エチル,  $Y^1 =$  イソブタンテトライル, L = ポリエステル, X = 酸素原子)を有する。ハードセグメント、ソフトセグメントをともに含む。

【0151】

(ポリマー(B-8)分散液の調製)

200mL3つ口フラスコに1,4-ブタンジオール0.54gと2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸0.89gとポリカーボネートジオール(商品名:エタナコールUH-100、宇部興産社製、Mw2,000)12.0gを加え、MEK31gに溶解した。この溶液に、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート7.6gを加えて80℃で攪拌し、均一に溶解させた。この溶液に、ネオスタンU-600 100mgを添加して80℃で4時間攪拌し、Mw20,000のプレポリマーを得た。得られたプレポリマーに、エポール(商品名、末端ジオール変性水添ポリイソブレン、出光興産社製、Mw2,500)5.3gのTHF溶液5gを加えて、さらに80℃で4時間攪拌を続け、白濁した粘性ポリマー溶液を得た。この溶液にメタノール1gを加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、MEKで希釈してポリマー(B-8)の20質量%MEK溶液を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液を500rpmで攪拌しながら、オクタン96gを1時間かけて滴下し、ポリマーの乳化液を得た。窒素フローしながらこの乳化液を85℃で120分加熱した。さらに、残留物にオクタン50gを加えて同様に85℃で60分加

熱する操作を4回繰り返して、MEKを除去してポリマー(B-8)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-8)のMwは37,000で、平均粒子径は250nmであった。

【0152】

ポリマー(B-8)は、カルボキシ基を有し、架橋構造を含まない。ハードセグメント、ソフトセグメントをととも含む。

【0153】

(ポリマー(B-14)分散液の調製)

ポリカーボネートジオールとしてエタナコールUH-100に代えてエタナコールUH-50(商品名、宇部興産社製、Mw500)を用いたこと以外は上記ポリマー(B-8)分散液の調製と同様にして、ポリマー(B-14)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-14)のMwは17,000で、平均粒子径は220nmであった。

10

【0154】

ポリマー(B-14)は、カルボキシ基を有し、架橋構造を含まない。ハードセグメント、ソフトセグメントをととも含む。

【0155】

(ポリマー(B-15)分散液の調製)

ポリカーボネートジオールとしてエタナコールUH-100に代えてエタナコールUH-200(商品名、宇部興産社製、Mw2,000)に変更した以外は、上記ポリマー(B-8)分散液の調製と同様にして、ポリマー(B-15)の10質量%オクタン分散液を得た。ポリマー(B-15)のMwは33,000で、平均粒子径は290nmであった。

20

【0156】

ポリマー(B-15)は、カルボキシ基を有し、架橋構造を含まない。ハードセグメント、ソフトセグメントをととも含む。

【0157】

(ポリマー(B-1)溶液の調製)

エラストランET680(商品名、エヌティーダブリュー社製)10gに対して、1,4-ジオキサンを40g加えて80に加熱して溶解させることで、ポリマー(B-1)の20質量%溶液を得た。

30

【0158】

(ポリマー(B-2)溶液の調製)

プリマロイA1704(商品名、三菱化学社製)10gに対して、1,4-ジオキサンを40g加えて80に加熱して溶解させることで、ポリマー(B-2)の20質量%溶液を得た。

【0159】

(ポリマー(B-4)溶液の調製)

トライゼクトXB-A90(商品名、アロン化成社製)10gに対して、酪酸ブチルを40g加えて80に加熱して溶解させることで、ポリマー(B-4)の20質量%溶液を得た。

40

【0160】

(ポリマー(B-5)溶液の調製)

ユビゼータFPC-2136(商品名、三菱ガス化学社製)10gに対して、トルエンを40g加えて80に加熱して溶解させることで、ポリマー(B-5)の20質量%溶液を得た。

【0161】

(ポリマー(B-9)溶液の調製)

ナイポール1041(商品名、日本ゼオン社製)10gに対して、イソブチロニトリルを40g加えて80に加熱して溶解させることで、ポリマー(B-9)の20質量%溶液を得た。

50

ポリマー（B - 9）は、ハードセグメントを含まず、ソフトセグメントを含む。

【0162】

（ポリマー（B - 11）溶液の調製）

ユニチカナイロン6 A1030BRF（商品名、ユニチカ社製）10gに対して、1,4-ジオキサンを40g加えて80 に加熱して溶解させることで、ポリマー（B - 11）の20質量%溶液を得た。

【0163】

（ポリマー（B - 12）溶液の調製）

テオネックス（商品名、帝人デュポンフィルム社製）10gに対して、1,4-ジオキサンを40g加えて80 に加熱して溶解させることで、ポリマー（B - 12）20質量%溶液を得た。

