

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199805 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067036
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 8 日(08.06.2016)
- (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 2015-116163 2015 年 6 月 8 日(08.06.2015) 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 6 番 3 0 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 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 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 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

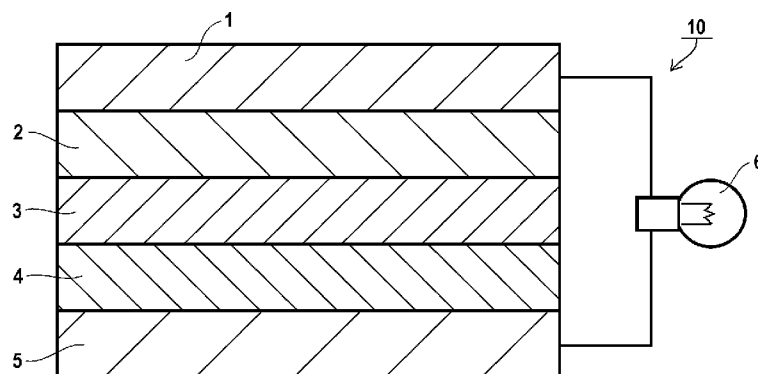
Kanagawa (JP). 目黒 克彦(MEGURO, Katsuhiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 固体電解質組成物、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極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: an inorganic solid electrolyte having ion conductivity of ions of a metal in group 1 or group 2 of the periodic table; linear structures having an average diameter of 0.001-1 μm , an average length of 0.1-150 μm , a ratio of the average length to the average diameter of 10-100,000, and an electrical conductivity of 1×10^{-6} S/m or less; and an organic solvent. An electrode sheet for all-solid-state secondary batteries, which uses this solid electrolyte composition; an all-solid-state secondary battery; a method for producing an electrode sheet for all-solid-state secondary batteries; and a method for producing an all-solid-state secondary battery.

(57) 要約: 周期律表第 1 族または第 2 族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、平均直径が 0.001 ~ 1 μm であって、平均長さが 0.1 ~ 150 μm であり、平均直径に対する平均長さの比が 10 ~ 100,000 であり、電気伝導度が 1×10^{-6} S/m 以下である線状構造体と、有機溶媒とを含有する固体電解質組成物、これを用いた全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池、ならびに全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法。



WO 2016/199805 A1

WO 2016/199805 A1



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、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極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、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極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] リチウムイオン電池には、電解液が用いられてきた。その電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にした全固体二次電池とする試みが進められている。無機の固体電解質を利用する技術の利点として挙げられるのが、電池の性能全体を総合した信頼性である。例えば、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。このような電解液を用いる二次電池では、様々な安全対策が採られている。しかし、過充電時などに不具合を来すおそれがないとは言えず、さらなる対応が望まれる。その抜本的な解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる全固体二次電池が位置づけられる。

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

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン電池として全固体二次電池の開発が進められている（非特許文献1）。例えば、特許文献1では、固体粒子間、固体粒子と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑制するため、ポリ

オキシエチレン鎖を有する界面活性剤を含有する粒子状ポリマーからなる結着剤を用いて作製した全固体二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-008611号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ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] 上記特許文献1に記載の全固体二次電池では、界面抵抗は抑制されている。しかし、粒子状ポリマーと固体粒子は点で接着しており、充放電の繰返しによる活物質の膨張収縮に対する追従性が十分ではなく、サイクル特性の向上を改善することが望まれる。

[0007] そこで本発明は、抵抗が低く、かつサイクル特性に優れる全固体二次電池を提供することが可能な固体電解質組成物、これを用いた全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに全固体二次電池用電極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] 本発明者らが鋭意検討した結果、アスペクト比が高い特定の線状構造体を含有する固体電解質組成物を用いれば、抵抗が低く、かつサイクル特性に優れる全固体二次電池を実現できることを見出した。これは、推定も含めて以下の理由によるものと考えられる。すなわち、本発明の固体電解質組成物を用いることにより得られる層は、線状構造体が絡まりあった網目状構造が内部に形成される。この網目状構造に活物質粒子および無機固体電解質粒子が捕捉されることで、全固体二次電池の駆動に伴う活物質の膨張収縮時にも、

