

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



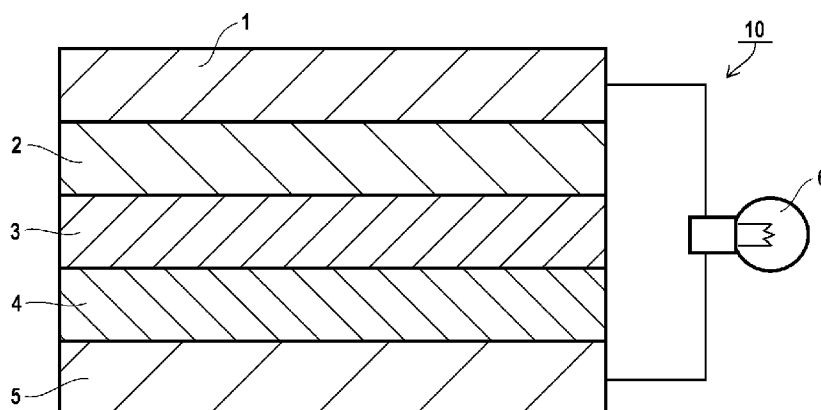
(10) 国際公開番号

WO 2018/043382 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030696
- (22) 国際出願日: 2017年8月28日(28.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-168290 2016年8月30日(30.08.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牧野 雅臣 (MAKINO, Masaomi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
三村 智則 (MIMURA, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(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) Abstract: A solid electrolyte composition which contains a sulfide-based inorganic solid electrolyte, an active material having a surface that is covered by an oxide having ion conductivity, and a dispersion medium, and wherein the dispersion medium contains a specific polar dispersion medium; a solid electrolyte-containing sheet which comprises a layer containing a sulfide-based inorganic solid electrolyte, an active material having a surface that is covered by an oxide having ion conductivity, and a specific polar dispersion medium; an all-solid-state secondary battery; a method for producing a solid electrolyte-containing sheet; and a method for producing an all-solid-state secondary battery.

(57) 要約: 硫化物系無機固体電解質と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質と、分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、分散媒が特定の極性分散媒を含む固体電解質組成物、硫化物系無機固体電解質と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質と、特定の極性分散媒とを含有する層を有する固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法。



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, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

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

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。

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高エネルギー密度化が可能となり、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、全固体二次電池を作製するための組成物およびシートの開発が進められている（非特許文献1等）。

全固体二次電池の開発においては、例えば、全固体二次電池の稼働時に、

正極活物質と硫化物系無機固体電解質との界面に高抵抗層が形成されることに伴い電池抵抗が増加してしまうという問題点が知られている。この問題点に対しては、イオン伝導性材料で被覆された正極活物質を使用することが提案されており、圧粉成型による正極活物質層の形成が行われている。例えば、特許文献1に記載の発明では、 LiNbO_3 でコートした LiCoO_2 （正極活物質）と硫化物固体電解質材料の脱水ヘプタン分散液を乾燥して、ヘプタンを除去した正極合剤を調製し、この正極合剤を加圧成型することで正極活物質層を成型している。また、特許文献2に記載の発明では、 LiNbO_3 でコートした LiCoO_2 （正極活物質）と硫化物固体電解質粒子をポリビニレンジフルオリド（PVdF）の酪酸ブチル溶液に分散し、得られた正極用スラリーを塗工、乾燥して正極を作製している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-81905号公報

特許文献2：特開2016-12495号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2013」（平成25年8月）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、近年要求されるより高い電池性能を満たすには、特許文献1及び2に記載の発明では十分とはいえず、特に、初期電圧及びサイクル特性のさらなる向上が求められている。

[0007] 上記事情に鑑み、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、上記要求を満たすためには、全固体二次電池の作製に用いる固体電解質組成物の分散安定性が重要な要素であり、硫化物系無機固体電解質のイオン伝導性の低下を抑制し

つつ、イオン伝導性酸化物で被覆された活物質及び硫化物系無機固体電解質の分散性を向上させた固体電解質組成物を用いて電極活物質層を形成することにより、高い初期電圧及びサイクル特性を示す全固体二次電池が得られることが明らかとなってきた。

すなわち、本発明は、分散安定性に優れ、全固体二次電池の初期電圧及びサイクル特性を高め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、イオン伝導度及び結着性に優れ、全固体二次電池の初期電圧及びサイクル特性を高めることができる固体電解質含有シートを提供することを課題とする。さらに、本発明は、高い初期電圧及びサイクル特性を有する全固体二次電池を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記の優れた性能を有する固体電解質含有シートおよび全固体二次電池それぞれの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質(A)と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質(B)と、分散媒(C)とを含有する固体電解質組成物であって、

分散媒(C)が下記条件1及び2を満たす極性分散媒(C1)を含む固体電解質組成物。

<条件1>

下記極性基群から選択される少なくとも1つの極性基を有する。

<極性基群>

ヒドロキシ基、スルファニル基、エーテル基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、シアノ基。

<条件2>

上記極性基と結合する置換基のうち少なくとも1つが、分岐構造を有する炭化水素基である。

<2>

極性分散媒（C1）が脂環式化合物である<1>に記載の固体電解質組成物。

<3>

極性分散媒（C1）が下記式（1）で表される<1>に記載の固体電解質組成物。

[0009] [化1]

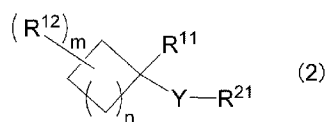


[0010] 上記式中、Xは—O—、—S—、—NR³—、—C(=O)—、—C(=O)O—又は—C(=O)NR⁴—を示す。R¹及びR²は、各々独立に水素原子又は炭化水素基を示す。ただし、R¹及びR²のうち少なくとも一方は、分岐構造を有する炭化水素基である。R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。R³及びR⁴は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

<4>

極性分散媒（C1）が、下記式（2）で表される<3>に記載の固体電解質組成物。

[0011] [化2]



[0012] 上記式中、Yは—O—、—S—、—NR¹³—、—C(=O)—、—C(=O)O—又は—C(=O)NR¹⁴—を示す。R¹¹は水素原子又はアルキル基を示す。R¹²はアルキル基を示し、R²¹は水素原子又はアルキル基を示す。nは0～5の整数であり、mは0～2n+4の整数である。R¹²が複数個存在する場合、複数個のR¹²は互いに同一でも異なってもよい。R¹³及びR¹⁴

は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

<5>

極性分散媒（C1）の1013hPaにおける沸点が100℃以上180℃以下である<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<6>

バインダー（D）を含有する<1>～<5>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<7>

導電助剤（E）を含有する<1>～<6>に記載の固体電解質組成物。

<8>

バインダー（D）が、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、含フッ素樹脂及び炭化水素系熱可塑性樹脂のうちの少なくとも1種である<6>に記載の固体電解質組成物。

<9>

バインダー（D）が極性基（a）を有する<6>または<8>に記載の固体電解質組成物。

<10>

バインダー（D）が、平均粒子径10～1000nmの粒子である<6>、<8>および<9>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<11>

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硫化物系無機固体電解質（A）と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質（B）と、下記条件1及び2を満たす極性分散媒（C1）とを含有する層を有する固体電解質含有シートであって、

層中における極性分散媒（C1）の含有量が1ppm以上10000ppm以下である固体電解質含有シート。

<条件1>

下記極性基群から選択される少なくとも1つの極性基を有する。

<極性基群>

ヒドロキシ基、スルファニル基、エーテル基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、シアノ基。

<条件2>

上記極性基と結合する置換基のうち少なくとも1つが、分岐構造を有する炭化水素基である。

<12>

<1>~<10>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し、塗膜を形成する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

<13>

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、

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層が<11>に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

<14>

<12>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。

[0013] 本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、単に「アクリル」又は「(メタ)アクリル」と記載するときは、メタアクリル及び／又はアクリルを意味する。また、単に「アクリロイル」又は「(メタ)アクリロイル」と記載するときは、メタアクリロイル及び／又はアクリロイルを意味する。

本明細書において、「常圧」とは1013hPa(760mmHg)であり、「常温」とは25℃である。

[0014] 本明細書において、質量平均分子量は、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1 mL/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、溶解するものであればTHFを用いることとする。

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

発明の効果

[0015] 本発明の固体電解質組成物は、分散安定性に優れ、これを用いて電極活物質層を形成することにより、全固体二次電池の初期電圧及びサイクル特性を高めることができる。本発明の固体電解質含有シートは、イオン伝導度及び結着性に優れ、これを電極活物質層として用いることにより、全固体二次電池の初期電圧及びサイクル特性を高めることができる。本発明の全固体二次電池は、高い初期電圧及びサイクル特性を示すことができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記の優れた性能を有する固体電解質含有シートおよび全固体二次電池それぞれを好適に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [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。

[図2]図2は、実施例で使用した装置を模式的に示す縦断面図である。

[図3]図3は、実施例で作製した全固体二次電池（コイン電池）を模式的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] <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、上記負極活物質層及び／又は正極活物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、上記負極活物質層及び／又は正極活物質層として好適である。

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。

[0018] 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、 $10 \sim 1,000 \mu m$ 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。

[0019] <固体電解質組成物>

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硫化物系無機固体電解質(A)と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質(B)と、分散媒(C)とを含有する固体電解質組成物であって、分散媒(C)が後述の条件1及び2を満たす極性分散媒(C1)を含む。

以下、組成物中の各成分について詳述する。

[0020] (硫化物系無機固体電解質 (A))

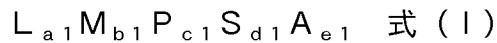
本発明の固体電解質組成物は、硫化物系無機固体電解質 (A) を含有する。

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ニル) 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、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩 (LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など) とともに明確に区別される。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。

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及び (ii) 酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明では、硫化物系無機固体電解質が用いられる。