10

【0164】

（ポリマー（B - 16）溶液の調製）

カイナフレックス3120-50（商品名、アルケマ社製）10gに対して、イソブチロニトリルを40g加えて80 に加熱して溶解させることで、ポリマー（B - 16）の20質量%溶液を得た。

ポリマー（B - 16）は、ハードセグメントを含まず、ソフトセグメントを含む。

【0165】

<引っ張り試験用試験片の作製例および試験概要>

（試験用試験片の作製）

20

上記ポリマーB - 1 ~ 16およびT - 1 ~ T - 4の分散液または溶液をテフロン（登録商標）シート上にベーカー式アプリケーター（パルテック社製）を用いて塗布し、送風乾燥機（ヤマト科学製）内に静置して80 で40時間乾燥させた。次に、乾燥後の膜をシヨッパー形試料打抜器（安田精機製作所製）を用いてJIS K 7127「プラスチック - 引張特性の試験方法 第3部：フィルム及びシートの試験条件」により規定される標準試験片タイプ5を作製した。このようにして、下記表1に記載の引っ張り試験用試験片を調製した。ここで、No. B - 1 ~ B - 16が本発明例であり、No. T - 1 ~ T - 4が比較例である。また、図3において、No. B - 1 ~ B - 16が実施例1 ~ 16、No. T - 1 ~ T - 4が比較例1 ~ 4にそれぞれ対応する。

【0166】

30

（引っ張り試験の実施概要）

上記手法で作製したNo. B - 1 ~ B - 16およびT - 1 ~ T - 4の試験片についてデジタルフォースゲージZTS - 5Nおよび縦型電動計測スタンドMX2シリーズ（いずれも商品名、イマダ社製）を用いて引っ張り試験を行った。試験片中央部には50mm離れて平行な2本の標線をつけ、1分間に10mmの速度で試験片を引き延ばし、JIS K 7161「プラスチック - 引張特性の試験方法」に基づいて弾性率、破断伸びおよび降伏伸びを算出した。

【0167】

【表 1】

ポリマー(B)	ポリマー種類	ポリマーの力学特性			
		弾性率(GPa)	破断伸び(%)	充足する条件	降伏伸び(%)
B-1	ポリウレタン	0.18	530	条件1	21
B-2	ポリエステル	0.1	330	条件1	11
B-3	ポリウレタン	0.44	470	条件3	21
B-4	アクリル	0.36	330	条件3	13
B-5	ポリカーボネート	0.8	310	条件3	12
B-6	ポリウレタン	0.59	91	条件2	12
B-7	ポリウレタン	0.34	230	条件2	14
B-8	ポリウレタン	0.21	390	条件3	14
B-9	HNBR	0.011	600	条件1	25
B-10	ポリウレタン	0.59	580	条件3	30
B-11	ポリアミド	0.75	180	条件2	14
B-12	ポリエステル	0.22	100	条件2	13
B-13	ポリウレタン	0.35	550	条件3	29
B-14	ポリウレタン	0.27	270	条件2	13
B-15	ポリウレタン	0.0034	660	条件1	26
B-16	PVDF-HFP	0.56	340	条件3	9
T-1	HNBR	0.13	720	—	32
T-2	HSBR	0.0013	820	—	51
T-3	PI	2.2	43	—	8
T-4	PVDF-HFP	0.18	250	—	12

10

20

## 【0168】

&lt; 表の注 &gt;

HNBR : 水素添加アクリロニトリル・ブタジエンゴム (日本ゼオン製)

HSBR : 水素添加スチレンブタジエンゴム (JSR社製)

PVDF-HFP : フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (アルケマ社製)

30

PI : ポリイミド (宇部興産社製)

「 - 」 : 条件 1 ~ 3 のいずれも充足しないことを意味する。

## 【0169】

[ 実施例 ]

&lt; 固体電解質組成物の調製例 &gt;

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、無機固体電解質とポリマーと分散媒とを投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) に容器をセットし、室温下、回転数 300 rpm で 2 時間混合して固体電解質組成物を調製した。なお、固体電解質組成物が活物質を含有する場合は、活物質を投入してさらに室温下、回転数 150 rpm で 5 分間混合し、固体電解質組成物を調製した。また、固体電解質組成物が導電助剤を含有する場合は、上記無機固体電解質とポリマーと導電助剤とを合わせてボールミル P-7 に投入して混合し、固体電解質組成物を調製した。このようにして、下記表 2 に記載の、No. S-1 ~ S-16 および T'-1 ~ T'-4 の固体電解質組成物を調製した。

