

(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  
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/200621 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*D04H 1/541* (2012.01)    *H01M 50/417* (2021.01)  
*D04H 1/544* (2012.01)    *H01M 50/44* (2021.01)  
*H01M 10/0562* (2010.01)    *H01M 50/446* (2021.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2021/012789
- (22) 国際出願日:                    2021年3月26日(26.03.2021)
- (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:                    添付公開書類:  
特願 2020-063552    2020年3月31日(31.03.2020) JP    一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- (71) 出願人:三菱製紙株式会社(MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒1300026 東京都墨田区両国二丁目10番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:重松 俊広 (SHIGEMATSU, Toshihiro); 〒1300026 東京都墨田区両国二丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).



WO 2021/200621 A1

(54) Title: NON-WOVEN FABRIC FOR SUPPORTING SOLID ELECTROLYTE, AND SOLID ELECTROLYTE SHEET

(54) 発明の名称: 固体電解質担持用不織布及び固体電解質シート

(57) Abstract: Provided are: a non-woven fabric for supporting a solid electrolyte; and a solid electrolyte sheet having excellent free-standing and flexible properties. The non-woven fabric contains 60-100 mass% of a heat-fusible composite fiber having crimps, wherein the heat-fusible composite fiber is thermally fused and has excellent process runnability, fill power for solid electrolyte, suitability for forming a thin solid electrolyte sheet, and few hole defects.

(57) 要約: 捲縮を有する熱融着性複合繊維が60質量%以上100質量%以下で含有され且つ熱融着されている、プロセス走行性と固体電解質の充填性と固体電解質シートの薄膜化適性に優れ、穴欠点が少ない固体電解質担持用不織布ならびに自立性と可撓性に優れた固体電解質シートを提供する。

## 明 細 書

発明の名称： 固体電解質担持用不織布及び固体電解質シート

### 技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質担持用不織布及び該固体電解質担持用不織布と固体電解質とを有する固体電解質シートに関する。以下、「固体電解質担持用不織布」を「担持用不織布」と略記する場合がある。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる大容量で高性能なリチウム電池等の二次電池の需要が増加している。使用する用途が広がるに伴い、二次電池の更なる安全性の向上及び高性能化が要求されている。

[0003] リチウム電池の安全性を確保する方法としては、有機媒体電解質に代えて固体電解質を用いることが有効である。固体電解質は、その性質上不燃で、通常使用される有機媒体電解質と比較し安全性が高いためである。このような固体電解質を用い、高い安全性を備えた全固体リチウム電池の開発が望まれている。この全固体リチウム電池は、固体電解質層と、正極活物質層及び負極活物質層と、各活物質層に接合された集電部材を備えて構成されている。固体電解質としては、例えば、リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系固体電解質が重用されている。

[0004] 全固体リチウム電池において使用される固体電解質は、通常、粉末状である。従って、取り扱いの便宜上、シート状にすることが求められている。しかしながら、粉末の固体電解質だけからなる単一層の薄膜シートは形成が困難であった。一方、固体電解質中のリチウムイオン伝導性は固体電解質層の厚さに依存するため、固体電解質層の薄膜化が望まれている。

[0005] このような問題に対し、特許文献1には、固体電解質を含む塗工液を、不織布の平方メートル当たりの重量が8 g以下で、その厚さが10  $\mu$ m以上2

5  $\mu\text{m}$ 以下である不織布にスクリーン印刷などの手法を用いて塗工、乾燥した固体電解質シートが開示されている。

[0006] また、特許文献2には、絶縁性多孔質基材を支持体とし、前記絶縁性多孔質基材は繊維状物で構成されており、前記絶縁性多孔質基材の内部には固体電解質粒子が充填されており、さらに、前記固体電解質粒子同士を結着するバインダを含有しており、前記絶縁性多孔質基材の厚みが、前記固体電解質シートの厚みの70%以上であることを特徴とする固体電解質シートが開示されている。

[0007] しかしながら、特許文献1の実施例で開示されている、坪量3~8  $\text{g}/\text{m}^2$ のポリエチレンテレフタレート（PET）繊維を湿式抄紙法によりシート化することにより作製したPET製不織布及び特許文献2の実施例で開示されている、絶縁性多孔質基材としてのPET製不織布は、固体電解質の充填性に問題はないものの、不織布の引張強度が極めて低く、プロセス走行性が困難である。そのため、特許文献1の実施例では、PETフィルムをサポート基材として使用しており、生産コストが高くなるという課題があった。また、特許文献1及び2で使用されているPET製不織布は水分を持ち込み易いため、不織布の乾燥が必要であり、生産性が低下する課題があった。さらに、固体電解質シートを薄膜化するため、プレス加工した際に、繊維を起点に固体電解質層にひび割れが発生し易く、薄膜化し難い課題や自立性が損なわれる課題があった。

[0008] そして、特許文献1では、湿式抄紙法によりシート化した不織布が好ましいことが開示されているが、坪量が非常に低い場合、構成する繊維が抄紙ワイヤーや湿紙をサポートする毛布に引っ掛かって脱落し、穴欠点が発生する場合があります、その穴欠点部分に固体電解質を担持できないという課題があった。

[0009] また、特許文献3には、不織布の表面及び内部に固体電解質を担持させる固体電解質担持用不織布において、該固体電解質担持用不織布はフィブリル化耐熱性繊維と合成樹脂短繊維とを含有してなり、該固体電解質担持用不織

布に含まれる全繊維成分に対して、フィブリル化耐熱性繊維の含有率が2質量%以上40質量%以下であり、合成樹脂短繊維として、融点160℃以上の樹脂を芯とし、ポリエチレン樹脂を鞘とする芯鞘型複合繊維を含む固体電解質担持用不織布が開示されている。しかし、特許文献2記載の該固体電解質担持用不織布は、固体電解質の粒子径が大きい場合や固体電解質を含む塗工液の粘度が高い場合、固体電解質の含浸時間が長くなる課題や不織布内部にまで充填し難いという課題や固体電解質シートを薄膜化するため、プレス加工した際に、フィブリル化耐熱繊維の太い幹繊維がある場合、幹繊維を起点に固体電解質層にひび割れが発生し易く、薄膜化し難い課題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2016-31789号公報  
特許文献2：国際公開第2020/54081号パンフレット  
特許文献3：特開2020-24860号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の課題は、プロセス走行性と固体電解質の充填性と固体電解質シートの薄膜化適性に優れ、穴欠点が少ない固体電解質担持用不織布ならびに自立性及び可撓性に優れた固体電解質シートを提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するために鋭意研究した結果、下記本発明を見出した。
- [0013] (1) 固体電解質を担持するための固体電解質担持用不織布であって、捲縮を有する熱融着性複合繊維が60質量%以上100質量%以下で含有され且つ熱融着されている不織布Aであることを特徴とする固体電解質担持用不織布。
- [0014] (2) 捲縮を有する熱融着性複合繊維の捲縮数が6～25個/インチである上記(1)記載の固体電解質担持用不織布。

- [0015] (3) 捲縮を有する熱融着性複合繊維が、芯がポリプロピレン系重合体からなり、鞘が、芯で用いられたポリプロピレン系重合体よりも融点の低いポリオレフィン系重合体からなる、芯鞘型の熱融着性複合繊維であり、織度が0.1～0.4 d t e xである上記(1)又は(2)記載の固体電解質担持用不織布。
- [0016] (4) 不織布Aの通気度が $150 \sim 2500 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である上記(1)～(3)のいずれか記載の固体電解質担持用不織布。
- [0017] (5) 不織布Aの少なくとも一方の表面に、平均繊維径が $2 \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布Bが積層されている上記(1)～(3)のいずれかに記載の固体電解質担持用不織布。
- [0018] (6) 不織布Bが、メルトブロー法又はエレクトロスピンング法で形成された不織布である上記(5)記載の固体電解質担持用不織布。
- [0019] (7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の固体電解質担持用不織布と、該固体電解質担持用不織布に担持されている固体電解質とを有することを特徴とする固体電解質シート。

### 発明の効果

- [0020] 本発明の固体電解質担持用不織布は、プロセス走行性と固体電解質の充填性と固体電解質シートの薄膜化適性に優れ、穴欠点が少ない。また、リチウムイオン伝導性の固体電解質と本発明の固体電解質担持用不織布とを有してなる固体電解質シートは、自立性、可撓性に優れるという効果を達成できる。

### 発明を実施するための形態

- [0021] 全固体リチウム電池の構造の一例について説明する。全固体リチウム電池は、正極集電部材、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電部材から構成される。なお、本発明は後述の実施形態に限定されるものではない。
- [0022] 正極集電部材と負極集電部材は、導電体であれば、特に限定されず、例えば、銅、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、

亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、リチウム、又は、これらの合金等からなる板状体や箔状体等が使用できる。

[0023] 正極活物質層は、固体電解質、正極活物質、正極層導電助剤及び正極層結着剤を含有する。

[0024] 固体電解質は、第1成分として、少なくとも硫化リチウムを含み、第2成分として、硫化ケイ素、硫化リン及び硫化ホウ素からなる群より選ばれる一つ以上の化合物を含むことが好ましく、特に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ が好ましい。この硫化物系の固体電解質は、リチウムイオン伝導性が他の無機化合物より高いことが知られている。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ に、さらに、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 等の硫化物を含んでいてもよい。また、固体電解質には、適宜、 $\text{Li}_3\text{O}_4$ 、ハロゲン、ハロゲン化合物等を添加した固体電解質を用いても良い。

[0025] また、硫化物系固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とを熔融温度以上に加熱して所定の比率で両方を熔融混合し、所定時間保持した後、急冷することにより得られる（熔融急冷法）。熱処理の所定時間は、0.1時間以上が好ましい。急冷方法としては、液体窒素中に投入して急冷し、目的とするガラス化した固体電解質を得る方法、ガラス管中に真空封止し、これを加熱熔融した後、氷水などで急冷する方法等が挙げられる。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ メカニカルミリング法によって得ることもできる。上記の $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ で示される硫化物としては、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ をモル比で、好ましくは50:50~80:20、より好ましくは60:40~75:25で混合させて得られる硫化物が挙げられる。

[0026] 固体電解質として、硫化物系固体電解質のほかに、無機化合物からなるリチウムイオン伝導体は無機固体電解質として含有するものが例示される。このようなリチウムイオン伝導体としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LISICON}$ 、 $\text{LiPON}$  ( $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ )、 $\text{Thio-LISICON}$  ( $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ )、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{LATP}$ ) がある。

[0027] 固体電解質は、非晶質、ガラス状、結晶（結晶化ガラス）等の構造をとる

。正極活物質層、負極活物質層、電解質層の各々における固体電解質は、例えば、非晶体と結晶体との混合物から構成される。非晶体は、前述の硫化物の第1成分と第2成分とを混合して、メカニカルミリング法によって処理することによって製造することができる。結晶体は非晶質体を焼成処理することなどによって製造することができる。

[0028] 正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質であれば、特に限定されず、例えば、コバルト酸リチウム（LCO）、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム（以下、「NCA」と略記する場合がある）、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（以下、「NCM」と略記する場合がある）、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、硫化ニッケル、硫化銅、硫黄、酸化鉄、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いられても良く、2種類以上が併用されても良い。

[0029] 正極活物質としては、特に、層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物のリチウム塩であることが好ましい。ここで言う「層状」とは、薄いシート状の形状のことを意味し、「岩塩型構造」とは、結晶構造の一種である塩化ナトリウム型構造のことであり、陽イオン及び陰イオンのそれぞれが形成する面心立方格子が、互いに単位格子の稜の $1/2$ だけずれた構造を指す。このような層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物のリチウム塩として、例えば、 $Li_{1-x}Ni_yCo_zAl_{1-y-z}O_2$ （NCA）又は $Li_{1-x}Ni_yCo_zMn_{1-y-z}O_2$ （NCM）（ $0 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ かつ $y + z < 1$ ）で表される3元系の遷移金属酸化物のリチウム塩が挙げられる。

[0030] 正極層導電助剤は、正極活物質間に導電ネットワークを構成して、正極活物質層の抵抗を低減するために添加される。導電助剤は正極活物質層中に適量含有されれば良い。正極層導電助剤としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、天然黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等が挙げられる。正極層の導電性を高めるものであれば特に制限されず、単独で使用されても良いし、

複数を併用しても良い。

[0031] 正極層結着剤としては、例えば、SBS（スチレンブタジエンスチレンブロック重合体）、SEBS（スチレンエチレンブタジエンスチレンブロック重合体）、スチレン-スチレンブタジエンスチレンブロック重合体等のスチレン系熱可塑性エラストマー、SBR（スチレンブタジエンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、NR（天然ゴム）、IR（イソプレンゴム）、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、NBR（ニトリルゴム）、CR（クロロプレンゴム）、及びこれらの部分水素化物、あるいは完全水素化物、ポリアクリル酸エステル共重合体、PVDF（ポリビニリデンフロライド）、PDF-HFP（ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）及び、それらのカルボン酸変性物、CM（塩素化ポリエチレン）、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。その他、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリシクロオレフィン、シリコン樹脂等が例示される。

[0032] 正極活物質層中の固体電解質、正極活物質、正極層導電助剤、及び、正極層結着剤の含有量の比については、特に制限されない。例えば、正極活物質層の総質量に対して、固体電解質は3～50質量%、正極活物質は45～95質量%、正極層導電助剤は1～10質量%、正極層結着剤は0.5～4質量%であることが好ましい。

[0033] 固体電解質層は、本発明の固体電解質シートからなり、後述の担持用不織布及び、担持用不織布に固体電解質が担持されることによって、自立性の固体電解質シートとして作製される。固体電解質は、電解質結着剤と共に担持されても良い。固体電解質、特に、硫化物系固体電解質は反応性が高いため、電解質結着剤は、極性官能基を有しない非極性樹脂であることが好ましい。固体電解質層の電解質結着剤は、前述した正極層結着剤を含むことが好ましい。

- [0034] 固体電解質層内において、固体電解質及び電解質結着剤の含有量の比については、特に制限されない。例えば、固体電解質及び電解質結着剤の総質量に対して、固体電解質は95～99.5質量%、電解質結着剤は0.5～5質量%であることが好ましい。
- [0035] 本発明の固体電解質シートを製造する方法について説明する。本発明の固体電解質シートは、固体電解質を媒体に溶解又は分散した固体電解質スラリー（固体電解質を含む塗工液）を、担持用不織布に塗工し、乾燥することによって製造することができる。固体電解質スラリーに用いる媒体は、固体電解質の性能に悪影響を与えないものであれば、特に限定されない。該媒体としては、例えば、非水系媒体が挙げられる。非水系媒体としては、例えば、乾燥ヘプタン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン（THF）、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート等の電解液に用いられる媒体が挙げられる。媒体の水分含有量は100ppm以下が好ましく、より好ましくは50ppm以下である。
- [0036] 固体電解質スラリーを担持用不織布の両面又は片面に塗工する場合の装置としては、各種の塗工装置を用いることができる。例えば、グラビアコーター、ダイコーター、リップコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、エアナイフコーター、ロッドコーター、ロールコーター、キスタッチコーター、ディップコーター等の各種コーターを用いることができる。
- [0037] 固体電解質スラリーを塗工後、乾燥を行い、固体電解質層を形成する。乾燥には、熱風、ヒーター、高周波等による乾燥装置を用いることができる。乾燥は、固体電解質シートの両面から行っても良いし、片面から行っても良い。この時、固体電解質スラリー中の媒体の取り除きが不十分にならないように、乾燥条件を調整する必要がある。例えば、熱風乾燥の場合、温度と風量を最適に調整する必要がある。乾燥した固体電解質シートをそのまま用いることもできるが、さらに加圧（プレス）又は加熱加圧（熱プレス）等の加圧処理によって強度を高くすることもできる。加圧処理には、シートプレスやロールプレス等を用いることができる。加圧処理時の圧力が低いと、固体

電解質層の厚さが不均一になるおそれがあり、該圧力が高いと、固体電解質層と担持用不織布を含めて破損するおそれがある。

[0038] 負極活物質層は、負極活物質と負極層結着剤と固体電解質を含有する。負極活物質層結着剤としては、前述の正極層結着剤と同様の結着剤を使用することができる。

[0039] 負極活物質として、黒鉛系活物質グラファイト、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、人造黒鉛を被覆した天然黒鉛等；金属リチウム、シリコン合金、スズ合金などが挙げられる。グラファイトの粉末は、無機化合物や金属などで少なくとも一部分を被覆しても良い。

[0040] 負極活物質、固体電解質、負極層結着剤の含有量の比については、特に制限されない。例えば、負極活物質層の総質量に対して、硫化物系固体電解質は0～40質量%、負極活物質は60～99.5質量%、負極層結着剤は0.5～5質量%含んでいることが好ましい。

[0041] 次に、本発明の固体電解質担持用不織布について説明する。固体電解質担持用不織布は、固体電解質を担持させる不織布である。

[0042] 本発明の固体電解質担持用不織布は、捲縮を有する熱融着性複合繊維が含有され且つ熱融着されている不織布Aであり、捲縮を有する熱融着性複合繊維の含有量が60質量%以上、100質量%以下であることを特徴とする。以下、「捲縮を有する熱融着性複合繊維」を「捲縮熱融着性複合繊維」と略記する場合がある。