活物質からの無機固体電解質の剥がれを抑制できる。また、網目状構造であるために無機固体電解質によるリチウムイオン伝達経路が十分に確保され、リチウムイオン伝導が阻害されないと考えられる。本発明はこれらの知見に基づきなされたものである。

すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

[0009] (1) 周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、

平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下である線状構造体と、

有機溶媒とを含有する固体電解質組成物。

(2) 無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である(1)に記載の固体電解質組成物。

(3) 線状構造体の少なくとも1種が、有機物、カーボン、金属、セラミックスおよびガラスからなる群より選択されるいずれかからなるナノファイバーまたはナノワイヤーを含有する(1)または(2)に記載の固体電解質組成物。

(4) 線状構造体の少なくとも1種が、置換または無置換セルロースナノファイバーである(1)～(3)のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

(5) 線状構造体の少なくとも1種の表面が、中心部とは構造の異なるポリマーにより被覆されており、

ポリマーが、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、エステル樹脂、シリコーン樹脂、炭化水素樹脂、エーテル樹脂、カーボネート樹脂および含フッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である(1)～(4)のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

(6) 固体電解質組成物の含水率が 50 ppm 以下である(1)～(5)のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

(7) 有機溶媒の少なくとも1種の沸点が 100°C 以上である(1)～(6)

) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

(8) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エステル化合物溶媒およびニトリル化合物溶媒からなる群より選択される少なくとも 1 種であって、有機溶媒の炭素原子数がいずれも 4 以上である (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

(9) ポリマー粒子を含有し、ポリマー粒子の平均粒子径 ϕ および線状構造体の平均長さ L が下記式 (A) 表される関係を満たす (1) ~ (8) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

$$L / 1000 \leq \phi < L \quad \text{式 (A)}$$

(10) 線状構造体の総質量 W_B およびポリマー粒子の総質量 W_D が下記式 (B) 表される関係を満たす (9) に記載の固体電解質組成物。

$$W_B / 10 < W_D < 20 \times W_B \quad \text{式 (B)}$$

(11) 線状構造体の表面と、線状構造体の表面を被覆するポリマーが、共有結合により結合している (5) に記載の固体電解質組成物。

(12) 線状構造体の含有率が、全固形成分の 0.1 ~ 20 質量%である (1) ~ (11) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

(13) 電極活物質を含有する (1) ~ (12) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

(14) (1) ~ (13) のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物を湿式スラリー塗工する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

(15) 正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池用電極シートであって、

正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層の少なくとも 1 層が、

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、

平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の線状構造体とを含有する全固体二次電池

用電極シート。

(16) (15)に記載の全固体二次電池用電極シートを用いて構成される全固体二次電池。

(17) (14)に記載の製造方法を介して、正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0010] 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」と記載するときは、メタアクリルおよびアクリルの両方を含む意味で使用する。

発明の効果

[0011] 本発明の固体電解質組成物は、抵抗が低く、かつサイクル特性に優れる全固体二次電池の製造に好適に用いることができる。また、本発明の全固体二次電池用電極シートは、上記の優れた性能を有する全固体二次電池の製造を可能にする。また、本発明の製造方法によれば、本発明の全固体二次電池用電極シートおよび上記の優れた性能を有する全固体二次電池を効率良く製造することができる。

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

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池を模式化して示す縦断面図である。

[図2]図2は、実施例で利用した試験装置を模式的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、平均直径が0.001～1μmであって、平均長さが0.1～150μmであり、平均直径に対する平均長さの比で表されるアスペクト比が10～100,000であり、電

気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下である線状構造体と、有機溶媒とを含有する。

以下、その好ましい実施形態について説明する。

[0014] <好ましい実施形態>

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の成形材料として好ましく用いることができる。

[0015] 正極活物質層4、固体電解質層3、負極活物質層2の厚さは特に限定されない。なお、一般的な電池の寸法を考慮すると、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 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、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることがさらに好ましい。