40

ここで、No. S-1 ~ S-16 が本発明例であり、No. T'-1 ~ T'-4 が比較例である。

## 【0170】

## 【 表 2 】

固体電解質組成物 No.	(A)	含有量 (質量部)	(B)	含有量 (質量部)	(C)(正極)	含有量 (質量部)	(C)(負極)	含有量 (質量部)	(E)	含有量 (質量部)	(D)
S-1	LLT	5.0	B-1	0.5	-	-	-	-	-	-	オクタン
S-2	Li-P-S	5.0	B-2	0.5	-	-	-	-	-	-	オクタン
S-3	Li-P-S	5.0	B-3	0.5	LCO	8.0	-	-	AB	0.2	オクタン
S-4	Li-P-S	5.0	B-4	0.5	LCO	8.0	-	-	AB	0.2	ヘプタン
S-5	Li-P-S	5.0	B-5	0.5	LCO	8.0	-	-	-	-	オクタン
S-6	Li-P-S	5.0	B-6	0.5	-	-	黒鉛	6.0	VGCF	0.2	オクタン
S-7	Li-P-S	5.0	B-7	0.5	-	-	黒鉛	6.0	AB	0.2	オクタン
S-8	Li-P-S	5.0	B-8	0.5	-	-	-	-	-	-	オクタン
S-9	Li-P-S	5.0	B-9	0.5	NMC	8.0	-	-	VGCF	0.2	オクタン
S-10	Li-P-S	5.0	B-10	0.5	NMC	8.0	-	-	AB	0.2	オクタン
S-11	Li-P-S	5.0	B-11	0.5	NMC	8.0	-	-	-	-	オクタン
S-12	Li-P-S	5.0	B-12	0.5	-	-	-	-	-	-	オクタン
S-13	Li-P-S	5.0	B-13	0.5	NCA	8.0	-	-	-	-	オクタン
S-14	Li-P-S	5.0	B-14	0.5	NCA	8.0	-	-	AB	0.2	オクタン
S-15	Li-P-S	5.0	B-15	0.5	-	-	Si	6.0	-	-	オクタン
S-16	Li-P-S	5.0	B-16	0.5	-	-	Si	6.0	-	-	オクタン
T'-1	Li-P-S	5.0	T-1	0.5	LCO	8.0	-	-	-	-	オクタン
T'-2	Li-P-S	5.0	T-2	0.5	-	-	黒鉛	6.0	-	-	オクタン
T'-3	Li-P-S	5.0	T-3	0.5	LCO	8.0	-	-	-	-	オクタン
T'-4	Li-P-S	5.0	T-4	0.5	-	-	黒鉛	6.0	-	-	オクタン

## &lt; 表の注 &gt;

(A) : 無機固体電解質

LLT :  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (平均粒径  $3.25 \mu\text{m}$  豊島製作所製)

Li-P-S : 上記で合成した Li-P-S 系ガラス

(B) : ポリマー

B-1 ~ B-16 および T-1 ~ T-4 : 上記ポリマー B-1 ~ B-16 および T-1 ~ T-4

B-1、2、4、5、9、11、12 及び 16 については、ポリマーを固体のまま使用した。

上記表中の質量部は、固形分の質量部を示す。

10

(C) : 活物質

(C) (正極) は正極活物質を意味し、(C) (負極) は負極活物質を意味する。

LCO :  $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム)NMC :  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム)NCA :  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム)

(E) : 導電助剤

AB : アセチレンブラック

VGC F : 商品名、昭和電工社製カーボンナノファイバー

20

(D) : 分散媒体

No. S-1 ~ S-16 および No. T'-1 ~ T'-4 のいずれも 18 質量部用いた。

「-」 : 該当する成分を含有しないことを意味する。

## 【0172】

## &lt; 固体電解質含有シートの作製 &gt;

上記で調製した固体電解質組成物 S-1 を、集電体である厚み  $20 \mu\text{m}$  のステンレス鋼 (SUS) 箔上にパーコーダーにより塗工した。SUS 箔を下面としてホットプレート上に設置し、 $80^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して分散媒を除去し、さらに  $300 \text{MPa}$  で加圧プレスして、固体電解質層を有する No. 101 の固体電解質含有シートを作製した。No. 101 の固体電解質含有シートの作製と同様に、上記表 2 に記載の No. S-2 ~ S-16 および T'-1 ~ T'-4 の固体電解質組成物を用いて、No. 102 ~ 116 および c11 ~ c14 の固体電解質含有シートを作製した。ここで、No. 101 ~ 116 が本発明であり、No. c11 ~ c14 が比較例である。得られた固体電解質含有シートの固体電解質層または活物質層の厚さを下記表 2 に示す。また、各シートはいずれも縦  $50 \text{mm}$ 、横  $30 \text{mm}$  である。