[0021] 本発明に用いられる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硫化物系無機固体電解質が挙げられる。



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。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1 : b1 : c1 : d1 : e1は1～12 : 0～5 : 1 : 2～12 : 0～10を満たす。a1はさらに、1～9が好ましく、1.5～7.5がより好ましい。b1は0～3が好ましい。d1はさらに、2.5～10が好ましく、3.0～8.5がより好ましい。e1はさらに、0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

[0022] 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。

[0023] 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 ））、単体燐、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。

[0024] 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。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0025] 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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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、溶液法および熔融急冷法を挙げられる。常温（ 25°C ）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。

[0026] 硫化物系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、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、硫化物系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。硫化物系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 20 mL 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、 1 kHz の超音波を 10 分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／

散乱式粒度分布測定装置LA-920（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JIS Z 8828:2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

[0027] 硫化物系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、15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。

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

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80℃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。

[0028]（酸化物系無機固体電解質）

本発明の固体電解質組成物は、上記硫化物系無機固体電解質（A）の他に、本発明の効果を奏する範囲内で、酸化物系無機固体電解質を含有してもよい。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。

[0029] 具体的な化合物例としては、例えば $Li_{x_a}La_{y_a}TiO_3$ [$x_a=0.3\sim0.7$ 、 $y_a=0.3\sim0.7$]（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, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_b は $5\leq x_b\leq 10$ を満たし、 y_b は $1\leq y_b\leq 4$ を満たし、 z_b は $1\leq z_b\leq 4$ を満たし、 m_b は $0\leq m_b$

≤ 2 を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ 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, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_c は $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。) 、 Li_{x_d}
 $(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$) 、 $Li_{(3-2x_e)}M^{e_e}_{x_e}D^{e_e}O$ (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。) 、 $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$) 、 $Li_{x_g}S_{y_g}O_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$) 、 $Li_3BO_3-Li_2SO_4$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w は $w < 1$) 、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1+x_h+y_h}(Al, Ga)_{x_h}(Ti, Ge)_{2-x_h}Si_{y_h}P_{3-y_h}O_{12}$ (ただし、 $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$) 、ガーネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。またLi、P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(Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、 $LiPOD^1$ (D^1 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種) 等が挙げられる。また、 LiA^1ON (A^1 は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種) 等も好ましく用いることができる。

[0030] 上記酸化物固体電解質の体積平均粒子径及び測定方法は、硫化物系無機固体電解質(A)の体積平均粒子径及び測定方法の記載を好ましく適用すること

とができる。

[0031] <イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質（B）>

本発明の固体電解質組成物は、正極活物質または負極活物質と硫化物系無機固体電解質との界面における高抵抗層の形成を抑制することにより、電池抵抗の増加を効果的に抑制する観点から、イオン伝導性を有する酸化物（以下、イオン伝導性酸化物とも称す。）で表面被覆されている活物質（B）（以下、コート活物質（B）とも称す。）を含有する。

本明細書において、「イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている」とは、活物質表面の少なくとも一部がイオン伝導性を有する酸化物で被覆されていることを意味し、本発明の効果を奏する限り、活物質表面の全部または一部が、均一または不均一に被覆されている態様を含む。

[0032] （１）イオン伝導性酸化物

活物質を被覆するイオン伝導性酸化物としては、リチウムイオン伝導性酸化物が好ましく、例えば、一般式 Li_xAO_y （Aは、B、C、Al、Si、P、S、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、Sc、V、Y、Ca、Sr、Ba、Hf、Ta、Cr又はWであり、x及びyは正の数である。）で表される酸化物を挙げることができる。具体的には、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （LTO）、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 （LZO）、 LiNbO_3 （LNbO）、 Li_2MoO_4 及び Li_2WO_4 等が挙げられ、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2ZrO_3 又は LiNbO_3 が好ましい。

また、リチウムイオン伝導性酸化物は、複合酸化物であってもよい。活物質を被覆する複合酸化物としては、上記リチウムイオン伝導性酸化物の任意の組み合わせを採用することができ、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、及び、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。

[0033] 活物質を被覆するイオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、0.1nm以上100nm以下であることが好ましく、1nm以上20nm以下であること

がより好ましい。イオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いて測定することができる。

イオン伝導性酸化物は活物質の粒子表面に均一な膜厚で被覆させることが好ましいが、本発明の作用効果を得られる限り、不均一な膜厚であっても許容される。

[0034] 一般的なコート活物質（B）の作製法としては、ゾルゲル法でイオン伝導性酸化物の前駆体（以下、ゾルゲル溶液とも称す。）を調製し、この前駆体を活物質に適用する方法が挙げられる。適用方法としては、活物質をゾルゲル溶液に浸漬させる方法及びゾルゲル溶液を活物質に噴霧させる方法等が挙げられる。

ゾルゲル法で作製された活物質は焼成することが好ましい。焼成温度は200℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましく、300℃以上がさらに好ましい。

[0035] （2）イオン伝導性酸化物で表面被覆されている活物質

イオン伝導性酸化物で表面被覆されている活物質としては、全固体二次電池において常用される活物質が特に制限されることなく挙げられる。

活物質とは、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物質である。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。

[0036] ー正極活物質ー

本発明に用いられる正極活物質は、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（I a）族の元素、第2（II a）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。

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。

[0037] （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]）、 $LiNiO_2$ （ニッケル酸リチウム） $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ （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。

（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、 Li_2FePO_4F 等のフッ化リン酸鉄塩、 Li_2MnPO_4F 等のフッ化リン酸マンガン塩および Li_2CoPO_4F 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、 LiCO 、 NCA 又は NMC がより好ましい。

[0038] 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。

[0039] ー負極活物質ー

本発明に用いられる負極活物質は、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、 Sn 、 Si 、 Al および 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、特には制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0040] 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、グラファイトウィスカーならびに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0041] 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ドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 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、結晶性の回折線を有してもよい。

[0042] 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（VB）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、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅およびSnSiS₃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、Li₂SnO₂であってもよい。

[0043] 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Li₄Ti₅O₁₂（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。

[0044] 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。

[0045] 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、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ 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旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒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。

[0046] 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。

[0047] (3) コート活物質 (B)

本発明に用いられるコート活物質 (B) 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。

以下、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている正極活物質を「コート正極活物質」、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている負極活物質を「コート負極活物質」とそれぞれ称することがある。

本発明において、コート正極活物質を含有する固体電解質組成物は正極用組成物、コート負極活物質を含有する固体電解質組成物は負極用組成物として用いられる。

なお、コート正極活物質及び／又はコート負極活物質の表面は、上記イオン伝導性酸化物での表面被覆の前後いずれかにおいて、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。

また、コート正極活物質及び／又はコート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。

コート活物質の表面を形成するイオン伝導性を有する酸化物層の中、酸化物層の内側または酸化物層の外側には、導電性物質、たとえば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）が含まれていても良い。

[0048] 正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの、コート正極活物質の質量（ 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。負極活物質層を形成する場合における、コート負極活物質の目付量についても、正極活物質層を形成する場合と同様である。

コート正極活物質の、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、１０～９５質量％が好ましく、３０～９０質量％がより好ましく、５０～８５質量％がさらに好ましく、５５～８０質量％が特に好ましい。また、コート負極活物質の、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。

[0049] コート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。コート正極活物質の体積平均粒子径（球換算平均粒子径）は特に限定されなが、例えば、０．１～５０ μm とすることができる。コート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。コート負極活物質の平均粒子径は特に限定されていないが、例えば、０．１～６０ μm とすることができる。コート正極活物質及びコート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。

[0050] 本発明の固体電解質組成物は、本発明の効果を奏する限り、コート活物質（Ｂ）の他に、イオン伝導性酸化物で被覆されていない、上記（２）イオン伝導性酸化物で被覆される活物質で記載する活物質を含有することも可能で

ある。

[0051] (分散媒 (C))

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 (C) を含有する。本発明に用いられる分散媒 (C) は、下記条件 1 及び 2 を満たす極性分散媒 (C 1) を含む。

<条件 1>

下記極性基群から選択される少なくとも 1 つの極性基を有する。

<極性基群>

ヒドロキシ基 ($-OH$)、スルファニル基 ($-SH$)、エーテル基 ($-O-$)、スルフィド基 ($-S-$)、アミノ基 ($-N(R^{03})_2$)、アミド基 ($-C(=O)NR^{04}-$)、エステル基 ($-C(=O)O-$)、カルボニル基 ($-C(=O)-$)、カーボネート基 ($-OC(=O)O-$)、カルボキシ基 ($-C(=O)OH$)、シアノ基 ($-CN$)。

<条件 2>

上記極性基と結合する置換基のうち少なくとも 1 つが、分岐構造を有する炭化水素基である。

[0052] 本明細書において、「極性基と結合する置換基」とは、極性基における結合手と結合する置換基を意味する。極性基における結合手は、1 価の極性基の場合は 1 つ、2 価の極性基の場合は 2 つ存在する。上記極性基群において、1 価の極性基とは、ヒドロキシ基、スルファニル基、アミノ基、カルボキシ基及びシアノ基であり、2 価の極性基とは、エーテル基、スルフィド基、アミド基、エステル基、カルボニル基及びカーボネート基である。

具体的には、例えば、1 価の極性基を有するイソプロパノールは、極性基がヒドロキシ基で、極性基と結合する置換基がイソプロピル基であり、2 価の極性基を有するシクロペンチルエチルエーテルは、極性基がエーテル基で、極性基と結合する置換基がシクロペンチル基及びエチル基である。

ここで、 R^{03} 及び R^{04} は、各々独立に水素原子、アルキル基 (炭素数は 1 ~ 6 が好ましく、1 または 2 がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基