[0043] 捲縮熱融着性複合繊維を含むため、不織布を熱融着した際に過度なフィルム化を防ぐことができる。また、不織布Aが嵩高になるため、通気度が高くなり易く、固体電解質を充填し易くなる。さらに、捲縮熱融着性複合繊維は、他の繊維と絡まり易くなり、担持用不織布の引張強度を強くすることができる。

[0044] 捲縮熱融着性複合繊維の型としては、芯鞘型、偏芯型、サイドバイサイド型、海島型、オレンジ型、多重バイメタル型の複合繊維が挙げられる。捲縮熱融着性複合繊維は、1種の型を使用しても良いし、2種以上の型を使用し

ても良い。本発明では、芯鞘型の捲縮熱融着性複合繊維を使用することが好ましい。複合繊維においては、2種以上の樹脂が用いられるが、本発明の捲縮熱融着性複合繊維では、融点160℃以上の樹脂と、融点160℃未満の樹脂とが用いられることが好ましい。なお、芯鞘型の捲縮熱融着性複合繊維では、芯が融点160℃以上の樹脂からなり、鞘が融点160℃未満の樹脂からなることが好ましい。

[0045] 芯の樹脂の融点が160℃以上であることにより、該樹脂部分が繊維形状を保つことができ易くなり、該樹脂の融点は163℃以上であることがより好ましい。本発明において、融点は、JIS K7121:2012に準拠して測定した値である。

[0046] 融点160℃以上の樹脂としては、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン系重合体（PP）、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエーテル、全芳香族ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの樹脂を挙げることができる。この中でも、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン系重合体、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミドが好ましく、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン系重合体がさらに好ましく、ポリプロピレン系重合体が、紡糸の点から特に好ましい。

[0047] 鞘は融点160℃未満の樹脂を用いることが好ましい。融点160℃未満の樹脂としては、例えば、高密度、中密度、低密度ポリエチレンや鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン系重合体（PE）、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、具体的にはプロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体、軟質ポリプ

ロピレンなどの非結晶性ポリプロピレン系重合体、ポリ4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン系重合体が挙げられる。また、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニルアルコール共重合体、低融点ポリエステル（変性ポリエステル）などを挙げることができる。靴には、芯よりも融点の低いポリオレフィン系重合体が好ましく、ポリエチレン系重合体が紡糸や接着性や耐溶剤性の点から特に好ましい。

[0048] 固体電解質担持用不織布表面の過度のフィルム化を抑える効果の点から、融点160℃未満の樹脂の融点は115℃以上であることが好ましく、芯靴型の捲縮熱融着性複合繊維の接着性を高める効果の点から、融点160℃未満の樹脂の融点は140℃以下であることがより好ましい。

[0049] 捲縮熱融着性複合繊維における融点160℃以上の樹脂と融点160℃未満の樹脂との比率は特に制限はないが、質量比において、7:3~3:7の範囲が好ましく、6:4~4:6の範囲がより好ましく、5:5又はその近傍（5.5:4.5~4.5:5.5）が特に好ましい。捲縮熱融着性複合繊維は、1種だけを使用してもよいし、融点160℃以上の樹脂及び/又は融点160℃未満の樹脂が異なる2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0050] 本発明において、不織布Aに含まれる全繊維成分に対して、捲縮熱融着性複合繊維の含有量は60~100質量%であり、70~95質量%であることがより好ましく、80~90質量%であることがさらに好ましい。捲縮熱融着性複合繊維の含有量が60~100質量%であることによって、捲縮熱融着性複合繊維の溶融により、繊維同士の接合点が強固になり、担持用不織布の引張強度が向上するという効果が得られる。また、担持用不織布表面の接着も強固となり、表面の毛羽が抑えられるという効果が得られる。さらに、固体電解質シートの薄膜化のため、熱プレス工程において、捲縮熱融着性複合繊維の溶融により、担持用不織布と固体電解質との接着性が向上すると共に、固体電解質層にひび割れを発生させることなく、薄膜化された固体電

解質シートが得られる。

[0051] 捲縮熱融着性複合繊維の織度は、 $0.9 \text{ dtex}$ 以下であることが好ましく、 $0.06 \sim 0.5 \text{ dtex}$ であることがより好ましく、 $0.1 \text{ dtex} \sim 0.4 \text{ dtex}$ であることがさらに好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ dtex}$ であることが特に好ましい。捲縮熱融着性複合繊維の織度が $0.06 \text{ dtex}$ 未満である場合、繊維が細過ぎて、担持用不織布がフィルム化し易くなる。一方、捲縮熱融着性複合繊維の織度が $0.9 \text{ dtex}$ を超えて大きくなるほど、質量あたりの繊維本数が減るため、繊維同士の接着部分が減少し、担持用不織布の引張強度が低下する場合や担持用不織布が厚くなる場合がある。特に好ましい織度 $0.2 \sim 0.3 \text{ dtex}$ の捲縮熱融着性複合繊維によって、担持用不織布を容易に所望の薄さにすることができ、また、緻密性も容易に十分とすることができ、担持用不織布と固体電解質層との接着性や固体電解質スラリーの含浸性を良好にすることができる。

[0052] 不織布Aの通気度は $150 \sim 2500 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であることが好ましく、 $200 \sim 2000 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であることがより好ましく、 $250 \sim 1500 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であることがさらに好ましい。不織布Aの通気度は、不織布Aの坪量、厚さ、繊維の種類や繊維径によって、調整することができる。不織布Aの通気度が $150 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の場合、担持用不織布の緻密性が高いため、固体電解質を充填し難くなる場合がある。一方、担持用不織布の通気度が $2500 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超えた場合、該担持用不織布の緻密性が低下し、固体電解質の塗工むらや貫通孔が発生する場合や、固体電解質層の均一性が損なわれる場合がある。また、担持用不織布の引張強度が低下するため、固体電解質を充填する場合のプロセス走行性が悪化し、走行中に担持用不織布に皺が発生する場合がある。

[0053] 熱融着性複合繊維に捲縮を掛ける方法としては、一對の押し込みローラーとスタッフボックスで機械的に座屈を与え、クリンプを付与する機械押し込み加工する方法が挙げられる。また、バイメタル型、偏芯型等の非対称型

の捲縮熱融着性複合繊維は、熱処理によって自己捲縮する。

[0054] 捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数は6～25個／インチであることが好ましく、8～22個／インチであることがより好ましく、10～18個／インチであることがさらに好ましい。捲縮数が6個／インチより少ない場合、担持用不織布が嵩高になり難いため、通気度が高くなる効果や引張強度が強くなる効果が見られない場合がある。一方、捲縮数が25個／インチを超えた場合、担持用不織布の坪量が不均一になり、地合不良が生じ易くなる場合や、担持用不織布が厚くなり過ぎて、固体電解質を担持した後、熱プレス加工で薄膜化し難くなる場合がある。

[0055] 本発明において、不織布Aは、捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維を含有しても良い。捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維としては、捲縮を有さない繊維、いわゆるストレート型の繊維が挙げられる。捲縮を有さない繊維としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ジエン樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、シリコン樹脂、又はこれらの誘導体等の合成樹脂からなる繊維が挙げられる。担持用不織布の引張強度や突刺強度を調整するために、不織布Aに捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維を含有させることができる。

[0056] 捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維は、単一の樹脂からなる繊維（単繊維）であっても良いし、2種以上の樹脂からなる複合繊維であっても良い。また、捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維は、1種でも良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。複合繊維としては、芯鞘型、偏芯型、サイドバイサイド型、海鳥型、オレンジ型、多重バイメタル型が挙げられる。

[0057] 捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維の織度は、0.01d tex以上0.6d tex以下が好ましく、0.02d tex以上0.3d tex以下がより好ましい。織度が0.6d texを超えた場合、厚さ方向における繊維本数

が少なくなるため、担持用不織布の細孔径分布が広くなり、その結果として、固体電解質スラリーの塗工性が悪化しやすく、担持用不織布と固体電解質層との接着性も悪化する場合がある。一方、織度が0.01 d t e x未満の場合、繊維が非常に高価になり、繊維の安定製造が困難になる場合や、湿式抄紙法により担持用不織布を製造する場合、生産性が低下する場合がある。

[0058] 捲縮熱融着性複合繊維の繊維長としては、1 mm以上10 mm以下が好ましく、1 mm以上5 mm以下がより好ましい。繊維長が10 mmを超えた場合、地合不良となることがある。一方、繊維長が1 mm未満の場合、担持用不織布の引張強度が低くなって、固体電解質層を形成する際に担持用不織布が破損する場合がある。なお、捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維における好ましい繊維長も上記と同様の範囲である。