30

## 【0173】

## &lt; 試験 &gt;

上記で作製した固体電解質含有シートについて結着性試験および耐擦傷性試験を行った。以下に試験方法を記載し、結果を下記表 3 にまとめて記載する。

40

## 【0174】

## [ 結着性試験 ]

得られた固体電解質含有シートについて、JIS K 5600-5-6 : 1999 に基づき結着性試験を行った。固体電解質含有シートを固体電解質層または活物質層が上側になるように設置した。SUS 箔面に、縦  $40 \text{mm}$ 、横  $20 \text{mm}$  の両面粘着テープ (商品名 : ナイスタック NW-10、ニチバン社製) を張り、サイド実験台 (型番 : SSE-127、柴田科学社製) に固定した。小型カッターナイフ (型番 : 215BS、オルファ社製) とカッターガイド (カッターガイド  $1 \text{mm}$ 、 $2 \text{mm}$  用、TP 技研製) を用い、固体電解質層に  $2 \text{mm}$  間隔で 6 本の切り込みを入れた。その後、 $90^\circ$  方向を変えて直行する 6 本の切込みを入れた。透明粘着テープ (商品名 : セロテープ (登録商標)、型番 : CT

50

405AP-24、ニチバン社製)を縦約75mm、横15mmに取り出し、固体電解質層の格子状に切り込みを入れた部位に張り、指で押しながらテープをよく密着させた。付着して3分後に75°の角度で、テープを引き離した。表面を目視で観察し、JIS5600-5-6:1999の分類0から5に基づいて評価した。なお、分類「0」、「1」、「2」が本試験の合格レベルである。

【0175】

- 評価基準 -

分類0：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがなかった。

分類1：カットの交差点における塗膜の小さなはがれが観察された。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に5%を上回ることはなかった。

分類2：固体電解質層または活物質層がカットの縁に沿って、及び/又は交差点においてはがれていた。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に5%を超えるが15%を上回ることはない。

分類3：固体電解質層または活物質層がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けたのは、明確に15%を超えるが35%を上回ることなかった。

分類4：固体電解質層または活物質層がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は数か所の目が部分的又は全面的にはがれていた。クロスカット部分で影響を受けたのは、明確に35%を上回ることなかった。

分類5：分類4でも分類できない程度のはがれがあった。

[クロスカット部分とは、カッターナイフによる切れ込みが直行する部分を意味する。]

【0176】

[耐擦傷性試験]

得られた固体電解質含有シートについてラビングテスター151B(商品名、井元製作所製)、スチールウールとしてボンスタースチールウールポンド巻(商品名、品番：B-204、等級：#0000、ボンスター社製)を用いて耐擦傷性試験を行った。

ラビングテスターのテーブル上に、上記で調製した固体電解質含有シートを固体電解質層または活物質層が上側になるように設置した。SUS箔面に、縦40mm、横20mmの両面粘着テープ(商品名：ナイスタック NW-10、ニチバン社製)を張り、ラビングテスターのテーブルに固定した。スチールウール(#0000)を取り付けた可動部を、荷重200g、動作幅20mmで1分間に10往復の速度で固体電解質含有シート上を20回往復摩擦させた。表面を目視で観察し、以下のA~Fで評価した。なお、評価「C」以上が本試験の合格レベルである。

【0177】

- 評価基準 -

A：傷が0本以上10本未満

B：傷が10本以上20本未満

C：傷が20本以上30本未満

D：傷が30本以上40本未満

E：傷が40本以上50本未満

F：傷が50本以上

【0178】

10

20

30

40

【表 3】

シートNo.	固体電解質組成物	シートの種類	層厚(μm)	結着性試験	耐擦傷性試験
101	S-1	固体電解質シート	130	2	C
102	S-2	固体電解質シート	126	2	C
103	S-3	正極シート	129	1	B
104	S-4	正極シート	119	1	B
105	S-5	正極シート	142	1	B
106	S-6	負極シート	129	2	C
107	S-7	負極シート	130	2	C
108	S-8	固体電解質シート	131	1	B
109	S-9	正極シート	136	2	C
110	S-10	正極シート	140	0	A
111	S-11	正極シート	125	2	C
112	S-12	固体電解質シート	137	2	C
113	S-13	正極シート	132	0	A
114	S-14	正極シート	128	1	C
115	S-15	負極シート	132	2	C
116	S-16	負極シート	120	2	C
c11	T'-1	正極シート	121	3	F
c12	T'-2	負極シート	128	4	F
c13	T'-3	正極シート	130	5	F
c14	T'-4	負極シート	136	4	F