が挙げられる。)又はアリール基(炭素数は6~14が好ましく、6~10がより好ましい。例えば、フェニル基、トリル基が挙げられる。)を表す。

本明細書において、「分岐構造」とは、第三級炭素原子もしくは第四級炭素原子を有する構造、および、上記極性基群から選択される極性基と結合する第二級炭素原子を有する構造を意味する。なお、芳香族炭化水素基においては、実際に結合する炭素数の数から、3個の炭素原子と結合する場合を第三級炭素原子、2個の炭素原子と結合する場合を第二級炭素原子とする。すなわち、フェノールを例とすると、極性基であるヒドロキシ基と結合するフェニル基の炭素原子は第二級炭素原子となる。

[0053] 本発明の固体電解質組成物は、極性分散媒(C1)を含む分散媒(C)を含有することで、硫化物系無機固体電解質(A)及びコート活物質(B)等の成分の沈降を抑制することができるため、分散安定性に優れる。

すなわち本発明の固体電解質組成物において、分散媒(C)は、極性分散媒(C1)を含むことにより、硫化物系無機固体電解質(A)及びコート活物質(B)等の成分の分散効果を示す。

また、極性分散媒(C1)を含む分散媒(C)は硫化物系無機固体電解質(A)との反応性が低いことにより、硫化物系無機固体電解質(A)の分解を抑制すると推定される。そのため、本発明の固体電解質組成物は、硫化物系無機固体電解質(A)のイオン伝導度を、分解により大きく低下させることなく保持することができると考えられる。

[0054] (1) 極性分散媒(C1)

以下、極性分散媒(C1)の説明において、ノルマル、イソ、ネオ、tert-及びシクロ等を記載しない場合は、直鎖構造、分岐構造及び環構造のいずれをも含む意味である。また、環構造についてo-、m-、p-、1-及び2-等を記載しない場合は、置換基の位置は特に限定しないものとする。

極性分散媒(C1)は、上記条件1及び2を満たす極性分散媒である限り、特に限定されない。このような極性分散媒(C1)としては、ヒドロキシ

基を有する極性分散媒（アルコール化合物溶媒）、スルファニル基を有する極性分散媒（チオール化合物溶媒）、エーテル基を有する極性分散媒（エーテル化合物溶媒）、スルフィド基を有する極性分散媒（スルフィド化合物溶媒）、アミノ基を有する極性分散媒（アミン化合物溶媒）、アミド基を有する極性分散媒（アミド化合物溶媒）、エステル基を有する極性分散媒（エステル化合物溶媒）、カルボニル基を有する極性分散媒（ケトン化合物溶媒）、カーボネート基を有する極性分散媒（カーボネート化合物溶媒）、カルボキシ基を有する極性分散媒（カルボン酸化合物溶媒）及びシアノ基を有する極性分散媒（ニトリル化合物溶媒）等を用いることができる。以下、上記括弧内の名称で記載することもある。

これら極性分散媒（C 1）は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの極性分散媒（C 1）は、極性基と結合する置換基同士が結合して環構造を形成していてもよく、例えば、環状エーテル化合物溶媒、ラクトン化合物溶媒、ラクチド化合物溶媒及びラクタム化合物溶媒が挙げられる。

[0055] 極性基と結合する置換基（以下、「隣接置換基」と称す。）は、少なくとも炭化水素基であり、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアリール基が好ましい。

隣接置換基におけるアルキル基としては、炭素数は1～30が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

隣接置換基におけるアリール基としては、炭素数は6～20が好ましく、6～12がより好ましく、6～10がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

隣接置換基である炭化水素基同士は結合して環を形成していてもよく、炭化水素基同士が結合して形成する環としては、例えば、上記の2価の極性基（好ましくは、エーテル基）を含む環が挙げられる。炭化水素基同士が結合

して形成する環の環員数は、3～12が好ましく、3～8がより好ましく、3～6がさらに好ましく、具体的な環の骨格構造としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。ただし、炭化水素基同士が結合して形成する環は、分岐構造を有する。

[0056] 隣接置換基は、硫化物系無機固体電解質（A）との反応を抑制できる点から、立体的にかさ高いことが好ましい。

隣接置換基は、立体的かさ高さの指標を表すA値が2以上であることが好ましい。A値の実際的な上限値は5未満である。具体的な基をA値と共に示すと、エチル基（A=1.75）、ネオペンチル基（A=2）、イソプロピル基（A=2.15）、シクロヘキシル基（A=2.15）、フェニル基（A=3）及びtert-ブチル基（A>4）等が挙げられる。

ここで、立体的かさ高さを表すA値とは、シクロヘキサン環上のaxial(ax)結合とequatorial(eq)結合間の自由エネルギー差であり、ElieI, E. L.; Wilen, S. H.; Doyle, M. P. Basic Organic Stereochemistry, Wiley, 2001, p. 443. の記載を参照することができる。

[0057] 本発明において、隣接置換基のうち少なくとも1つの置換基は、分岐構造を有する炭化水素基である。

分岐構造を有する炭化水素基としては、上記隣接置換基における炭化水素基のうち、分岐構造を有する炭化水素基が挙げられ、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、イソアミル基、sec-イソアミル基およびtert-アミル基が好ましく挙げられる。なかでも、極性基と結合する原子を1番目とした際に、極性基から数えて1～3番目に分岐構造を有する基が好ましく、1または2番目に分岐構造を有する基がより好ましく、1番目に分岐構造を有する基がさらに好ましい。

分岐構造を有する炭化水素基は、脂環式炭化水素基であることが、上記か

さ高さの観点から最も好ましい。脂環式炭化水素基としては、環員数は3～12が好ましく、3～8がより好ましく、3～6がさらに好ましい。具体的な脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が好ましく挙げられる。なかでも、極性基と結合する原子を1番目とした際に、極性基から数えて1～3番目に分岐構造を有する基が好ましく、1または2番目に分岐構造を有する基がより好ましく、1番目に分岐構造を有する基がさらに好ましい。

[0058] すなわち、本発明に用いられる極性分散媒（C1）は、下記式（1）で表されることが好ましい。

[0059] [化3]



[0060] 上記式中、Xは—O—、—S—、—NR³—、—C(=O)—、—C(=O)O—又は—C(=O)NR⁴—を示す。R¹及びR²は、各々独立に水素原子又は炭化水素基を示す。ただし、R¹及びR²のうち少なくとも一方は、分岐構造を有する炭化水素基である。R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。R³及びR⁴は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

[0061] R¹及びR²における炭化水素基は、上記隣接置換基における炭化水素基と同義である。

R¹及びR²における分岐構造を有する炭化水素基は、上記隣接置換基における分岐構造を有する炭化水素基と同義である。

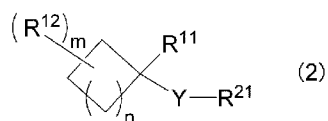
R¹及びR²が互いに結合して形成する環は、上記炭化水素基同士が結合して形成する環と同義である。

R³及びR⁴におけるアルキル基及びアリール基は、上記R⁰³及びR⁰⁴におけるアルキル基及びアリール基と同義である。

Xは、—O—、—S—、—C(=O)—又は—C(=O)O—が好ましく、—O—、—C(=O)—又は—C(=O)O—がより好ましい。

[0062] 本発明に用いられる極性分散媒（C 1）は、下記式（2）で表されることがより好ましい。

[0063] [化4]



[0064] 上記式中、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^{14}-$ を示す。R¹¹は水素原子又はアルキル基を示す。R¹²はアルキル基を示し、R²¹は水素原子又はアルキル基を示す。nは0～5の整数であり、mは0～2n+4の整数である。R¹²が複数個存在する場合、複数個のR¹²は互いに同一でも異なってもよい。R¹³及びR¹⁴は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

[0065] R¹¹におけるアルキル基、R¹²におけるアルキル基及びR²¹におけるアルキル基は、上記隣接置換基におけるアルキル基の記載を好ましく適用することができる。

R¹³及びR¹⁴におけるアルキル基及びアリール基は、上記R⁰³及びR⁰⁴におけるアルキル基及びアリール基と同義である。

n は 0～3 の整数が好ましく、0～2 の整数がより好ましい。

mは0～6の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましい。

Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 又は $-C(=O)O-$ が好ましく、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 又は $-C(=O)O-$ がより好ましい。

[0066] 上記極性分散媒（C 1）は、隣接置換基の少なくとも 1 つが分岐構造を有する。分岐構造を有する極性分散媒（C 1）としては、具体的には下記の溶媒が挙げられる。

アルコール化合物溶媒の具体例としては、イソプロパノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソアミルアルコール、*t*-アミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*sec*-ブチルカルビノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メ

チル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-ヘプタノール、3-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ジメチルプロピルカルビノール、2-ペンタノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、テトラヒドロゲラニオール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルおよび1, 3-ブタンジオールが挙げられる。

チオール化合物溶媒の具体例としては、2-プロパンチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、3-メチル-1-ブタンチオールおよび2-エチル-1-ヘキサチオールが挙げられる。

エーテル化合物溶媒の具体例としては、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、*tert*-ブチルエチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、*tert*-アミルエチルエーテル、*sec*-ブチルエチルエーテル、*sec*-ブチルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。

スルフィド化合物溶媒の具体例としては、メチルイソプロピルスルフィド、エチルイソプロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィドおよびジイソブチルスルフィドが挙げられる。

[0067] アミン化合物溶媒の具体例としては、トリイソブチルアミンおよびジイソブチルアミンが挙げられる。

アミド化合物溶媒の具体例としては、N, N-ジメチルイソブチルアミドが挙げられる。

エステル化合物溶媒の具体例としては、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸エチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-*tert*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、*tert*-ブチル酢酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸ブチル、イソ酪酸イソアミル、DL-2-メチル酪酸エチル、