[0059] 本発明の固体電解質担持用不織布は、捲縮熱融着性複合繊維と上記の捲縮熱融着性複合繊維以外の繊維のほかに、以下に例示する繊維を含有しても良い。例えば、セルロース繊維、セルロース繊維のパルプ化物やフィブリル化物、合成樹脂からなるフィブリッド、合成樹脂からなるパルプ化物、無機繊維等が挙げられる。無機繊維としては、ガラス、アルミナ、シリカ、セラミックス、ロックウールが挙げられる。セルロース繊維としては、天然セルロース、再生セルロース等が挙げられる。

[0060] 固体電解質担持用不織布が不織布Aである場合、不織布Aの厚さは、10  $\mu$ m以上が好ましく、15  $\mu$ m以上がより好ましく、20  $\mu$ m以上がさらに好ましい。また、35  $\mu$ m以下が好ましく、33  $\mu$ m以下がより好ましく、30  $\mu$ m以下がさらに好ましい。厚さを上記の範囲とした場合においても、不織布Aは、固体電解質スラリーの塗工工程で必要な引張強度を維持できるため、不織布Aの製造工程も含め、各工程での作業性を損なうことがない。不織布Aの厚さが35  $\mu$ mを超えると、固体電解質スラリーを担持用不織布の内部まで充填し難くなる場合や、塗工後の熱プレス工程において、固体電解質層を薄膜化し難く、固体電解層のリチウムイオン伝導性が低下する場合がある。また、電池を高容量にすることができなくなる場合もある。不織布

Aの厚さが10 $\mu$ m未満であると、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や固体電解質スラリーの塗工時に破損するおそれがあり、プロセス走行性が悪化する場合がある。また、担持用不織布が緻密過ぎて、固体電解質スラリーが充填し難くなる場合がある。

[0061] 固体電解質担持用不織布が不織布Aである場合、不織布Aの密度は、0.14g/cm<sup>3</sup>以上0.35g/cm<sup>3</sup>以下が好ましく、0.15g/cm<sup>3</sup>以上0.32g/cm<sup>3</sup>以下がより好ましく、0.16g/cm<sup>3</sup>以上0.30g/cm<sup>3</sup>以下がさらに好ましい。不織布Aの密度が0.14g/cm<sup>3</sup>未満である場合、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や塗工時に破損するおそれがあり、プロセス走行性が悪化する場合がある。不織布Aの密度が0.35g/cm<sup>3</sup>を超えた場合、担持用不織布が緻密になり、フィルム化が進み、固体電解質スラリーの含浸性が悪化し、その結果、固体電解質シートのイオン伝導性が悪化する場合がある。

[0062] 本発明において、不織布Aは、生産性に優れる湿式抄造法によって製造される湿式不織布であることが好ましい。湿式抄造法は繊維を水に分散して均一な抄紙スラリーとし、この抄紙スラリーを抄紙機で湿紙を漉きあげ、その湿紙を乾燥させて湿式不織布を製造する。抄紙機としては、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、傾斜短網抄紙機、これらの複合機が挙げられる。湿式不織布を製造する工程において、必要に応じて水流交絡処理を施しても良い。湿式不織布の加工処理として、熱処理、カレンダー処理、熱カレンダー処理などを施しても良い。

[0063] 一方、湿式抄造法では、発生頻度は低いが、抄紙機の網や湿紙を搬送する抄紙用毛布に構成繊維が付着して、湿式不織布に穴欠点（例えば、直径0.2～0.8mm $\phi$ ）が発生する場合がある。そのため、繊維配合の変更、抄紙用の消耗部品の変更、製造条件の調整等の対策が必要である。本発明者が検討したところ、坪量が4g/m<sup>2</sup>未満の不織布Aを製造した場合に、これらの対策に必要な時間、労力及び費用が膨大となる傾向が見られた。湿式不織布に穴欠点が発生している場合、その部分に固体電解質を塗工できず、又は

、塗工できた場合でも、全固体電池の各製造プロセスの間に、固体電解質が欠落する可能性があるため、穴欠点を少なくする必要がある。

[0064] 穴欠点を少なくするために、担持用不織布が、不織布Aの少なくとも一方の表面に、平均繊維径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布Bが積層されている担持用不織布であることが好ましい。不織布Aと不織布Bが積層されている担持用不織布では、不織布Aに穴欠点が発生した場合でも、不織布Bにより不織布Aの穴欠点が塞がり、固体電解質を担持することが可能となる。また、平均繊維径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布Bには、不織布Aよりも、固体電解質を緻密に充填できるため、不織布Bを負極側に配置することで、負極のデンドライトを抑制することも可能となる。

[0065] 不織布Bの製造方法としては、低坪量の不織布でも製造可能なことから、メルトブロー法又はエレクトロスピング法が好ましく、エレクトロスピング法がより好ましい。不織布Bを積層することにより、固体電解質の充填性と薄膜化適性に優れ、穴欠点の少ない固体電解質担持用不織布が得られる。

[0066] メルトブロー法による不織布Bの製造方法としては、特に制限されず、一般的なメルトブロー法で製造できる。メルトブロー法では、原料となる熱可塑性樹脂やワックス等を、押出機などを用いて溶融する。溶融した熱可塑性樹脂等は、押出機の先端に接続された紡糸口金に導入され、紡糸口金の紡糸ノズルから、繊維状に吐出される。そして、繊維状の吐出物が紡糸口金のガスノズルから吐出される加熱ガスによって延伸される。その結果、熱可塑性樹脂等が細化されて、平均繊維径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状樹脂となる。加熱ガスは、特に制限されないが、例えば、空気である。

[0067] 不織布Bを構成する樹脂は、通常、熱可塑性樹脂であり、その例としては、高密度、中密度、低密度ポリエチレンや鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン系重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、具体的にはプロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体、軟質ポリプロピレンなどの非結晶性ポリプロ

ピレン系重合体、ポリ4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン系重合体が挙げられる。また、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニルアルコール共重合体、低融点ポリエステル（変性ポリエステル）、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどを挙げることができる。不織布Bは、これらを一種のみ含んでも良く、二種以上含んでも良い。

[0068] これらの中でも、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン系重合体（ポリプロピレン、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体など）が好ましく、紡糸性や機械的強度、耐薬品性が優れる観点から、ポリプロピレン系重合体が好ましい。

[0069] また、不織布Bは、上述の熱可塑性樹脂と共に、ワックスを含んでも良い。ワックスの例には、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が含まれる。不織布Bは、ワックスを一種のみ含んでも良く、二種以上含んでも良い。なお、ワックスは、プロピレン単独重合体が、熱可塑性樹脂との相溶性や紡糸性の観点で特に好ましい。ワックスを含むと、不織布Bの平均繊維径が細くなりやすい。

[0070] メルトブロー法に用いる装置は特に制限されず、一般的なメルトブロー装置と同様である。また、メルトブロー法を行う際の条件（例えば、紡糸口金の温度や、熱可塑性樹脂等の熔融温度、加熱ガスの温度等）は、上述の平均繊維径を有する繊維状樹脂を作成可能であれば特に限定されない。平均繊維径は、紡糸口金の吐出口のサイズ、紡糸口金の温度、熔融温度、加熱ガスの温度及び流量などを適宜変更することで、調整することができる。