10

20

【0179】

&lt; 表の注 &gt;

層厚には基材の厚さは含まれない。

【0180】

上記表3から明らかなように、本発明の規定を満たさないポリマーをバインダーとして含有する固体電解質組成物から作製した、No. c11～c14の比較の固体電解質含有シートは、いずれも結着性および耐擦傷性が不合格であった。

30

これに対して、本発明の規定を満たすポリマーをバインダーとして含有する本発明の固体電解質組成物から作製した固体電解質含有シートは、いずれも高い結着性および耐擦傷性を示すことがわかった。

【0181】

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する。

【0182】

本願は、2017年2月16日に日本国で特許出願された特願2017-27332、及び、2017年6月9日に日本国で特許出願された特願2017-114186に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれも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。

40

【符号の説明】

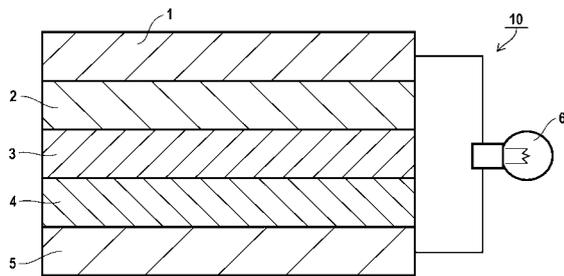
【0183】

- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体

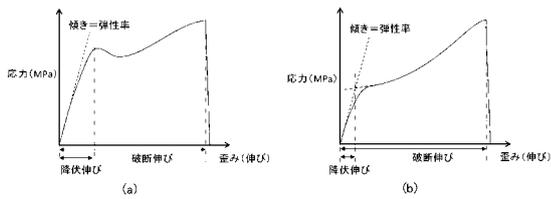
50

6 作動部位  
10 全固体二次電池

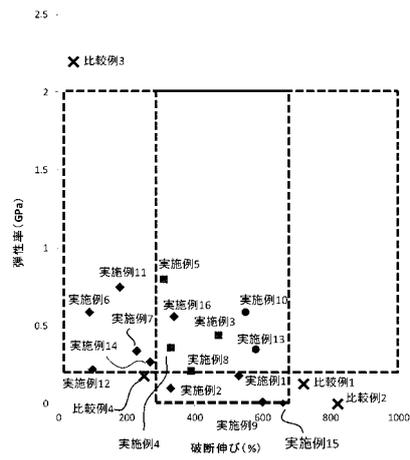
【図1】



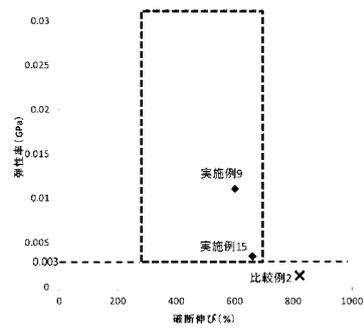
【図2】



【図3】



【図4】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/004951
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/058 (2010.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/058  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/046313 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 April 2015, claims & US 2016/0204468 A1, claims & JP 2015-88480 A	1-10
A	JP 2011-54439 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 17 March 2011, claims, (Family: none)	1-10
A	JP 2016-115632 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 23 June 2016, paragraph [0175], (Family: none)	1-10
A	JP 2014-194981 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 October 2014, paragraph [0106], (Family: none)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08.03.2018		Date of mailing of the international search report 20.03.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 4 9 5 1	
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, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/058(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, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/058			
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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	
A	WO 2015/046313 A1(富士フイルム株式会社) 2015.04.02, 特許請求の範囲 &US 2016/0204468 A1, 特許請求の範囲 &JP 2015-88480 A	1-10	
A	JP 2011-54439 A(日本ゼオン株式会社) 2011.03.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 08.03.2018		国際調査報告の発送日 20.03.2018	
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) 近藤 政克	4X 9734
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/004951
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
A	JP 2016-115632 A(日産自動車株式会社) 2016.06.23, 段落[0175] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-194981 A(大日本印刷株式会社) 2014.10.09, 段落[0106] (ファミリーなし)	1-10

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 牧野 雅臣

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

(72)発明者 三村 智則

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

(72)発明者 望月 宏顕

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

Fターム(参考) 5H029 AJ11 AJ14 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07  
AL08 AL11 AL12 AM12 CJ22 DJ09 EJ03 HJ00  
5H050 AA14 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CB02  
CB03 CB05 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 DA13 EA01 GA22  
HA00

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。