本明細書において、正極活物質層と負極活物質層をあわせて電極層と称することがある。また、本発明に用いられる電極活物質は、正極活物質層に含有される正極活物質と、負極活物質層に含有される負極活物質があり、いずれかまたは両方を合わせて示すのに単に活物質または電極活物質と称することがある。

[0016] 以下、本発明の全固体二次電池の製造に好適に用いることができる、固体電解質組成物から説明する。

[0017] <固体電解質組成物>

(線状構造体)

本発明に用いられる線状構造体は、平均直径Dが $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さLが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比で表されるアスペクト比 L/D が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度は $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下である構造体と言う。

[0018] 平均直径Dは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

平均長さLは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

アスペクト比 L/D は $50 \sim 10,000$ であることが好ましく、 $100 \sim 5,000$ であることがより好ましい。

なお、線状構造体の平均直径D、平均長さL、アスペクト比については、SEM (Scanning Electron Microscope) や TEM (Transmission Electron Microscope) 等により算出することができる。

具体的な測定条件等については、実施例の項に記載のSEM解析を参照することができる。本発明においては、平均直径は数平均直径を意味し、平均長さは数平均長さを意味する。また、アスペクト比は数平均直径に対する数平均長さのアスペクト比を意味する。

[0019] また、本発明に用いられる線状構造体は有機物であっても無機物であってもよいが、電気伝導度は $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下であり、好ましくは $5 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ 以下である。このため、導電助剤として用いられるカーボンナノファイバーとは異なる。

なお、線状構造体の電気伝導度は、実施例の項に記載の表面抵抗測定器で測定した表面抵抗率を用いた算出法を参照することができる。

[0020] 本発明に用いられる線状構造体は、1種類の材料から形成されていてもよく、2種類以上の材料から形成されていてもよい。2種類以上の材料で形成

される場合、線状構造体の表面がその内部（中心部）と異なる材料から形成されていてもよく、例えば、線状構造体の表面が、線状構造体の中心部とは異なる材料で被覆されている線状構造体が挙げられる。

ここで、線状構造体の中心部は、それ自体単独で線状構造体となりうる部分である。線状構造体の表面とは、中心部の外側の表面部分を意味する。そのため、1種類の材料から形成される場合には、表面が被覆されておらず、中心部のみからなる線状構造体を構成する。

表面を樹脂により被覆した線状構造体を例に説明すると、線状構造体の中心部は、樹脂により被覆される前の線状構造体であり、中心部の表面が樹脂により被覆されている。

[0021] 無機固体電解質粒子の粒子間に3次元網目状の橋架け構造を形成し、電池駆動の間にも粒子間の結合を効果的に維持できるため、線状構造体の少なくとも1種が、有機物、カーボン、金属、セラミックスおよびガラスからなる群より選択されるいずれかからなるナノファイバーまたはナノワイヤーを含有することが好ましく、なかでも線状構造体における中心部が有機物、カーボン、金属、セラミックスおよびガラスからなる群より選択されるいずれかからなるナノファイバーまたはナノワイヤーであることがより好ましい。

中心部が有機物からなる場合には、表面は他の有機物で被覆されていてもされていなくてもよく、中心部が、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の無機物からなる場合には、表面は有機物で被覆されていてもされていなくてもよい。

中心部が、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ を超える半導体または導体からなる場合には、表面は電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の材料で被覆されていることが好ましい。なお、線状構造体の電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下であればよい。

電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の材料としては、有機物が好ましく、有機物であれば低分子化合物、オリゴマーおよびポリマーのいずれでもよいが、ポリマーであることが好ましい。

[0022] 線状構造体の表面を被覆する場合、表面被覆率は、被覆する前の線状構造体の質量100%に対する表面を被覆する有機物の質量比で、0.1%~1000%が好ましく、1%~100%がより好ましく、5%~50%がさらに好ましい。

なお、表面被覆率の算出方法は、実施例の項に記載の表面被覆率の算出方法を参照することができる。

中心部の表面全てが均一に被覆されている必要はなく、線状構造体としての電気伝導度が上記好ましい範囲にある限り、一部、被覆されておらず、中心部の構造が最表面となっている箇所があってもよい。