[0071] そして、メルトブロー法により作製された繊維状樹脂を捕集板上に積載された不織布A上にウェブ状に捕集する。捕集方法は特に制限されず、捕集板上に積載された不織布Aと上述のメルトブロー装置の紡糸口金とを相対的に移動させながら、上述のメルトブロー法を行い、連続的又は断続的に繊維状樹脂を形成する。これにより、捕集板上に積載された不織布A上に繊維状樹脂がウェブ状に堆積され、繊維同士が融着し、不織布A上に平均繊維径 $2\mu$

m以下の極細繊維からなる不織布Bが一体化された不織布が得られる。

- [0072] ここで、吐出量及び捕集板上に積載された不織布Aの移動速度に応じて、得られる不織布Bの坪量が変化する。
- [0073] ここで、捕集板は作製された担持用不織布を支持可能であり、かつ、メルトブロー法による不織布Bの形成を阻害しない限りにおいて特に制限されない。その例には、多孔ベルト（コンベアネット）、多孔ドラム等が含まれる。なお、メルトブロー装置のノズル側とは反対側からエアーを吸引し、繊維状樹脂の捕集を促進してもよい。
- [0074] 次に、エレクトロスピンニング法による不織布Bの製造方法を説明する。エレクトロスピンニング法は、極細繊維の原料となる高分子化合物の溶液に高電圧を印加することにより、極細繊維を紡糸する方法である。エレクトロスピンニング法を実施するための装置は、シリンジ、高電圧源、導電性コレクタからなる。
- [0075] シリンジは、シリンダ、ピストン、キャピラリを備える。シリンダは、内部に極細繊維の原料となる高分子化合物の溶液を充填することができる筒状の部品であり、端部にキャピラリを設ける。キャピラリの内径は、10～1000 $\mu\text{m}$ が好ましい。ピストンは、シリンダの内側に埋り込む形状の円柱状の部材である。このピストンを移動させることにより、シリンダ内の高分子化合物の溶液をキャピラリから押し出すように、シリンダ、ピストン及びキャピラリが組み合わされる。
- [0076] 高電圧源は直流電源である。この高電圧源の正極はシリンジと接続され、シリンジ内の高分子溶液と導通する。一方、高電圧源の負極側は接地されている。導電コレクタは、接地された金属製の板である。この導電性コレクタは、シリンジにおけるキャピラリの先端と一定の距離を保って配置される。導電性コレクタとキャピラリの先端との距離は、3～15cm程度が好ましい。
- [0077] 上記の装置を用いたエレクトロスピンニング法は、電圧印加工程において、シリンジと導電性コレクタとの間に電圧を印加する工程と、静電紡糸工程に

において、高分子化合物の溶液を固形化させ、極細繊維を堆積させ静電紡糸する工程を有するものである。

[0078] 電圧印加工程では、シリンダと導電性コレクタとの間に電圧を印加する。静電紡糸を行う際に高分子溶液に印加する電圧は、紡糸が連続的に行われる状態を維持しうる電圧であれば、特に限定されない。通常、0.5～50kVの範囲が好適に使用される。

[0079] シリンジ内部には極細繊維の原料となる高分子化合物の溶液を充填する。本発明で使用する高分子化合物の溶液としては、溶液化可能なものであれば特に限定されず使用可能である。高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）が挙げられる。高分子化合物は、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

[0080] 高分子化合物の溶液における溶媒としては、高分子化合物を完全に溶解させ、静電紡糸工程中に高分子化合物の再沈殿が起こらない溶媒であれば、特に限定されることなく使用可能である。このような溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、水などが挙げられる。溶媒は、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用することも可能である。

[0081] キャピラリの先端から高分子化合物の溶液を押し出す。押し出された溶液においては、溶媒が揮発し、溶質である高分子化合物が固化しつつ、電位差によって伸長変形しながら極細繊維を形成し、導電性コレクタに引き寄せられる。このとき、導電性コレクタの表面に不織布Aを配置しておくことで、不織布A表面に平均繊維径が2 $\mu$ m以下の極細繊維を堆積させる。

[0082] 不織布Bを構成する極細繊維の平均繊維径は2 $\mu$ m以下であり、1.5 $\mu$ m以下がより好ましく、1.0 $\mu$ m以下がさらに好ましい。極細繊維の繊維径が細かい程、低坪量でも不織布Aに穴欠点が存在した場合、その穴欠点を塞ぐことが可能となる。極細繊維の平均繊維径が2 $\mu$ mを超えた場合、坪量を

多くする必要があり、その場合、固体電解質の含浸性が悪化する。また、坪量を低く抑えた場合、穴欠点を塞ぐことができない。

- [0083] 極細繊維の平均繊維径は、電子顕微鏡を用いて、倍率1000倍の不織布Bの表面写真を撮影し、構成する極細繊維の内、任意の100本を選び、選択した繊維の幅（直径）を測定し、測定結果の平均を平均繊維径とした。
- [0084] 本発明において、不織布Bの坪量は、 $1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $1\text{ g/m}^2 \sim 2\text{ g/m}^2$ である。不織布Bの坪量が $1\text{ g/m}^2$ 未満である場合、不織布Aに穴欠点があった場合でも、穴欠点を十分に塞ぐことができない場合や坪量を制御できない場合がある。また、不織布Bの坪量が $5\text{ g/m}^2$ 超である場合、担持用不織布が厚くなり過ぎ、不織布Bが緻密なため、固体電解質を充填し難くなる場合がある。
- [0085] 固体電解質担持用不織布が不織布Aと不織布Bとが積層された不織布である場合、不織布Aの厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $23\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。不織布Aの厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、担持用不織布に固体電解質を充填し難くなる場合がある。不織布Aの厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や固体電解質スラリーの塗工時に破損するおそれがあり、プロセス走行性が悪化する場合がある。また、担持用不織布が緻密過ぎて、固体電解質スラリーが充填し難くなる場合がある。
- [0086] 固体電解質担持用不織布が不織布Aと不織布Bとが積層された不織布である場合、不織布Aの密度は、 $0.14\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.35\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $0.15\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.32\text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましく、 $0.16\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.30\text{ g/cm}^3$ 以下がさらに好ましい。不織布Aの密度が $0.14\text{ g/cm}^3$ 未満である場合、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や塗工時に破損する場合があり、プロセス走行性が悪化する場合がある。不織布Aの密度が $0.35\text{ g/cm}^3$

を超えた場合、担持用不織布が緻密になり、固体電解質スラリーの含浸性が悪化し、その結果、固体電解質シートのイオン伝導性が悪化する場合がある。

[0087] 固体電解質担持用不織布の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、 $35\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $33\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。担持用不織布の厚さを上記の範囲とした場合においても、本発明の担持用不織布では、固体電解質スラリーの塗工工程で必要な引張強度を維持できるため、不織布Aの抄造工程も含め、各工程での作業性を損なうことがない。担持用不織布の厚さが $35\ \mu\text{m}$ を超えると、固体電解質スラリーを担持用不織布の内部まで充填し難くなる場合や、塗工後の熱プレス工程において、固体電解質層を薄膜化し難く、固体電解層のリチウムイオン伝導性が低下する場合がある。また、電池を高容量にすることができなくなる場合もある。担持用不織布の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 未満であると、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や固体電解質スラリーの塗工時に破損するおそれがあり、プロセス走行性が悪化する場合がある。また、担持用不織布が緻密過ぎて、固体電解質スラリーが充填し難くなる場合がある。

[0088] 固体電解質担持用不織布の密度は、 $0.14\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $0.15\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.32\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $0.16\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。担持用不織布の密度が $0.14\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満である場合、担持用不織布の引張強度が弱くなり過ぎて、担持用不織布の取り扱い時や塗工時に破損する場合があり、プロセス走行性が悪化する場合がある。担持用不織布の密度が $0.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ を超えた場合、担持用不織布が緻密になり過ぎ、フィルム化が進み、固体電解質スラリーの含浸性が悪化し、その結果、固体電解質シートのイオン伝導性が悪化する場合がある。

## 実施例

[0089] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により

何ら限定されるものではない。なお、実施例において、塗工量は乾燥塗工量である。

[0090] 実施例 1

<担持用不織布の作製>

捲縮熱融着性複合繊維（芯鞘型、芯：PP、鞘：PE、織度：0.2 d t e x、繊維長：3 mm、捲縮数：14 個／インチ）80 質量部と0.3 d t e x、繊維長3 mmのPP繊維20 質量部をパルパーにより水中に分散し、濃度0.5 質量%の均一な抄紙スラリーを調成し、円網型抄紙機を用いて湿紙ウェブを得て、表面温度133℃のシリンドラードライヤーによって乾燥し、シートを得た。片方のロールがクロムメッキされた鋼製ロールであり、他方のロールがショアーD硬度92の樹脂ロールであり、鋼製ロールの表面温度が室温のカレンダー装置により、得られたシートをカレンダー処理し、坪量が5.0 g / m<sup>2</sup>、厚さ30 μ mの固体電解質担持用不織布（不織布A）を作製した。

[0091] <固体電解質スラリーの調製>

Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>（80：20モル%）非晶質粉末に、SBR（電解質層結着剤）のキシレン溶液をSBRが非晶質粉末の質量に対して1 質量%となるように添加することで、1次混合液を調製した。さらに、この1次混合液に、NBR（電解質層結着剤）のキシレン溶液をNBRが非晶質粉末の質量に対して0.5 質量%となるように添加することで、2次混合液を調製した。さらに、この2次混合液に、粘度調整のために、脱水キシレンを適量添加することで、3次混合液を調製した。さらに、粉末の分散性を向上させるため、空間、混合液、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して、3分の1ずつを占めるように、3次混合液及び直径5 mmのジルコニアボールを混練容器に投入した。これにより調製された4次混合液を自転公転ミキサーに投入し、3000 r p mで3分間攪拌することで、固体電解質スラリーを調製した。