酪酸イソブチル、酪酸イソアミル、2-エチル酪酸エチルおよびプロピオン酸ヘキシルが挙げられる。

ケトン化合物溶媒の具体例としては、エチルイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、イソブチルプロピルケトン、イソブチルイソプロピルケトン、エチルイソブチルケトン、イソプロピルプロピルケトンおよびsec-ブチルプロピルケトンが挙げられる。

カーボネート化合物溶媒の具体例としては、ジイソプロピルカーボネートおよびジイソブチルカーボネートが挙げられる。

カルボン酸化合物溶媒の具体例としては、イソ酪酸、ピバル酸およびイソ吉草酸が挙げられる。

ニトリル化合物溶媒の具体例としては、イソブチロニトリルおよびイソカプロニトリルが挙げられる。

[0068] 上記極性分散媒（C1）は、脂環式構造を有すること、すなわち脂環式化合物であることがより好ましい。脂環式構造を有する極性分散媒（C1）としては、具体的には下記の溶媒が挙げられる。

脂環式アルコール化合物溶媒の具体例としては、シクロペンタノール（bp 140℃）、シクロペンチルメタノール（bp 163℃）、シクロペンチルエタノール（bp 182℃）、1-メチルシクロペンタノール、1-エチルシクロペンタノール、シクロヘキサノール（bp 161℃）、1-メチルシクロヘキサノール（bp 155℃）、1-エチルシクロヘキサノール（bp 168℃）、2-メチルシクロヘキサノール、2,6-ジメチルシクロヘキサノール（bp 173℃）および3,5-ジメチルシクロヘキサノール（179℃）が挙げられる。

脂環式チオール化合物溶媒の具体例としては、シクロペンタンチオール（bp 132℃）およびシクロヘキサンチオール（bp 158℃）が挙げられる。

脂環式エーテル化合物溶媒の具体例としては、シクロペンチルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル（bp）、シクロペンチルプロピルエ

ーテル、シクロペンチルイソプロピルエーテル、シクロペンチルノルマルブチルエーテル、シクロペンチルイソブチルエーテル、シクロペンチル-sec-ブチルエーテル、シクロペンチル-tert-ブチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル (b p 135℃)、シクロヘキシルエチルエーテル (b p)、シクロヘキシルプロピルエーテル (b p)、シクロヘキシルイソプロピルエーテル、シクロヘキシルノルマルブチルエーテル、シクロヘキシルイソブチルエーテル、シクロヘキシル-sec-ブチルエーテル、シクロヘキシル-tert-ブチルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルおよび1-メトキシ-4-メチルシクロヘキサン (b p 148℃) が挙げられる。

脂環式スルフィド化合物溶媒の具体例としては、シクロペンチルメチルスルフィド、シクロペンチルエチルスルフィド、ジシクロペンチルスルフィドおよびシクロヘキシルメチルスルフィド等が挙げられる。

[0069] 脂環式アミン化合物溶媒の具体例としては、N-メチルシクロペンチルアミン、N,N-ジメチルシクロペンチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミンおよびN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

脂環式アミド化合物溶媒の具体例としては、N,N-ジメチルシクロヘキサンカルボキサミドが挙げられる。

脂環式エステル化合物溶媒の具体例としては、シクロプロパンカルボン酸エチル (b p 130℃)、シクロプロパンカルボン酸プロピル、シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、シクロプロパンカルボン酸ノルマルブチル、シクロプロパンカルボン酸イソブチル、シクロプロパンカルボン酸-sec-ブチル、シクロプロパンカルボン酸シクロプロピル、シクロペンタンカルボン酸メチル (b p 158℃)、シクロペンタンカルボン酸エチル、シクロペンタンカルボン酸プロピル、シクロペンタンカルボン酸イソプロピル、シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸プロピル、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピル、イソ酪酸シクロプロピルおよびピバル酸シクロプロピルが挙げられる。

脂環式ケトン化合物溶媒の具体例としては、ジシクロヘキシルケトン、シクロヘキシルメチルケトン、シクロヘキシルエチルケトンおよびシクロヘキシルイソプロピルケトンが挙げられる。

脂環式カーボネート化合物溶媒の具体例としては、シクロペンチルメチルカーボネートおよびシクロヘキシルメチルカーボネートが挙げられる。

脂環式カルボン酸化合物溶媒の具体例としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸およびシクロヘキサンカルボン酸が挙げられる。

脂環式ニトリル化合物溶媒の具体例としては、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリルおよびシクロプロパンカルボニトリルが挙げられる。

[0070] 極性分散媒（C 1）を構成する全炭素数の下限は、3以上であり、4以上が好ましく、6以上がより好ましい。上限は、15以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。

極性分散媒（C 1）は、上記条件2を満たす限り、上記極性基群から選択される極性基を1分子中に1個有していても、複数個有していてもよい。

[0071] 極性分散媒（C 1）の中でも、より好ましくはアルコール溶媒、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒又はエステル化合物溶媒であり、特に好ましくはエーテル化合物溶媒又はケトン化合物溶媒である。これら極性分散媒（C 1）を用いることで、表面が親水性であることに起因するコート活物質（B）の凝集を抑制し、硫化物系無機固体電解質（A）及びコート活物質（B）等を均一に分散させることができる。

[0072] 極性分散媒（C 1）のLog P値は、上限としては3.0以下が好ましく、2.5以下がより好ましい。下限としては0.5以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。ここでLog P値は、CambridgeSoft社のChemBioDraw Version 12.0.2.1076を用いて計算された値を示す。

[0073] 極性分散媒（C 1）の20℃における粘度は、下限は0.7 mPa・s以

上が好ましく、 $0.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましい。

20°C における粘度が上記好ましい範囲内にあることで、スラリーである本発明の固体電解質組成物はより優れた分散安定性を示し、また、本発明の固体電解質組成物を基材に塗布して得られる層は、層中の各成分が偏りなく存在する（層厚均一性に優れる）ため、より優れたイオン伝導度及び結着性を示す。

なお、本発明の固体電解質組成物の 20°C における粘度は、下限は $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、 $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましい。

[0074] 極性分散媒（C1）は、常圧（ 1013 hPa ）での沸点が 100°C 以上であることが好ましく、 120°C 以上であることがより好ましい。上限は 220°C 以下であることが好ましく、 180°C 以下であることがさらに好ましい。常圧における沸点が上記好ましい範囲内にあることで、本発明の固体電解質組成物を基材に塗布して得られる層は、より優れた層厚均一性を示す。

[0075] （2）その他の分散媒

分散媒（C）として、上記極性分散媒（C1）を含み、本発明の効果を奏する限り、上記極性分散媒（C1）以外の分散媒（以下、「その他の分散媒」と称す。）を含んでいてもよい。その他の分散媒としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族化合物溶媒（例えば、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン）、芳香族溶媒（例えば、トルエン及びキシレン）及び直鎖状極性溶媒（すなわち、分岐構造を有する炭化水素基を有しない極性溶媒を意味する。例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ジブチルエーテル、ジメトキシエタ

ン及びジエトキシエタンが挙げられる。)等が挙げられる。

[0076] (3) 分散媒 (C)

分散媒 (C) 中における極性分散媒 (C 1) の含有量は、1 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましく、10 質量%以上がさらに好ましい。上限は50 質量%以下が好ましく、40 質量%以下がより好ましく、30 質量%以下がさらに好ましい。

含有量が上記好ましい範囲内にあることで、スラリーである固体電解質組成物はより優れた分散安定性を示す。

[0077] 分散媒 (C) の常圧 (1013 hPa) での沸点は、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。

[0078] なお、本発明の固体電解質組成物中の分散媒 (C) の含有量は特に制限されないが、20～90 質量%が好ましく、30～85 質量%がより好ましく、35～85 質量%が特に好ましい。

[0079] 分散媒 (C) の含有水分量は、無機固体電解質と水との接触により無機固体電解質が分解することを抑制する点で、100 ppm以下が好ましく、より好ましくは30 ppm以下であり、最も好ましくは10 ppm以下である。

[0080] 本明細書において置換または無置換を明記していない化合物、部分構造ないし基については、その化合物、部分構造ないし基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。これは置換または無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基 P が挙げられる。

置換基 P としては、下記のものが挙げられる。

アルキル基 (好ましくは炭素原子数 1～20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等)、アルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2～20 のアルケニル基、例えば、ビニル

、アリル、オレイル等)、アルキニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等)、シクロアルキル基(好ましくは炭素原子数3~20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、ただし本明細書においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味である。)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数2~20のヘテロ環基、好ましくは、環構成原子として酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選択される少なくとも1つを有する5又は6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、ピロリドン基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等、ただし本明細書においてアルコキシ基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイ

ル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、N，N－ジメチルスルファモイル、N－フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等）、アリーロイル基（好ましくは炭素原子数7～23のアリーロイル基、例えば、ベンゾイル等、ただし本明細書においてアシル基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素原子数7～23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等、ただし本明細書においてアシルオキシ基というときには通常アリーロイルオキシ基を含む意味である。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～20のカルバモイル基、例えば、N，N－ジメチルカルバモイル、N－フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルスルファニル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルスルファニル基、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、イソプロピルスルファニル、ベンジルスルファニル等）、アリールスルファニル基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールスルファニル基、例えば、フェニルスルファニル、1－ナフチルスルファニル、3－メチルフェニルスルファニル、4－メトキシフェニルスルファニル等）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数6～22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等）、ホスホリル基（好ましくは炭素原子数0～20のホスホリル基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$ ）、ホスホニル基（好ましくは炭素原子数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素原子数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルイミノ基（（メタ）アクリルアミド基）、

ヒドロキシ基、スルファニル基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。

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

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

[0081] (バインダー (D))

本発明の固体電解質組成物はバインダー (D) を含有することが好ましい。以下、バインダー (D) を単にバインダーとも称する。

本発明に用いることができるバインダーは、有機ポリマーであれば特に限定されず、例えば、以下に述べる樹脂からなるバインダーが好ましい。

[0082] 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 (PTFE)、ポリビニレンジフルオリド、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 (PVdF-HFP) 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 (SBR)、水素添加スチレンブタジエンゴム (HSBR)、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、ポリイソプレンが挙げられる。