[0023] 線状構造体の表面を有機物で被覆する方法としては、水素結合、イオン結合、共有結合、分子間相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用、疎水性相互作用などを利用する方法が挙げられ、共有結合の形成により表面を被覆する方法が好ましい。

共有結合としては、例えば、線状構造体の表面（線状構造体の中心部の表面部分）に存在する-OH基と、表面を被覆する有機物が有する官能基との反応により形成される結合が挙げられる。具体的には、表面を被覆する有機物が有する官能基が-COOH基（や-COCI基等の活性基）、-NCO基、エポキシ基、アルコキシシリル基である場合に形成される共有結合として、それぞれエステル結合、ウレタン結合、炭素-炭素結合、シロキサン結合が挙げられる。

[0024] 線状構造体の表面に存在する-OH基と、表面を被覆する有機物が有する官能基との反応による共有結合の形成反応は、一般的な低分子および高分子有機合成反応における反応条件の適用により行うことができる。具体的には、線状構造体を分散媒体（後述の有機溶媒等）に分散させた後、表面を被覆するための反応活性な有機物を投入して結合を形成させる方法や、線状構造体に表面を被覆するための反応活性な有機物を噴霧する方法などが挙げられる。

結合を形成させるためのエネルギー供給源としては、例えば、有機物が低

分子化合物の場合には、超音波照射、活性光線照射（例えば、UV、X線、エキシマレーザー、電子線）、加熱、攪拌が挙げられる。また、有機物がオリゴマーまたはポリマーの場合にも、低分子と同様の条件を適用することで反応させることができる。

[0025] 本発明においては、表面にポリマーが存在することで無機固体電解質との接着性を高めることができるため、線状構造体の少なくとも1種の表面が、線状構造体の中心部とは構造の異なるポリマーにより被覆されていることも好ましい。なお、本明細書において、ポリマーを樹脂と同義の用語として用いることがある。

表面を被覆するポリマーとしては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、エステル樹脂、シリコーン樹脂、炭化水素樹脂、エーテル樹脂、カーボネート樹脂および含フッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂およびエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、アクリル樹脂またはウレタン樹脂がさらに好ましい。

[0026] アクリル樹脂としては、後述のバインダーの項で記載する樹脂の具体例が好ましく適用される。また特に限定されないが、特開2015-88486号公報に記載のアクリル樹脂も好適に用いられる。

ウレタン樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、エステル樹脂としては、特に限定されないが、例えば、特開2015-88480号公報に記載の樹脂を好適に用いることができる。

シリコーン樹脂としては特に限定されないが、例えば、ジメチルシリコーンの側鎖または末端部に官能基を有する変性樹脂を好適に用いることができる。官能基としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、アクリロイル基、メルカプト基、カルボン酸無水物含有基、ポリエーテル結合を有する基等が挙げられ、いずれも信越シリコーン（株）から入手可能である。

炭化水素樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、水素添加スチレンブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、水素添加ニトリルブタジエンゴムが挙げられる。

エーテル樹脂としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリフェニレンエーテルが挙げられる。

カーボネート樹脂としては、アルキレンカーボネート樹脂などが挙げられる。

含フッ素樹脂としては、後述のバインダーの項で記載する樹脂の具体例が好ましく適用される。

上記に挙げた樹脂は、線状構造体と結合を形成するために、一部変性された極性官能基（例えば、 $-COCl$ 基、 $-COBr$ 基）や反応性官能基（例えば、 $-COOH$ 基、 $-NCO$ 基、エポキシ基、アルコキシシリル基、ハロゲン化アルキル基）を有していることが好ましい。

[0027] 表面を被覆するポリマーの合成方法は特に限定されず、常法により合成することができる。例えば、線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基を有するモノマーを重合することにより、線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基を有するポリマーを合成することができる。