[0092] <固体電解質シートの作製>

固体電解質担持用不織布は、連続して上方からガイドローラーを経て、前述の固体電解質スラリーを入れた塗工槽内に導かれる。塗工槽内において、固体電解質スラリーに浸漬され、固体電解質を担持用不織布の内部まで含浸させることを目的として、塗工槽内のロールプレスでニップされ、ガイドローラーを経て上に引き上げられる。その後、担持用不織布の両面は、プラスチックブレードを当てて平滑にされ、余分な固体電解質スラリーが掻き落とされ、固体電解質を含浸させた担持用不織布を熱風乾燥機に導き、両面から乾燥させる。その後、得られた固体電解質担持シートを温度120℃、5t/cm<sup>2</sup>の荷重で熱プレス加工し、固体電解質シートを作製した。

[0093] 実施例2

捲縮熱融着性複合繊維を、捲縮熱融着性複合繊維（芯鞘型、芯：PP、鞘：PE、織度：0.4d tex、繊維長：5mm、捲縮数：14個/インチ）とした以外、実施例1と同様な方法で坪量5.0g/m<sup>2</sup>、厚さ33μmの固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例1と同様な方法で、固体電解質シートを作製した。

[0094] 実施例3

捲縮熱融着性複合繊維を、捲縮熱融着性複合繊維（芯鞘型、芯：PP、鞘：PE、織度：0.8d tex、繊維長：5mm、捲縮数：14個/インチ）とした以外、実施例1と同様な方法で坪量5.3g/m<sup>2</sup>、厚さ35μmの固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例1と同様な方法で、固体電解質シートを作製した。

[0095] 実施例4

繊維配合を、捲縮熱融着性複合繊維（芯鞘型、芯：PET、鞘：融点110℃の変性PET樹脂、織度：0.5d tex、繊維長：5mm、捲縮数：14個/インチ）70部、織度0.6d tex、繊維長5mmの延伸PET繊維を30部とした以外、実施例1と同様な方法で坪量5.2g/m<sup>2</sup>、厚さ30μmの固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例1と同様な方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0096] 実施例 5

坪量 8.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 27 μm の固体電解質担持用不織布を作製した以外、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0097] 実施例 6

捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数を 6 個/インチとした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 25 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0098] 実施例 7

捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数を 25 個/インチとした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 34 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0099] 実施例 8

繊維配合を、実施例 1 で使用した捲縮熱融着性複合繊維 60 部、実施例 1 で使用した PP 繊維 40 部とした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 30 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0100] 実施例 9

捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数を 5 個/インチとした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 20 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0101] 実施例 10

捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数を 26 個/インチとした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 36 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

## [0102] 実施例 11

繊維配合を、実施例 1 で使用した捲縮熱融着性複合繊維 100 部とし、坪

量 8.5 g/m<sup>2</sup>、厚さ 27 μm の固体電解質担持用不織布を作製した以外、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0103] 比較例 1

繊維配合を、実施例 1 で使用した捲縮熱融着性複合繊維 55 部、実施例 1 で使用した PP 繊維 45 部とした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 30 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0104] 比較例 2

繊維配合を、実施例 4 で使用した捲縮熱融着性複合繊維 55 部、実施例 4 で使用した延伸 PET 繊維を 45 部とした以外、実施例 1 と同様な方法で坪量 5.2 g/m<sup>2</sup>、厚さ 38 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0105] 比較例 3

繊維配合を、熱融着性複合繊維（捲縮を有しないストレート型、芯鞘型、芯：PP、鞘：PE、繊度：0.2 dtex、繊維長：3 mm）100 部とし、実施例 1 と同様な方法で坪量 8.0 g/m<sup>2</sup>、厚さ 22 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。次いで、実施例 1 と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0106] 比較例 4

繊維配合を、繊度 0.6 dtex、繊維長 5 mm の延伸 PET 繊維を 60 部と繊度 0.2 dtex、繊維長 3 mm のバイнда用未延伸 PET 繊維 40 部とし、パルパーにより水中に分散し、濃度 0.5 質量% の均一な抄紙スラリーを調製し、円網型抄紙機を用いて湿紙ウェブを得て、表面温度 140 °C のシリンドラードライヤーによって乾燥し、シートを得た。片方のロールがクロムメッキされた鋼製ロールであり、他方のロールがショアー D 硬度 92 の樹脂ロールであり、鋼製ロールの表面温度が室温のカレンダー装置により、得られたシートをカレンダー処理し、坪量が 5.1 g/m<sup>2</sup>、厚さ 23 μm の固体電解質担持用不織布を作製した。

[0107] 実施例及び比較例の固体電解質担持用不織布及び固体電解質シートについて、物性の測定と評価を行い、結果を表1及び表2に示した。

[0108] <不織布の坪量>

JIS P8124:2011に準拠して、不織布の坪量を測定した。

[0109] <不織布の厚さ>

JIS B7502:2016に規定された外側マイクロメーターを用いて、5N荷重時の厚さを測定した。

[0110] <不織布の通気度>

各固体電解質担持用不織布について、流れ方向100mm×幅方向100mmのサンプル片を切り出し、通気性試験機（カトーテック株式会社製、商品名KES-F8-AP1）を用いて、通気抵抗を測定し、下記の計算式1から通気度を求めた。

[0111] -計算式1-

通気度 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・sec) = 12.5 / 通気抵抗

[0112] <プロセス走行性>

固体電解質シートを作製する際に、固体電解質担持用不織布を固体電解質スラリーに連続して浸漬し、プレスロールでニップし、乾燥する際に、担持用不織布が工程の張力に耐えられず、担持用不織布の幅方向における収縮や走行中の皺を目視にて観察し、次の評価基準で評価した。

[0113] ○：走行中の担持用不織布において、幅の収縮や皺が発生しない。

△：走行中の担持用不織布において、幅が僅かに収縮するが、皺が発生しない。

×：走行中の担持用不織布において、幅が収縮し、皺が発生する。

[0114] <固体電解質の含浸性>

固体電解質スラリーが担持用不織布に浸透する時間と固体電解質シートの断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、固体電解質の含浸状態を次の評価基準で評価した。

[0115] ○：担持用不織布を浸漬後、固体電解質スラリーがすぐに浸透し、担持用

不織布の内部まで十分に固体電解質が含浸されている。

△：担持用不織布に固体電解質スラリーを浸透させるため、塗工速度を下げて浸透する時間を長くする必要があったが、担持用不織布の内部に固体電解質が含浸されている。

×：担持用不織布に固体電解質スラリーを浸透させるため、塗工速度を下げて浸透する時間を長くしたが、担持用不織布の内部に固体電解質が含浸されていない部分がある。

[0116] <固体電解質層のひび割れ>

固体電解質シートの断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、固体電解質のひび割れ状態を次の評価基準で評価した。

[0117] ○：固体電解質層において、繊維の近傍にひび割れがない。

△：固体電解質層において、繊維の近傍にかすかにひび割れが見られる。

×：固体電解質層において、繊維の近傍に大きなひび割れが見られる。

[0118] <固体電解質シートの自立性>

固体電解質シートを100mm角のトムソン刃で打ち抜き、得られた固体電解質シートをピンセットで挟み、揺らして、自立性を目視にて観察し、次の評価基準で評価した。

[0119] ○：シート形状を維持でき、固体電解質の脱落がない。

△：シート形状を維持できているが、固体電解質が僅かに脱落する。

×：固体電解質が不織布から脱落する。

[0120] <固体電解質シートの可撓性>

固体電解質シートを、3cmφの丸棒に巻き付け、折れ曲がりや固体電解質の脱落がないかを目視にて観察し、次の評価基準で評価した。

[0121] ○：折れ曲がりや固体電解質の脱落がない。

△：折れ曲がりや固体電解質の脱落が僅かに見られる。

×：折れ曲がりや固体電解質の脱落がある。

[0122]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
繊維 配合	捲縮熱融着性複合繊維 (PP/PE芯鞘型) 0.2dtex 3mm	質量部	80	-	-	-	80	80	60
	捲縮熱融着性複合繊維 (PP/PE芯鞘型) 0.4dtex 5mm	質量部	-	80	-	-	-	-	-
	捲縮熱融着性複合繊維 (PP/PE芯鞘型) 0.8dtex 5mm	質量部	-	-	80	-	-	-	-
	捲縮熱融着性複合繊維 (PET/変性PET芯鞘型) 0.5dtex 5mm	質量部	-	-	-	70	-	-	-
	PP繊維 0.3dtex 3mm	質量部	20	20	20	-	20	20	40
	延伸PET繊維 0.6dtex 5mm	質量部	-	-	-	30	-	-	-
	捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数	個/インチ	14	14	14	14	14	6	25
	担持用不織布 (不織布A)の坪量	g/m <sup>2</sup>	5.0	5.0	5.3	5.2	8.0	5.0	5.0
	担持用不織布 (不織布A)の厚さ	μm	30	33	35	30	27	25	34
	担持用不織布 (不織布A)の通気度	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・sec	350	870	1760	2450	155	300	400
評価	プロセス走行性	-	○	○	○	○	○	○	△
	固体電解質の含浸性	-	○	○	○	○	○	○	○
	固体電解質層のひび割れ	-	○	△	○	○	○	○	○
	固体電解質シートの自立性	-	○	○	○	○	○	○	○
	固体電解質シートの可撓性	-	○	○	○	○	○	○	○