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。

[0083] バインダーは、強い結着性を示す（集電体からの剥離抑制および、固体界面の結着によるサイクル寿命の向上）ため、上述のアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、含フッ素樹脂および炭化水素系熱可塑性樹脂のうちの少なくとも1種であることが好ましい。なお、上記樹脂と、上記樹脂以外の樹脂とを組み合わせ用いてもよい。

[0084] バインダーは、粒子表面への濡れ性や吸着性を高めるため、極性基（a）を有することが好ましい。極性基（a）とは、ヘテロ原子を含む1価の基、例えば、酸素原子、窒素原子および硫黄原子のいずれかと水素原子が結合した構造を含む1価の基が好ましく、具体例としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、リン酸基およびスルホ基が挙げられる。

[0085] バインダー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、バインダーが分散媒（C）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から好ましい。ここで、「バインダーが分散媒（C）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。

なお、バインダー粒子が分散媒に全く溶解していない状態では、添加前に

対する平均粒子径の上記変化量は0%である。

また、固体電解質組成物中におけるバインダーは、硫化物系無機固体電解質（A）及びコート活物質（B）間でのイオン伝導性の低下抑制のため、平均粒子径10nm～30μmであることが好ましく、10～1000nmのナノ粒子であることがより好ましい。

[0086] バインダー粒子の平均粒子径、及び実施例記載のバインダーの平均粒子径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件および定義に基づくものとする。

バインダー粒子を任意の溶媒（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、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、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JIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製して測定し、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。

[0087] なお、バインダー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。

[0088] バインダーを構成するポリマーの水分濃度は、100ppm（質量基準）以下が好ましい。

また、バインダーを構成するポリマーは、固体の状態で使用しても良いし、ポリマー粒子分散液またはポリマー溶液の状態で用いてもよい。

[0089] バインダーを構成するポリマーの質量平均分子量は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。

[0090] バインダー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、0.2質量%以上がより好ましく、0.4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、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

本発明では、バインダーの質量に対する、硫化物系無機固体電解質とコート活物質の合計質量（総量）の質量比〔（硫化物系無機固体電解質の質量＋コート活物質の質量）／バインダーの質量〕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、250～10がさらに好ましい。

[0091] （導電助剤（E））

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有することも好ましい。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、カーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン、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。またこれらのうち1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0092] （分散剤）

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コート活物質及び硫化物系無機固体電解質のいずれかの濃度が高い場

合、並びに、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、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。

[0093] (リチウム塩)

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。

[0094] (固体電解質組成物の調製)

本発明の固体電解質組成物は、硫化物系無機固体電解質(A)とコート活物質(B)とを極性分散媒(C1)を含む分散媒(C)の存在下で分散して、スラリー化することで調製することができる。

スラリー化は、各種の混合機を用いて硫化物系無機固体電解質(A)とコート活物質(B)と、極性分散媒(C1)を含む分散媒(C)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、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、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。また、各成分の添加順序は、本発明の効果を奏する限り特に制限されるものではないが、通常、極性分散媒(C1)を含む分散媒(C)を調製しておき、調製した分散媒(C)を硫化物系無機固体電解質(A)とコート活物質(B)と混合する。

バインダー(D)、導電助剤(E)、粒子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、上記の硫化物系無機固体電解質（A）等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。

[0095] [全固体二次電池用シート]

本発明の固体電解質含有シートは、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する硫化物系無機固体電解質（A）と、表面がイオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質（B）と、極性分散媒（C1）とを含有する層を有し、この層中における極性分散媒（C1）の含有量が1ppm以上10000ppm以下である。

[0096] 本発明の固体電解質含有シート、特に、本発明の固体電解質組成物を用いて作製する本発明の固体電解質含有シートは、硫化物系無機固体電解質（A）の分解に伴うイオン伝導度の低下が抑制された硫化物系無機固体電解質（A）を含有し、かつ、硫化物系無機固体電解質（A）及びコート活物質（B）が高いレベルで均一に層中に存在し、層厚の均一性に優れる。この結果、本発明の固体電解質含有シートを組み込んだ全固体二次電池は、初期電圧及びサイクル特性に優れた効果を示すと考えられる。

[0097] 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。全固体二次電池に用いられる固体電解質含有シートとしては、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ともいう）及び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）が挙げられ、本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池用電極シートに好適に用いられる。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートということがある。

[0098] 全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層（電極層）を有するシートで、例えば、基材上に固体電解質層又は活物質層（電極層）を有するシートの態様及び固体電解質層又は活物質層（電極層）からなるシート（基材を有さないシート）が挙げられる。以降、基材上に固体電解質層又は活

物質層（電極層）を有するシートの態様のシートについて詳細に説明する。

この全固体二次電池用シートは、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。

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。

[0099] 全固体二次電池用シートの固体電解質層の層厚は、上述の、本発明の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。

このシートは、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を基材上（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。

ここで、本発明の固体電解質組成物は、上記の方法によって、調製できる。

[0100] 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。）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電極シートである。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、本発明の全固体二次電池において説明した各層の層厚と同じである。また、電極シートを構成する各層

の構成は、後記、本発明の全固体二次電池において説明した各層の構成と同じである。

電極シートは、本発明の固体電解質組成物を金属箔上に製膜（塗布乾燥）して、金属箔上に活物質層を形成することにより、得られる。

[0101] [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。

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも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ことが好ましく、正極活物質層及び負極活物質層が本発明の固体電解質組成物を用いて形成されることがより好ましい。

本発明の固体電解質組成物を用いて形成された正極活物質層及び負極活物質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、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。

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。

[0102] [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、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層が本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている。

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、コート正極活物質又はコート負極活物質を含み、さらに、硫化物系無機固体電解質（A）と極性分散媒（C1）とを含み、活物質層中における極性分散媒（C1）の含有量が1ppm以上10000ppm以下である。

なお、本発明の全固体二次電池の活物質層中における極性分散媒（C1）の含有割合は、後述の本発明の固体電解質含油シートで記載する方法を参照し、測定することができる。

正極活物質層 4 及び負極活物質層 2 が含有する硫化物系無機固体電解質 (A)、コート活物質 (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。

[0103] 本発明においては、全固体二次電池における正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも 1 つの層が、硫化物系無機固体電解質 (A) とコート活物質 (B) とを含有する固体電解質組成物を用いて作製され、硫化物系無機固体電解質 (A) とコート活物質 (B) とを含有する層である。

本発明の全固体二次電池、特に、本発明の固体電解質組成物を用いて作製される本発明の全固体二次電池は、高い初期電圧及びサイクル特性を示す。これは、硫化物系無機固体電解質 (A) の分解に伴うイオン伝導度の低下が抑制され、硫化物系無機固体電解質 (A)、コート活物質 (B) が分散性よく層中に存在し、層厚の均一性に優れているためと考えられる。

[0104] [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。

[0105] 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、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 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。

[0106] 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。

[0107] [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。金属性のものを用いる場合には、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挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体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。

[0108] [固体電解質含有シートの製造]

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を基材上（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、硫化物系無機固体電解質（A）とイオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質（B）と極性分散媒（C1）とを含有する層を基材上に有する固体電解質含有シートを作製することができる。

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、本発明の固体電解質含有シートは、電池性能に影響を与えない範囲内で、上記層中に極性分散媒（C1）を 1 ppm 以上 10000 ppm 以下

含有する。

なお、本発明の固体電解質含有シートの上記層中の極性分散媒（C 1）の含有割合は、以下の方法で測定することができる。

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¹H-NMRにより定量操作を行う。¹H-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。

[0109] [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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] （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バ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（C）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。

[0114] 塗布した固体電解質組成物、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50～1500 MPa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。硫化物系無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。

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

[0115] 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。

[0116] （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。

[0117] [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。

[0118] 本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる

。

〔１〕正極活物質層および負極活物質層の少なくとも１層がバインダー（Ｄ）及び／又は導電助剤（Ｅ）を含有する全固体二次電池。

〔２〕正極活物質層および負極活物質層の少なくとも１層が、分散媒（Ｃ）によって、硫化物系無機固体電解質（Ａ）とコート活物質（Ｂ）と、バインダー（Ｄ）及び／又は導電助剤（Ｅ）とが分散されたスラリーを湿式塗布し製膜される全固体二次電池の製造方法。

〔３〕上記固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜してなる電池用電極シート。

〔４〕上記固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜する電池用電極シートの製造方法。

[0119] 上記好ましい実施形態の〔２〕および〔４〕に記載するように、本発明の全固体二次電池および電池用電極シートの好ましい製造方法は、いずれも湿式プロセスである。これにより、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも１層における硫化物系無機固体電解質の含有量が１０質量％以下の低い領域でも、コート活物質（Ｂ）と硫化物系無機固体電解質（Ａ）の密着性が高まり効率的なイオン伝導パスを維持することができ、電池質量あたりのエネルギー密度（Wh/kg）および出力密度（W/kg）が高い全固体二次電池を製造することができる。

[0120] 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

[0121] 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。

[0122] [参考例1]

<硫化物系無機固体電解質の合成>

—Li-P-S系ガラスの合成—

硫化物系無機固体電解質として、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. HamGa, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-87

3の非特許文献を参考にして、 Li-P-S 系ガラスを合成した。

[0123] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ）2.42g及び五硫化二リン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、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。なお、 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 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66個投入し、上記混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製の遊星ボールミルP-7（商品名）にこの容器をセットし、温度 25°C 、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（ Li-P-S 系ガラス。以下、LPSとも略す。）6.20gを得た。体積平均粒子径は $15\mu\text{m}$ であった。