線状構造体の表面と、線状構造体の表面を被覆するポリマーは、より強い結合を形成するため、共有結合により結合していることが好ましい。この場合、ポリマーは、線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基を、側鎖に有していてもよく、ポリマー末端に有していてもよく、両方に有していてもよい。なかでも、線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基をポリマー末端に有することが、線状構造体の $-OH$ 基と線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基との反応効率を向上し、ポリマーによる線状構造体の表面の被覆効率を高める観点から好ましい。

[0028] 表面を被覆するポリマーの、線状構造体の $-OH$ 基と反応する官能基の官

能基当量は、反応したポリマーで線状構造体の表面が被覆される限り制限されるものではない。ここで、官能基当量とは、官能基 1 個当たりの化合物の分子量を表す。

表面を被覆するポリマーの、線状構造体の—OH基と反応する官能基の官能基当量は、被覆効率を高め、被覆強度を高める観点から、0.1 g/mmol～100 g/mmolが好ましく、1 g/mmol～10 g/mmolがより好ましい。上記好ましい範囲内にあることで、線状構造体の表面を被覆するポリマーが、線状構造体に強固に結合することができる。

[0029] 表面を被覆するポリマーの質量平均分子量は1,000以上100,000以下が好ましい。

線状構造体の—OH基と反応する官能基を側鎖に有する場合、質量平均分子量は8,000以上100,000以下がより好ましく、10,000以上50,000以下がさらに好ましい。

線状構造体の—OH基と反応する官能基をポリマー末端に有する場合、質量平均分子量は1,000以上30,000以下がより好ましく、3,000以上10,000以下がさらに好ましい。

[0030] 表面を被覆するポリマーのガラス転移温度は、−80℃以上50℃以下が好ましく、水分濃度は100 ppm以下が好ましい。

[0031] なお、質量平均分子量、ガラス転移温度および水分濃度の測定方法は、後述のバインダーにおける質量平均分子量、ガラス転移温度および水分濃度の測定方法の記載がそのまま好ましく適用される。

[0032] また、線状構造体の少なくとも1種の表面が、線状構造体の中心部とは構造の異なる低分子化合物により被覆されていることも好ましい。

低分子化合物としては、例えば、飽和脂肪酸（炭素数1～30が好ましく、炭素数8～20がより好ましく、ラウリン酸、ステアリン酸等）、不飽和脂肪酸（炭素数2～30が好ましく、炭素数8～20がより好ましく、オレイン酸、リノレン酸等）が挙げられる。

線状構造体と表面を被覆する低分子化合物との間に共有結合が形成される

場合、低分子化合物は、線状構造体の－OH基と反応する官能基を分子内に1つ以上有していればよい。

線状構造体の－OH基と反応する官能基を有する低分子化合物としては、例えば、脂肪酸クロリド（炭素数1～30が好ましく、ラウリン酸クロリド等）、不飽和脂肪酸クロリド（炭素数2～30が好ましく、オレイン酸クロリド、リノレン酸クロリド等）が挙げられる。

低分子化合物の分子量は、50～1,000が好ましく、100～500がより好ましい。

[0033] 有機物からなる線状構造体としては、例えば、セルロースナノファイバー（商品名：セリッシュ（ダイセルファインケム（株）製））、置換セルロースナノファイバー、ポリエステルナノファイバー（商品名：ナノフロント（帝人（株）製））、ポリアミドナノファイバー（商品名：ティアラ（ダイセルファインケム（株）製））、アクリルナノファイバー、ポリウレタンナノファイバー、ポリイミドナノファイバーが挙げられる。

カーボンからなる線状構造体としては、例えばカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーが挙げられる。

無機物からなる線状構造体としては、例えば、金属からなる線状構造体（銀ナノワイヤー、銅ナノワイヤー、ニッケルナノワイヤー、コバルトナノワイヤー、金ナノワイヤー等）、セラミックスからなる線状構造体（酸化アルミナナノワイヤー、水酸化銅ナノワイヤー、ヒドロキシアパタイトナノワイヤー、酸化鉄水和物ナノワイヤー、酸化鉄ナノワイヤー、水酸化ニッケルナノワイヤー、酸化マグネシウムナノワイヤー、酸化モリブデンナノワイヤー、シリコンカーバイドナノワイヤー、酸化チタンナノワイヤー、酸化マンガンナノワイヤー、酸化ニッケルナノワイヤー、酸化タングステンナノワイヤー、酸化バナジウムナノワイヤー、酸化亜鉛ナノワイヤー等）、ガラスからなる線状構造体（シリカガラスナノファイバー等）が挙げられる。