[0123] [表2]

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
繊維 配合	(捲縮)熱融着性複合繊維 (PP/PE芯鞘型) 0.2dtex 3mm	80	80	100	55	-	100	-
	捲縮熱融着性複合繊維 (PET/変性PET芯鞘型) 0.5dtex 5mm	-	-	-	-	55	-	-
	PP繊維 0.3dtex 3mm	20	20	-	45	-	-	-
	延伸PET繊維 0.6dtex 5mm	-	-	-	-	45	-	60
	未延伸PET繊維 0.2dtex 3mm	-	-	-	-	-	-	40
	捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数	5	26	14	14	14	-	-
物性	担持用不織布 (不織布A)の坪量	5.0	5.0	8.5	5.0	5.2	8.0	5.1
	担持用不織布 (不織布A)の厚さ	20	36	27	30	38	22	23
	担持用不織布 (不織布A)の通気度	290	420	140	390	2650	140	2600
評価	プロセス走行性	○	△	○	×	×	○	△
	固体電解質の含浸性	△	○	△	○	○	×	○
	固体電解質層のひび割れ	○	○	○	△	×	○	×
	固体電解質シートの自立性	○	○	△	○	△	○	○
	固体電解質シートの可撓性	○	○	○	○	○	○	○

- [0124] 表1に示したように、実施例1～11で作製した固体電解質担持用不織布は、捲縮熱融着性複合繊維を用いた不織布Aであり、捲縮熱融着性複合繊維の含有量が60質量%以上、100質量%以下である。実施例1～11の固体電解質担持用不織布は、引張強度が強く、プロセス走行性に優れていた。また、固体電解質の含浸性に優れ、固体電解質層を薄膜化する熱プレス工程において、捲縮熱融着性複合繊維が塑性変形することで、固体電解質層にひび割れがほとんど発生しなかった。また、実施例1～11の固体電解質シートは、自立性と可撓性に優れていた。
- [0125] 実施例1～3の比較から、捲縮熱融着性複合繊維が、芯がポリプロピレン系重合体からなり、鞘が、芯で用いたポリプロピレン系重合体よりも融点の低いポリオレフィン系重合体からなる、捲縮芯鞘型熱融着性複合繊維であり、織度が0.1～0.4 d t e xである実施例1及び2の担持用不織布は、固体電解質層にひび割れが観察されなかった。
- [0126] 実施例1と実施例8の比較から、捲縮熱融着性複合繊維の含有量が60質量%以上である実施例1の担持用不織布は、引張強度が向上し、プロセス走行性が優れていた。
- [0127] 実施例1、6、7、9及び10の比較から、捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数が6～25個/インチである実施例1、6及び7の担持用不織布は、捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数が5個/インチである実施例9の担持用不織布よりも、担持用不織布が嵩高になるため、固体電解質の含浸性が向上し、また、捲縮熱融着性複合繊維の捲縮数が25個/インチを超えた実施例10の担持用不織布よりも、担持用不織布の地合が良くなり、引張強度が強くなって、プロセス走行性が優れていた。
- [0128] 実施例5と実施例11の比較から、実施例11の担持用不織布は、通気度が $150\text{ cm}^3/\text{ cm}^2 \cdot \text{ sec}$ 未満であるため、固体電解質スラリーを担持用不織布内部に浸透させるため、実施例5の担持用不織布よりも塗工速度を下げる必要があった。また、緻密性が高いため、固体電解質の脱落が僅かに見られた。

[0129] 捲縮熱融着性複合繊維の含有量が60質量%未満である比較例1と比較例2の担持用不織布は、担持用不織布の引張強度が低下したため、プロセス走行性が悪化した。また、比較例2の担持用不織布では、固体電解質層において、繊維の近傍に大きなひび割れが発生した。

[0130] 捲縮熱融着性複合繊維を用いていない比較例3の担持用不織布は、担持用不織布の緻密性が高いため、固体電解質が担持用不織布内部に含浸し難くなった。

[0131] 捲縮熱融着性複合繊維を含有していない比較例4の担持用不織布は、担持用不織布の通気度に優れ、固体電解質の含浸性に優れるものの、引張強度が低下したため、プロセス走行性が低下し、固体電解質層は薄膜化する際の熱プレス工程において、薄膜化し難く、ひび割れし易くなった。

[0132] 実施例12

<不織布Aの作製>

捲縮熱融着性複合繊維（芯鞘型、芯：PP、鞘：PE、織度：0.2dte<sub>x</sub>、繊維長：3mm、捲縮数：14個/インチ）80質量部と0.3dte<sub>x</sub>、繊維長3mmのPP繊維20質量部をパルパーにより水中に分散し、濃度0.5質量%の均一な抄紙スラリーを調成し、円網型抄紙機を用いて湿紙ウェブを得て、表面温度133℃のシリンダードライヤーによって乾燥し、坪量が3.5g/m<sup>2</sup>の不織布Aを作製した。不織布Aを観察したところ、直径0.2~0.8mmφの穴欠点が存在していた。

[0133] <担持用不織布の作製>

メルトブロー不織布製造装置を用いて、ポリプロピレン系重合体を吐出し、不織布Aの片面に平均繊維径が1.5μm、坪量が1.2g/m<sup>2</sup>の不織布Bを積層した。次に、片方のロールがクロムメッキされた鋼製ロールであり、他方のロールがショアーA硬度70の樹脂ロールで、鋼製ロールの表面温度が室温であるカレンダーで軽くニップして、坪量が4.7g/m<sup>2</sup>、厚さ30μmの固体電解質担持用不織布を作製した。

[0134] <固体電解質スラリーの調製>

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  (80:20モル%) 非晶質粉末に、SBR (電解質層結着剤) のキシレン溶液をSBRが非晶質粉末の質量に対して1質量%となるように添加することで、1次混合液を調製した。さらに、この1次混合液に、NBR (電解質層結着剤) のキシレン溶液をNBRが非晶質粉末の質量に対して0.5質量%となるように添加することで、2次混合液を調製した。さらに、この2次混合液に、粘度調整のために、脱水キシレンを適量添加することで、3次混合液を調製した。さらに、粉末の分散性を向上させるため、空間、混合液、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して、3分の1ずつを占めるように、3次混合液及び直径5mmのジルコニアボールを混練容器に投入した。これにより調製された4次混合液を自転公転ミキサーに投入し、3000rpmで3分間攪拌することで、固体電解質スラリーを調製した。

[0135] <固体電解質シートの作製>

固体電解質担持用不織布は、連続して上方からガイドローラーを経て、前述の固体電解質スラリーを入れた塗工槽内に導かれる。塗工槽内において、固体電解質スラリーに浸漬され、固体電解質を担持用不織布の内部まで含浸させることを目的として、塗工槽内のロールプレスでニップされ、ガイドローラーを経て上に引き上げられる。その後、担持用不織布の両面は、プラスチックブレードを当てて平滑にされ、余分な固体電解質スラリーが掻き落とされ、固体電解質を含浸させた担持用不織布を熱風乾燥機に導き、両面から乾燥させる。その後、得られた固体電解質担持シートを温度120℃、5t/cm<sup>2</sup>の荷重で熱プレス加工し、固体電解質シートを作製した。

[0136] 実施例13

実施例12で作製した坪量3.5g/m<sup>2</sup>の不織布Aに、エレクトロスピンニング製造装置を用いて、ポリビニルアルコールの高分子溶液を静電紡糸し、平均繊維径が0.6μmの極細繊維を不織布A表面の片面に吹き付けて、坪量が1.2g/m<sup>2</sup>の不織布Bを積層した。次に、片方のロールがクロムメッキされた鋼製ロールであり、他方のロールがショアーA硬度70の樹脂ロー

ルで、鋼製ロールの表面温度が室温であるカレンダーで軽くニップして、坪量が $4.7 \text{ g/m}^2$ 、厚さ $31 \mu\text{m}$ の固体電解質担持用不織布を作製した。続いて、実施例12と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0137] 実施例14