[0124] [参考例2]

<コート活物質の合成>

(1) コート活物質（B-1）：酸化物TiコートNCAの合成

2Lフラスコに600mL脱水エタノールを加え、これにエトキシリチウム0.26g（5mmol）とチタンテトライソプロポキシド1.42g（5mmol）とアセチルアセトン0.5g（5mmol）とを加えて窒素雰囲気下で攪拌し、LTO（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）ゾルを形成させた。これにNCA（ $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）208gを加え、窒素雰囲気下 25°C で30分攪拌した。エタノールを 50°C で減圧除去した後、得られた粉末を 350°C で30分焼成し、さらに 120°C で4時間乾燥させ、コート活物質（B-1）として、LTOでコートされた活物質NCA（以下、LTOコートNCAと略す。以降のコート活物質についても同様。）を得た。

(2) コート活物質（B-2）：酸化物ZrコートNCAの合成

上記チタンテトライソプロポキシドをジルコニウムテトラプロポキシドに

変え、上記脱水エタノールを脱水プロパノールに変更した以外は、上記（１）コート活物質（Ｂ－１）の合成と同様の方法で、コート活物質（Ｂ－２）として、 LZO (Li_2ZrO_3) コート NCA を得た。

（３）コート活物質（Ｂ－３）：酸化物 Nb コート NCA の合成

上記のチタンテトライソプロポキシドをペンタエトキシニオブに変更したこと以外は上記（１）コート活物質（Ｂ－１）の合成と同様の方法で、コート活物質（Ｂ－３）として、 LNbO (LiNbO_3) コート NCA を得た。

（４）コート活物質（Ｂ－４）：酸化物 Ti コート NMC の合成

NCA の代わりに NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) を用いたこと以外は上記（１）コート活物質（Ｂ－１）の合成と同様の方法で、コート活物質（Ｂ－４）として、 LTO コート NMC を得た。

（５）コート活物質（Ｂ－５）：酸化物 Ti コート黒鉛の合成

NCA の代わりに黒鉛を用いたこと以外は上記（１）コート活物質（Ｂ－１）の合成と同様の方法で、コート活物質（Ｂ－５）として、 LTO コート黒鉛を得た。

[0125] [実施例１]

<各組成物の調製>

（１）固体電解質組成物 $\text{S}-1$ の調製

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、上記で合成した $\text{LPS}1.0\text{ g}$ と上記で合成したコート活物質（Ｂ－１） 4.0 g とバインダー（Ｄ－１） 0.05 g （固形成分質量）と極性分散媒（Ｃ１） 5.0 g とを投入した。その後、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミル $\text{P}-7$ （商品名）にセットし、温度 25°C 、回転数 150 rpm で 2 時間混合を続け、固体電解質組成物 $\text{S}-1$ を調製した。

（２）固体電解質組成物 $\text{S}-2\sim\text{S}-13$ および $\text{T}-1\sim\text{T}-4$ の調製

下記表１に記載の組成に変えた以外は、上記固体電解質組成物 $\text{S}-1$ と同様の方法で、固体電解質組成物 $\text{S}-2\sim\text{S}-13$ および $\text{T}-1\sim\text{T}-4$ を調

製した。なお、極性分散媒（C 1）と分散媒（C 2）を用いたものは、下記表 1 に記載の質量比で合計 5. 0 g 用いた。

下記表 1 に、固体電解質組成物の組成をまとめて記載する。

[0126]

[表1]

No.	硫化物系 無機固体電解質 (A)		コート活物質 (B)		分散媒 (C)				パインダ (D)		導電助剤 (E)		備考
		質量%		質量%	極性分散媒 (C1)	分散媒 (C2)	質量比 (C1) / (C2)	質量%		質量% (固形成分質量)		質量%	
S-1	LPS	9.9	B-1	39.8	ジイソブチルエーテル	—	—	49.8	D-1	0.5	—	—	本発明
S-2	LPS	9.9	B-1	39.8	ジイソブチルエーテル	—	—	49.8	D-2	0.5	—	—	本発明
S-3	LPS	9.9	B-2	39.8	シクロヘキサノール	—	—	49.8	D-3	0.5	—	—	本発明
S-4	LPS	15	B-3	35	イソブチルエーテル	—	—	50	—	—	—	—	本発明
S-5	LPS	15	B-4	35	シクロヘキサノール	—	—	49.5	D-5	0.5	—	—	本発明
S-6	LPS	20	B-5	30	シクロヘキサノール	—	—	49.8	D-5	0.2	—	—	本発明
S-7	LPS	10	B-1	40	シクロヘキサノール	シクロヘキサノール	50/50	49.8	D-1	0.2	—	—	本発明
S-8	LPS	10	B-1	40	ジイソブチルエーテル	オクタノール	5/95	49.9	D-2	0.1	—	—	本発明
S-9	LPS	10	B-1	40	イソブチルエーテル	シクロヘキサノール	2/98	48.7	D-4	0.3	AB	1.0	本発明
S-10	LPS	12	B-1	48	シクロヘキサノール	トルエン	10/90	38.7	D-5	0.3	AB	1.0	本発明
S-11	LPS	12	B-1	48	シクロヘキサノール	ヘプタノール	5/95	38.2	D-4	0.3	VGCF	1.5	本発明
S-12	LPS	12	B-1	48	シクロヘキサノール	メチルシクロヘキサノール	5/95	38.2	D-5	0.3	VGCF	1.5	本発明
S-13	LPS	12	B-1	48	シクロヘキサノール	メチルシクロヘキサノール	1/99	38.2	D-5	0.3	VGCF	1.5	本発明
T-1	LPS	10	B'-1	40	—	トルエン	—	48	D-1	1.0	AB	1.0	比較例
T-2	LPS	15	B-1	35	—	酢酸ブチル	—	48.5	D-1	1.5	—	—	比較例
T-3	LPS	20	B-5	30	—	ヘプタノール	—	49	D-2	1.0	—	—	比較例
T-4	LPS	20	B'-5	30	—	ヘプタノール	—	50	—	—	—	—	比較例

[0127] <表の注>

LPS：上記で合成したLi-P-S系ガラス

B-1～B-5：上記で合成したコート活物質

B'-1：未コートNCA（JFEミネラル社製）

B'-5：未コート黒鉛（日立化成社製）

D-1：PVdF-HFP（アルケマ社製、ビニレンジフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体）

D-2：SBR（JSR社製、商品名DYNARON1321P、スチレンブタジエンゴム）

D-3：下記の方法で調製したアクリル酸-アクリル酸メチル共重合体（20/80モル比 Mw25000）

100mL 3つ口フラスコにアクリル酸（和光純薬（株）製）1.2gとアクリル酸メチル4.2g（和光純薬（株）製）をMEK（メチルエチルケトン）30gに溶解し、75℃に加熱攪拌しながら窒素置換した。この溶液にアゾイソブチロニトリル（V-60：商品名、和光純薬（株）製）0.15gを添加して、窒素雰囲気下75℃で6時間加熱攪拌した。得られたポリマー溶液を、ヘキサンを用いてポリマー沈殿させてポリマーをろ取し、ヘキサンで洗浄した後、乾燥することで、バインダー（D-3）の白色粉末を得た。

D-4：アクリルラテックス（特開2015-88486号公報記載のバインダー（B-1）、平均粒子径：198nm（分散媒：ヘプタン）

D-5：ウレタンポリマー（特開2015-88480号公報記載の例示化合物（44） 質量平均分子量16,200）

なお、バインダーの平均粒子径は、分散媒中に粒子状で存在するもののみ記載している。

AB：アセチレンブラック

VGCF：気相法炭素繊維（カーボンナノチューブ、昭和電工社製）

分散媒（C）の質量比及び質量%の欄には、バインダー（D）の含有する分散媒を含めて記載する。

[0128] <評価>

上記で作製した本発明（実施例）及び比較例の固体電解質組成物について、以下の試験を行い、結果を後記表 2 に記載した。

[0129] [試験例 1] 分散安定性（沈降性）試験

作製直後の固体電解質組成物を 10 mm φ、高さ 8 cm のガラス試験管に高さ 6 cm まで加え、25℃で 1 時間静置した後に分離した上澄みの高さを目視で測ることで、下記評価基準により分散安定性を評価した。評価基準「3」～「5」が合格レベルである。結果を後記表 2 に示す。

—評価基準—

5：上澄みの高さ／全量の高さ<0.07

4：0.07 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.15

3：0.15 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.3

2：0.3 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.5

1：0.5 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ

[全量：スラリーである固体電解質組成物全量、上澄み：固体電解質組成物の固形成分が沈降して生成した上澄み液]

[0130] （全固体二次電池用電極シートの作製）

上記で得られた各固体電解質組成物を厚み 20 μm のアルミ箔上に、アプリケーション（商品名：SA-201 ベーカー式アプリケーション、テスター産業社製）により塗布し、80℃で 2 時間加熱し、固体電解質組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、所定の密度になるように 120℃の温度及び 600 MPa の圧力で 10 秒間、乾燥させた固体電解質組成物を加熱及び加圧し、アルミ箔上に電極活物質層が積層された各全固体二次電池用電極シート No. 101～113 及び c11～c14 を得た。電極活物質層の膜厚は 100 μm であった。

<評価>

作製した全固体二次電池用電極シートについて、以下の試験を行い、結果を後記表 2 に記載した。

[0131] [試験例 2] イオン伝導性

上記で得られた全固体二次電池用電極シートを直径14.5 mmの円板状に切り出し、この全固体二次電池用電極シート15を図2に示すコインケース14に入れた。具体的には、直径15 mmの円板状に切り出したアルミ箔（図2に図示しない）を電極活物質層と接触させ、スペーサーとワッシャー（ともに図2において図示しない）を組み込んで、ステンレス製の2032型コインケース14に入れた。ネジSをかしめることでイオン伝導度測定用サンプル13を作製した。