[0034] 無機固体電解質に対して安定であり、かつセルロース由来の水酸基を多数有していることで、線状構造体の表面に容易に共有結合を形成させることが

できるため、線状構造体の少なくとも１種が、セルロースナノファイバーを含有することが好ましく、置換または無置換セルロースナノファイバーであることが好ましい。

置換セルロースナノファイバーとしては、市販品以外に、無置換セルロースナノファイバーの表面を前述の有機物で被覆したものが挙げられる。

[0035] 本発明に用いられる線状構造体は、有機溶媒で分散された状態がより好ましい。

水分散物の場合には、水よりも高い沸点の有機溶媒を用いて共沸脱水を行うことで脱水し、有機溶媒へ転相することができる。脱水方法としては、上記にあげた有機溶媒との共沸脱水による方法や、シリカゲル、モレキュラーシーブ、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム等の脱水剤による脱水方法が挙げられる。

[0036] 水分散物を有機溶媒に転相するには多段階で脱水をすることが好ましい。すなわち、１段階目の脱水では水溶性低沸点有機溶媒を用い、２段階目以降の脱水では前の段階で用いた有機溶媒よりも親油性で高沸点の有機溶媒を用いる。最終的に水層から油層（有機溶媒）に転相する。最終段階での脱水に用いる有機溶媒は水よりも沸点が高いことが好ましい。また１段階目の脱水で親水性有機溶媒を用い水分を大部分除去（１００００ppm以下（１％以下）になるように）したあと、線状構造体を有機物で被覆する操作を行い線状構造体の表面を疎水化する。２段階目以降で親油性有機溶媒を用いてさらに脱水を進めていくと凝集が起こらず均一な分散体を得ることができる。

[0037] 上記の方法により脱水することで、線状構造体が凝集を引き起こさず、分散性が保たれ、かつ、含水率が下記好ましい範囲にある有機溶媒分散物とすることができるため好ましい。例えば、線状構造体の水分散物をそのまま乾燥することで水を揮発させると、線状構造体が凝集を引き起こし、再分散できなくなるため好ましくない。

[0038] 本発明に用いられる線状構造体分散物の含水率は、５０ppm以下が好ましく、４０ppm以下がより好ましく、３０ppm以下がさらに好ましい。

含水率の下限値は特に制限されないが、0.001 ppm以上が实际的である。

なお、線状構造体分散物の含水率は、実施例の項に記載の線状構造体分散物の含水率の測定方法を参照して測定することができる。

上記好ましい範囲にあることで、無機固体電解質として硫化物系無機固体電解質を用いる場合に、水との反応を抑制することができる。

[0039] 線状構造体の含有率は、固体電解質組成物中の全固形成分の0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%がさらに好ましく、0.1～2質量%が特に好ましい。

なお、本明細書において固形成分とは、170℃で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後述の有機溶媒以外の成分を指す。

上記好ましい範囲内にあることで、イオンの伝導を阻害することなく固体界面の結着性を高めることが出来るため好ましい。

上記線状構造体は、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く、1種単独で用いることが好ましい。

[0040] 線状構造体は、線状構造体単体で固体電解質組成物に混合してもよいし、線状構造体の有機溶媒分散物の状態で固体電解質組成物に混合してもよい。なかでも、線状構造体の有機溶媒分散物の状態で固体電解質組成物に混合することが好ましい。

線状構造体の有機溶媒分散物中での濃度（固形分濃度）は、線状構造体の分散性を維持する観点から、0.01～5質量%が好ましく、0.1～3質量%がより好ましい。

[0041] （無機固体電解質）

無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。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（PEOなどに代表される高分子電解質、LiTFSIなど