坪量 $3.0 \text{ g/m}^2$ とした以外は、実施例12と同様の方法で不織布Aを作製した。不織布Aを観察したところ、直径 $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ の穴欠点が存在していた。不織布Aに、エレクトロスピンニング製造装置を用いて、ポリビニルアルコールの高分子溶液を静電紡糸し、平均繊維径が $0.6 \mu\text{m}$ の極細繊維を不織布Aの両面に各坪量が $1.0 \text{ g/m}^2$ の不織布Bを吹き付けて積層した。次いで、片方のロールがクロムメッキされた鋼製ロールであり、他方のロールがショアーA硬度70の樹脂ロールで、鋼製ロールの表面温度が室温であるカレンダーで軽くニップして、坪量が $5.0 \text{ g/m}^2$ 、厚さ $34 \mu\text{m}$ の固体電解質担持用不織布を作製した。続いて、実施例12と同様の方法で、固体電解質シートを作製した。

[0138] 実施例及び比較例の固体電解質担持用不織布及び固体電解質シートについて、物性の測定と評価を行い、結果を表3に示した。

[0139] <穴欠点の有無>

作製した固体電解質シートを目視にて観察し、不織布Aに穴欠点が存在した部分に固体電解質が担持できずに穴欠点として残存するかどうかを確認した。穴欠点が残存する場合、固体電解質シートとしては使用できない。

[0140]

[表3]

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	
不織布A	捲縮熱融着性複合繊維 (PP/PE芯鞘型) 0.2dtex 3mm	質量部	80	80	80
	PP繊維 0.3dtex 3mm	質量部	20	20	20
	芯鞘型熱融着性複合繊維の捲縮数	個/インチ	14	14	14
	不織布Aの坪量	g/m <sup>2</sup>	3.5	3.5	3.0
不織布B	不織布Bの製造方法		M	E	E
	不織布Bの坪量(片面)	g/m <sup>2</sup>	1.2 片面	1.2 片面	1.0 両面
	平均繊維径	μm	1.5	0.6	0.6
物性	担持用不織布の坪量	g/m <sup>2</sup>	4.7	4.7	5.0
	担持用不織布の厚さ	μm	30	31	34
評価	穴欠点の有無	—	無	無	無
	プロセス走行性	—	○	○	○
	固体電解質の含浸性	—	○	○	○
	固体電解質層のひび割れ	—	○	○	○
	固体電解質シートの自立性	—	○	○	○
	固体電解質シートの可撓性	—	○	○	○

※不織布Bの製造方法; M: メルトブロー法、E: エレクトロスピンニング法

[0141] 表3に示したように、実施例12～14で作製した固体電解質担持用不織布は、捲縮熱融着性複合繊維を用いた不織布Aの少なくとも一方の表面に、平均繊維径が2μm以下の極細繊維からなる不織布Bが積層されている。不織布Aには穴欠点が発生していたが、不織布Bがその穴欠点を塞ぎ、固体電解質を担持することができた。また、引張強度が強く、プロセス走行性に優れていた。また、固体電解質の含浸性に優れ、固体電解質層を薄膜化する熱プレス工程において、捲縮熱融着性複合繊維が塑性変形することで、固体電解質層にひび割れがほとんど発生しなかった。また、実施例12～14の固

体電解質シートは、自立性と可撓性に優れていた。

### 産業上の利用可能性

[0142] 本発明の固体電解質担持用不織布及び固体電解質シートは、全固体リチウム電池に好適に使用できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質を担持するための固体電解質担持用不織布であって、捲縮を有する熱融着性複合繊維が60質量%以上100質量%以下で含有され且つ熱融着されている不織布Aであることを特徴とする固体電解質担持用不織布。
- [請求項2] 捲縮を有する熱融着性複合繊維の捲縮数が6～25個／インチである請求項1記載の固体電解質担持用不織布。
- [請求項3] 捲縮を有する熱融着性複合繊維が、芯がポリプロピレン系重合体からなり、鞘が、芯で用いられたポリプロピレン系重合体よりも融点の低いポリオレフィン系重合体からなる、芯鞘型の熱融着性複合繊維であり、織度が0.1～0.4 d t e xである請求項1又は2記載の固体電解質担持用不織布。
- [請求項4] 不織布Aの通気度が $150 \sim 2500 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質担持用不織布。
- [請求項5] 不織布Aの少なくとも一方の表面に、平均繊維径が $2 \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布Bが積層されている請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質担持用不織布。
- [請求項6] 不織布Bが、メルトブロー法又はエレクトロスピンング法で形成された不織布である請求項5記載の固体電解質担持用不織布。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の固体電解質担持用不織布と、該固体電解質担持用不織布に担持されている固体電解質とを有することを特徴とする固体電解質シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/012789

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. D04H1/541(2012.01)i, D04H1/544(2012.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M50/417(2021.01)i, H01M50/44(2021.01)i, H01M50/446(2021.01)i FI: H01M50/44, H01M10/0562, D04H1/541, D04H1/544, H01M50/446, H01M50/417 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. H01M50/409-50/457, H01M10/05-10/0587, D04H1/00-18/04		
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		1971-2021
Registered utility model specifications of Japan		1996-2021
Published registered utility model applications of Japan		1994-2021
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.
Y A	JP 2020-024860 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 13 February 2020 (2020-02-13), paragraphs [0008]- [0012]	1-4, 7 5-6
Y A	JP 2015-041458 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 02 March 2015 (2015-03-02), paragraphs [0012], [0013], [0016], [0033], [0039], example 6	1-4, 7 5-6
Y A	JP 2018-101641 A (FURUKAWA CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28), paragraphs [0032], [0036]	4 5-6
A	JP 11-273653 A (TOYOBO CO., LTD.) 08 October 1999 (1999-10-08), paragraph [0022]	5-6
A	JP 2005-330643 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 December 2005 (2005-12-02), paragraphs [0008]- [0015]	5-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 01 June 2021	Date of mailing of the international search report 15 June 2021	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/012789

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-139482 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04), claim 1	5-6
A	JP 2016-031789 A (NIPPON KODOSHI CORP.) 07 March 2016 (2016-03-07), claim 1	5-6
A	JP 2003-157897 A (JAPAN VILENE CO., LTD.) 30 May 2003 (2003-05-30), claim 1	5-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/012789

JP 2020-024860 A	13 February 2020	(Family: none)
JP 2015-041458 A	02 March 2015	(Family: none)
JP 2018-101641 A	28 June 2018	(Family: none)
JP 11-273653 A	08 October 1999	(Family: none)
JP 2005-330643 A	02 December 2005	(Family: none)
JP 2016-139482 A	04 August 2016	(Family: none)
JP 2016-031789 A	07 March 2016	(Family: none)
JP 2003-157897 A	30 May 2003	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D04H 1/541(2012.01)i; D04H 1/544(2012.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i FI: H01M50/44; H01M10/0562; D04H1/541; D04H1/544; H01M50/446; H01M50/417		
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）） H01M50/409-50/457; H01M10/05-10/0587; D04H1/00-18/04 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 A	JP 2020-024860 A（三菱製紙株式会社）13.02.2020（2020-02-13） 段落0008-0012	1-4,7 5-6
Y A	JP 2015-041458 A（三菱製紙株式会社）02.03.2015（2015-03-02） 段落0012-0013, 0016, 0033, 0039, 実施例6	1-4,7 5-6
Y A	JP 2018-101641 A（古河機械金属株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 段落0032, 0036	4 5-6
A	JP 11-273653 A（東洋紡績株式会社）08.10.1999（1999-10-08） 段落0022	5-6
A	JP 2005-330643 A（東レ株式会社）02.12.2005（2005-12-02） 段落0008-0015	5-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.06.2021	国際調査報告の発送日 15.06.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 森 透 4X 8394 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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	JP 2016-139482 A (三星電子株式会社) 04.08.2016 (2016 - 08 - 04) 請求項1	5-6
A	JP 2016-031789 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 07.03.2016 (2016 - 03 - 07) 請求項1	5-6
A	JP 2003-157897 A (日本バイリーン株式会社) 30.05.2003 (2003 - 05 - 30) 請求項1	5-6

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/012789

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2020-024860 A	13.02.2020	(ファミリーなし)	
JP 2015-041458 A	02.03.2015	(ファミリーなし)	
JP 2018-101641 A	28.06.2018	(ファミリーなし)	
JP 11-273653 A	08.10.1999	(ファミリーなし)	
JP 2005-330643 A	02.12.2005	(ファミリーなし)	
JP 2016-139482 A	04.08.2016	(ファミリーなし)	
JP 2016-031789 A	07.03.2016	(ファミリーなし)	
JP 2003-157897 A	30.05.2003	(ファミリーなし)	