[0132] 上記で得られたイオン伝導度測定用サンプルを用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、30℃の恒温槽中、SOLARTRON社製 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名）を用いて電圧振幅5 mV、周波数1 MHz～1 Hzまで交流インピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式によりイオン伝導度を算出し、下記評価基準によりイオン伝導性を評価した。評価基準「3」～「5」が合格レベルである。結果を後記表2に示す。

イオン伝導度 (mS/cm) =

$$1000 \times \text{試料膜厚 (cm)} / (\text{抵抗 (}\Omega\text{)} \times \text{試料面積 (cm}^2\text{)})$$

—評価基準—

5 : $0.5 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度}$

4 : $0.3 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.5 \text{ mS/cm}$

3 : $0.1 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.3 \text{ mS/cm}$

2 : $0.05 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.1 \text{ mS/cm}$

1 : $\text{イオン伝導度} < 0.05 \text{ mS/cm}$

[0133] [試験例3] 結着性

全固体二次電池用電極シートを直径15 mmの円板状に切り出し、切り出したシートにおける電極活物質層の表面部（観察領域500 μm×500 μm）を検査用光学顕微鏡（エクリプスCi（商品名）、ニコン社製）で観察した。具体的には、電極活物質層の欠け、割れ及びヒビの有無、並びに、電

極活物質層のアルミ箔（集電体）からの剥がれの有無を観察し、下記評価基準により結着性を評価した。評価基準「2」～「5」が合格レベルである。結果を後記表2に示す。

－評価基準－

- 5：欠陥（欠け、割れ、ヒビ、剥がれ）が全く見られなかった。
 4：欠陥部分の面積が、観測領域の全面積のうち0%超20%以下
 3：欠陥部分の面積が、観測領域の全面積のうち20%超40%以下
 2：欠陥部分の面積が、観測領域の全面積のうち40%超70%以下
 1：欠陥部分の面積が、観測領域の全面積のうち70%超

[0134] [表2]

No.	電極シートの種類	電極活物質層の形成 に用いた 固体電解質組成物	評価			備考
			組成物	シート		
			分散安定性	イオン伝導性	結着性	
101	正極用	S-1	3	3	4	本発明
102	正極用	S-2	4	5	3	本発明
103	正極用	S-3	3	5	3	本発明
104	正極用	S-4	4	3	2	本発明
105	正極用	S-5	4	5	4	本発明
106	負極用	S-6	4	3	4	本発明
107	正極用	S-7	4	4	3	本発明
108	正極用	S-8	5	4	4	本発明
109	正極用	S-9	4	3	5	本発明
110	正極用	S-10	4	4	5	本発明
111	正極用	S-11	4	5	5	本発明
112	正極用	S-12	4	5	5	本発明
113	正極用	S-13	5	5	5	本発明
c11	正極用	T-1	2	1	2	比較例
c12	正極用	T-2	1	3	3	比較例
c13	負極用	T-3	1	3	2	比較例
c14	負極用	T-4	1	3	2	比較例

[0135] 各層中の極性分散媒（C1）の含有量は、いずれのシートにおいても、層における全質量中1ppm以上10000ppm以下であった。なお、含有量の測定は上述の方法により行った。

[0136] 上記表2から明らかなように、イオン伝導性酸化物で表面被覆されていない活物質をトルエンに分散した比較の固体電解質組成物T-1は分散安定性が十分でなく、この組成物を用いて作製したNo. c11の全固体二次電池

用電極シートのイオン伝導性も十分でなかった。コート活物質を酪酸ブチルに分散した比較例の固体電解質組成物 T-2、コート活物質をヘプタンに分散した比較例の固体電解質組成物 T-3、およびイオン伝導性酸化物で表面被覆されていない活物質をヘプタンに分散した比較の固体電解質組成物 T-4 は、分散安定性が十分でなかった。

これに対して、極性分散媒 (C1) を含む分散媒 (C) にコート活物質 (B) を分散した本発明の固体電解質組成物 S-1 ~ S-13 はいずれも分散安定性が高く、かつ、これらの組成物を用いて作製した No. 101 ~ 113 の全固体二次電池用電極シートのイオン伝導性が高く、総じて結着性に優れていた。

[0137] <全固体二次電池の作製>

上記で得られた正極用電極シート No. 101 と負極用電極シート No. 107 を直径 14.5 mm に切り出した。コインセルに 14.5 mm に切り出した正極用電極シート No. 101 を入れ、その上に上記で作製した LPS 粉末を 200 mg のせ SUS 棒で均一に馴染ませてから 30 MPa で加圧し、正極層と LPS 層が一体化した複合層を得た。さらにこの複合層の LPS 層側に、14.5 mm に切り出した負極用電極シート No. 107 をのせ、さらに 100 MPa で加圧し、No. 201 の全固体二次電池シート 17 を作製した。

図 3 に示すように、スペーサーとワッシャー（ともに図 3 において図示しない）を組み込んだステンレス製の 2032 型コインケース 16 に、No. 201 の全固体二次電池シート 17 を入れた。これを図 2 に記載の装置に設置し、トルクレンチでネジ S を 8 ニュートン (N) の力で締め付け、図 1 に示す層構成を有する、No. 201 の全固体二次電池 18 を製造した。

正極層及び負極層として後記表 3 に記載の正極用電極シート及び負極用電極シートを用いた以外は、試験 No. 201 の全固体二次電池シートおよび全固体二次電池の作製と同様にして、試験 No. 202 ~ 212 および c21 ~ c23 の全固体二次電池シートおよび全固体二次電池を作製した。

[0138] <評価>

上記で作製した実施例及び比較例の全固体二次電池に対して以下の試験を行い、結果を後記表3に記載した。

[0139] [試験例4] 電池電圧（初期電圧）

上記で作製した全固体二次電池の電池電圧を、東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000（商品名）」により測定した。

充電は、電流密度 2 A/m^2 で電池電圧が 4.2 V に達するまで行い、 4.2 V に到達後は、電流密度が 0.2 A/m^2 未満となるまで、 4.2 V での定電圧充電を実施した。放電は、電流密度 2 A/m^2 で電池電圧が 3.0 V に達するまで行った。これを1サイクルとして3サイクル繰り返して行い、3サイクル目の 5 mAh/g 放電後の電池電圧を読み取り、以下の基準で評価した。なお、評価基準「3」～「5」が合格レベルである。

－評価基準－

5 : 4.0 V 以上

4 : 3.9 V 以上 4.0 V 未満

3 : 3.8 V 以上 3.9 V 未満

2 : 3.7 V 以上 3.8 V 未満

1 : 3.7 V 未満

[0140] [試験例5] 放電容量維持率（サイクル特性）

上記で得られた全固体二次電池の放電容量維持率を東洋システム社製の充放電評価装置「TOSCAT-3000（商品名）」により測定した。

充電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が 3.6 V に達するまで行った。放電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。これを1サイクルとして、3サイクル充放電を繰り返すことで初期化を行った。初期化後1サイクル目の放電容量を 100% として充放電を行い、放電容量維持率が 80% に達した際のサイクル数から、以下の基準でサイクル特性を評価した。評価基準「3」～「5」が合格レベルである。

－評価基準－

5 : 200サイクル以上

4 : 100サイクル以上200サイクル未満

3 : 60サイクル以上100サイクル未満

2 : 20サイクル以上60サイクル未満

1 : 20サイクル未満

[0141] [表3]

No.	層構成		評価		備考
	正極層	負極層	電池電圧	サイクル特性	
201	101	106	3	4	本発明
202	102	106	5	4	本発明
203	103	106	5	4	本発明
204	104	106	3	4	本発明
205	105	106	4	3	本発明
206	109	106	3	5	本発明
207	110	106	4	4	本発明
208	111	106	5	5	本発明
209	112	106	5	5	本発明
210	113	106	5	5	本発明
211	c12	106	3	3	本発明
212	101	c14	3	3	本発明
c21	c11	c13	1	2	比較例
c22	c12	c13	3	2	比較例
c23	c12	c14	2	2	比較例

[0142] 上記表3から明らかなように、No. c21の比較の全固体二次電池は、初期電圧及びサイクル特性が十分でなかった。No. c21の比較の全固体二次電池は、正極活物質層がイオン伝導性酸化物で表面被覆されていない活物質を含有するため、全固体二次電池の稼働時に高抵抗層が形成され、また、正極活物質層及び負極活物質層が分散安定性の不十分な固体電解質組成物T-1及びT-3から作製されているため、層中における各成分の分散性が低く、初期電池電圧及びサイクル特性がいずれも低かったと考えられる。

また、No. c22の比較の全固体二次電池は、サイクル特性が十分でなかった。No. c22の比較の全固体二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層が分散安定性の不十分な固体電解質組成物T-2及びT-3から作製されているため、層中における各成分の分散性が低く、サイクル特性が低か

ったと考えられる。N o. c 2 3の比較の全固体二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層が分散安定性の不十分な固体電解質組成物 T-2 及び T-4 から作製されているため、層中における各成分の分散性が低く、サイクル特性が低かった。

これに対して、負極活物質層が、イオン伝導度が保持された硫化物無機固体電解質 (A) と、コート活物質 (B) とを含有する N o. 2 1 1 の本発明の全固体二次電池は、N o. c 2 2 の比較の全固体二次電池と比べて、初期電圧及びサイクル特性がいずれも十分であった。また、正極活物質層が、イオン伝導度が保持された硫化物無機固体電解質 (A) と、コート活物質 (B) とを含有する N o. 2 1 2 の本発明の全固体二次電池は、N o. c 2 3 の比較の全固体二次電池と比べて、初期電圧及びサイクル特性がいずれも十分であった。