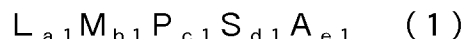
に代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性（以下、金属のイオン伝導性とも称する。）を有するものであれば特に限定されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0042] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は（i）硫化物系無機固体電解質と（ii）酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。

[0043] （i）硫化物系無機固体電解質

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

例えば下記式（1）で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。



（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。なかでも、B、Sn、Si、Al、Geが好ましく、

S n、A l、G eがより好ましい。Aは、I、B r、C l、Fを示し、I、B rが好ましく、Iが特に好ましい。a 1～e 1は各元素の組成比を示し、a 1 : b 1 : c 1 : d 1 : e 1は1～12 : 0～1 : 1 : 2～12 : 0～5を満たす。a 1はさらに、1～9が好ましく、1.5～4がより好ましい。b 1は0～0.5が好ましい。d 1はさらに、3～7が好ましく、3.25～4.5がより好ましい。e 1はさらに、0～3が好ましく、0～1がより好ましい。）

[0044] 式(1)において、L、M、P、S及びAの組成比は、好ましくはb 1、e 1が0であり、より好ましくはb 1 = 0、e 1 = 0で且つa 1、c 1及びd 1の比(a 1 : c 1 : d 1)がa 1 : c 1 : d 1 = 1～9 : 1 : 3～7であり、さらに好ましくはb 1 = 0、e 1 = 0で且つa 1 : c 1 : d 1 = 1.5～4 : 1 : 3.25～4.5である。各元素の組成比は、後述するように、硫化物系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。

[0045] 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、L i、PおよびSを含有するL i－P－S系ガラス、またはL i、PおよびSを含有するL i－P－S系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、[1] 硫化リチウム(L i₂S)と硫化リン（例えば五硫化二磷(P₂S₅)）、[2] 硫化リチウムと単体磷および単体硫黄の少なくとも一方、または[3] 硫化リチウムと硫化リン（例えば五硫化二磷(P₂S₅)）と単体磷および単体硫黄の少なくとも一方、の反応により製造することができる。

[0046] L i－P－S系ガラスおよびL i－P－S系ガラスセラミックスにおける、L i₂SとP₂S₅との比率は、L i₂S : P₂S₅のモル比で、好ましくは65 : 35～85 : 15、より好ましくは68 : 32～77 : 23である。L i₂SとP₂S₅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 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 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。

[0047] 具体的な化合物例としては、例えば Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が、高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0048] (ii) 酸化物系無機固体電解質

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

[0049] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [$x_a=0.3\sim 0.7$ 、 $y_a=0.3\sim 0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}_{m_b}\text{O}_{n_b}$ (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 $0\leq m_b\leq 2$ を満たし、 n_b は $5\leq n_b\leq 20$ を満たす。) $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}_{z_c}\text{O}_{n_c}$ (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。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (ただし、 $1\leq x_d\leq 3$ 、 $0\leq y_d\leq 1$ 、 $0\leq z_d\leq 2$ 、 $0\leq a_d\leq 1$ 、 $1\leq m_d\leq 7$ 、 $3\leq n_d\leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}_{x_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (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。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ ($1\leq x_f\leq 5$ 、 $0<y_f\leq 3$ 、 $1\leq z_f\leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ ($1\leq x_g\leq 3$ 、 $0<y_g\leq 2$ 、 $1\leq z_g\leq 10$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w<1$)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、NASICON (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_{3-y_h}\text{O}_{12}$ (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 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (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。

[0050] 本発明においては、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有する無機固体電解質が、高いイオン伝導度を有し、粒子界面の抵抗が小さいため、硫化物系無機固体電解質であることが好ましい。

[0051] 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、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて 20mL サンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調整する。希釈後の分散試料は、 1kHz の超音波を10分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-920 （ HORIBA 社製）を用いて、温度 25°C 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。

[0052] 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濃度は、界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好

ましい。

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

[0053] (バインダー)

本発明の固体電解質組成物は、バインダーを含有することも好ましい。本発明で使用する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ない。