特に、N o. 2 0 1 ~ 2 1 0 の本発明の全固体二次電池は、初期電圧及びサイクル特性がいずれも十分であった。これは、正極活物質層及び負極活物質層が、分解抑制の結果、イオン伝導度が保持された硫化物無機固体電解質 (A) と、コート活物質 (B) とを含有し、しかも、これらの成分が分散性よく層中に存在しているため、全固体二次電池の性能が総合的に向上されたと考えられる。

[0143] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考ええる。

[0144] 本願は、2016年8月30日に日本国で特許出願された特願2016-168290に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0145] 1 負極集電体
2 負極活物質層

- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 1 0 全固体二次電池
- 1 1 上部支持板
- 1 2 下部支持板
- 1 3 全固体二次電池（イオン伝導度測定用サンプル）
- 1 4 コインケース
- 1 5 全固体二次電池用電極シート（測定用サンプルシート）
- S ネジ
- 1 6 2 0 3 2 型コインケース
- 1 7 全固体二次電池シート
- 1 8 全固体二次電池

請求の範囲

[請求項1] 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硫化物系無機固体電解質(A)と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質(B)と、分散媒(C)とを含有する固体電解質組成物であって、

前記分散媒(C)が下記条件1及び2を満たす極性分散媒(C1)を含む固体電解質組成物。

<条件1>

下記極性基群から選択される少なくとも1つの極性基を有する。

<極性基群>

ヒドロキシ基、スルファニル基、エーテル基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、シアノ基。

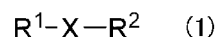
<条件2>

上記極性基と結合する置換基のうち少なくとも1つが、分岐構造を有する炭化水素基である。

[請求項2] 前記極性分散媒(C1)が脂環式化合物である請求項1に記載の固体電解質組成物。

[請求項3] 前記極性分散媒(C1)が下記式(1)で表される請求項1に記載の固体電解質組成物。

[化1]

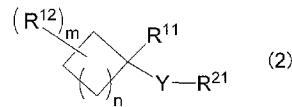


上記式中、Xは-O-、-S-、-NR³-、-C(=O)-、-C(=O)O-又は-C(=O)NR⁴-を示す。R¹及びR²は、各々独立に水素原子又は炭化水素基を示す。ただし、R¹及びR²のうち少なくとも一方は、分岐構造を有する炭化水素基である。R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。R³及びR⁴は、各々独立

に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

[請求項4] 前記極性分散媒 (C 1) が、下記式 (2) で表される請求項 3 に記載の固体電解質組成物。

[化2]



上記式中、Yは—O—、—S—、—NR¹³—、—C(=O)—、—C(=O)O—又は—C(=O)NR¹⁴—を示す。R¹¹は水素原子又はアルキル基を示す。R¹²はアルキル基を示し、R²¹は水素原子又はアルキル基を示す。nは0～5の整数であり、mは0～2n+4の整数である。R¹²が複数個存在する場合、複数個のR¹²は互いに同一でも異なってもよい。R¹³及びR¹⁴は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。

[請求項5] 前記極性分散媒 (C 1) の1013 hPaにおける沸点が100℃以上180℃以下である請求項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] バインダー (D) を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項7] 導電助剤 (E) を含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項8] 前記バインダー (D) が、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、含フッ素樹脂及び炭化水素系熱可塑性樹脂のうちの少なくとも1種である請求項6に記載の固体電解質組成物。

[請求項9] 前記バインダー (D) が極性基 (a) を有する請求項6または8に記載の固体電解質組成物。

[請求項10] 前記バインダー (D) が、平均粒子径10～1000 nmの粒子である請求項6、8および9のいずれか1項に記載の固体電解質組成物

。

[請求項11] 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硫化物系無機固体電解質(A)と、イオン伝導性を有する酸化物で表面被覆されている活物質(B)と、下記条件1及び2を満たす極性分散媒(C1)とを含有する層を有する固体電解質含有シートであって、

該層中における前記極性分散媒(C1)の含有量が1ppm以上10000ppm以下である固体電解質含有シート。

<条件1>

下記極性基群から選択される少なくとも1つの極性基を有する。

<極性基群>

ヒドロキシ基、スルファニル基、エーテル基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、シアノ基。

<条件2>

上記極性基と結合する置換基のうち少なくとも1つが、分岐構造を有する炭化水素基である。

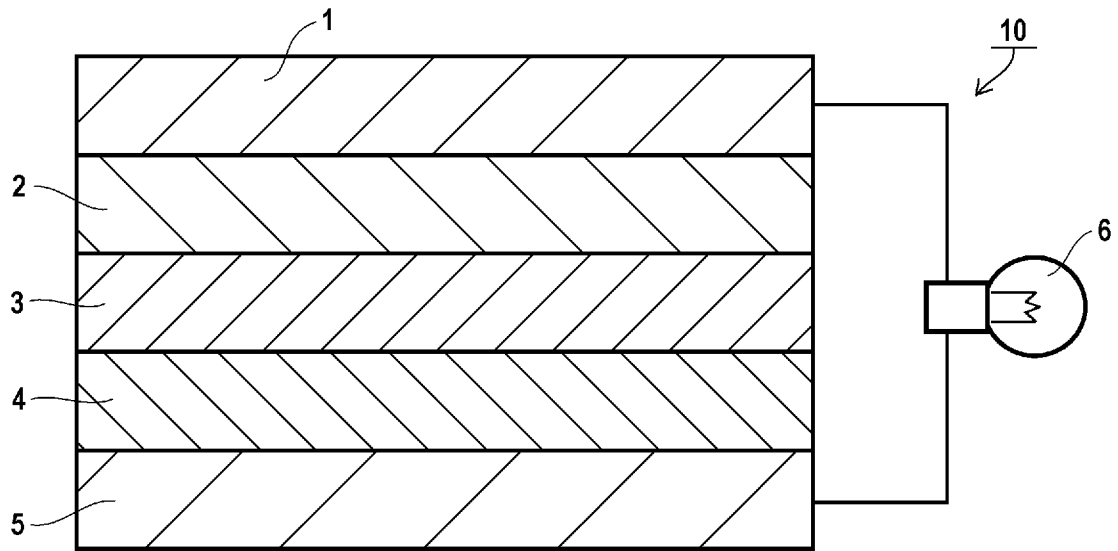
[請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を基材上に塗布し、塗膜を形成する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

[請求項13] 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、

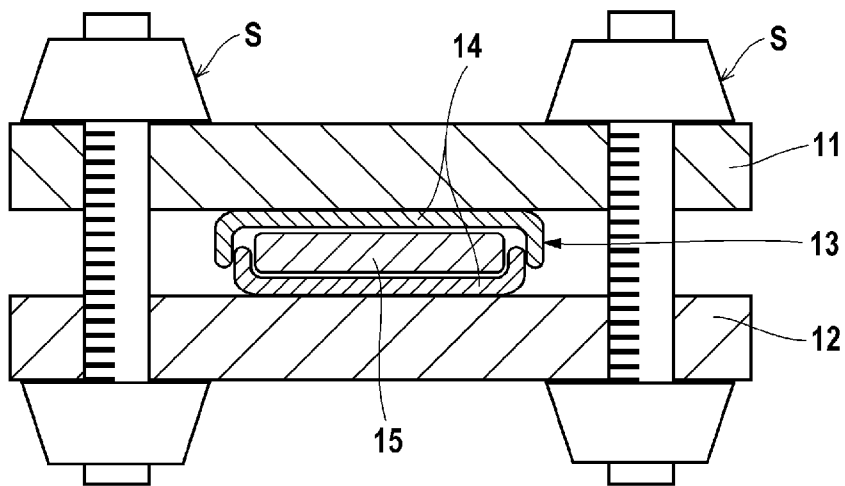
前記正極活物質層及び前記負極活物質層の少なくとも1つの層が請求項11に記載の固体電解質含有シートである全固体二次電池。

[請求項14] 請求項12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。

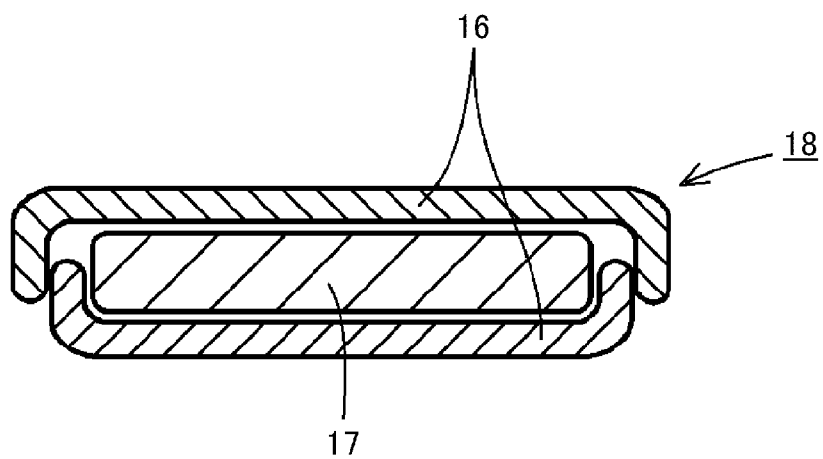
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-139511 A (Fujifilm Corp.), 04 August 2016 (04.08.2016), (Family: none)	1-14
A	JP 2016-12495 A (Toyota Motor Corp.), 21 January 2016 (21.01.2016), & US 2015/0380763 A1 & EP 2963704 A1	1-14
A	JP 2013-134825 A (Toyota Motor Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), & US 2014/0302229 A1 & WO 2013/099878 A1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September 2017 (13.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(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. H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0562

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2016-139511 A(富士フイルム株式会社) 2016.08.04 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2016-12495 A(トヨタ自動車株式会社) 2016.01.21 &US 2015/0380763 A1 &EP 2963704 A1	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

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

4 X

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-134825 A(トヨタ自動車株式会社) 2013.07.08 &US 2014/0302229 A1 &WO 2013/099878 A1	1 - 14