本発明に用いることができるバインダーは、通常、電池材料の正極または負極用結着剤として用いられるバインダーが好ましく、特に制限はなく、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。

[0054] 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 (PVdF)、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の共重合物 (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、ポリイソプレンラテックスが挙げられる。

アクリル樹脂としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソプロピル、ポリ(メタ)アクリル酸イソブチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸ヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸オクチル、ポリ(メタ)アクリル酸ドデシル、ポリ(メタ)アクリル酸ステアシル、ポリ(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル、ポリ(メタ)アクリル酸グリシジル、ポリ(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、およびこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体が挙げられる。

ウレタン樹脂としては、例えば、ポリウレタンが挙げられる。

またそのほかのビニル系モノマーとの共重合体も好適に用いられる。例え

ばポリ（メタ）アクリル酸メチルーポリスチレン共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸ブチルーアクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。

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。

[0055] 本発明に用いることができるバインダーはポリマー粒子であることが好ましく、ポリマー粒子の平均粒子径 ϕ は、 $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ がさらに好ましい。平均粒子径 ϕ が上記好ましい範囲内にあることが出力密度向上の観点から好ましい。

[0056] 本発明に用いることができるポリマー粒子の平均粒子径 ϕ 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よるものとする。

ポリマー粒子を任意の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる有機溶媒、例えば、ヘプタン）を用いて20m l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 ϕ 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 ϕ 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。

[0057] ポリマー粒子は、有機ポリマー粒子であれば構造は特に限定されない。有機ポリマー粒子を構成する樹脂は、上記バインダーを構成する樹脂として記載した樹脂が挙げられ、好ましい樹脂も適用される。

[0058] ポリマー粒子は固形を保持していれば、形状は限定されない。ポリマー粒

子は単一分散であっても多分散であってもよい。ポリマー粒子は真球状であっても扁平形状であってもよく、さらに無定形であってもよい。ポリマー粒子の表面は平滑であっても凹凸形状を形成していてもよい。ポリマー粒子はコアシェル構造を取ってもよく、コア（内核）とシェル（外殻）が同様の材料で構成されていても、異なる材質で構成されていてもよい。また中空であっても良く、中空率についても限定されない。

[0059] ポリマー粒子は、界面活性剤、乳化剤または分散剤の存在下で重合する方法、分子量が増大するにしたがって結晶状に析出させる方法、によって合成することができる。

また既存のポリマーを機械的に破砕する方法や、ポリマー液を再沈殿によって微粒子状にする方法を用いてもよい。

[0060] ポリマー粒子は、市販品であっても良いし、特開2015-88486号公報、国際公開第2015/046314号に記載の油性ラテックス状ポリマー粒子を用いても良い。

[0061] ポリマー粒子の平均粒子径 ϕ および線状構造体の平均長さ L が下記式（A）で表される関係を満たすことも好ましい。

[0062] $L/1000 \leq \phi < L$ 式（A）

[0063] 上記式（A）は、 $L/500 \leq \phi < L/2$ であることが好ましく、 $L/100 \leq \phi < L/10$ であることがより好ましい。

上記式（A）で表される関係を満たすことで、ポリマー粒子と線状構造体が微細な網目状構造を形成しうるため好ましい。

[0064] また、線状構造体の総質量 W_B およびポリマー粒子の総質量 W_D が下記式（B）で表される関係を満たすことも好ましい。

[0065] $W_B/10 < W_D < 20 \times W_B$ 式（B）

[0066] 上記式（B）は、 $W_B/5 < W_D < 10 \times W_B$ であることが好ましく、 $W_B/2 < W_D < 5 \times W_B$ であることがより好ましい。

上記式（B）で表される関係を満たすことで、ポリマー粒子と線状構造体が微細な網目状構造を形成しうるため好ましい。

[0067] さらに、線状構造体とポリマー粒子が共有結合により結合していることも、ポリマー粒子と線状構造体によって形成される網目状構造の熱的安定性が向上する観点から好ましい。

共有結合としては、上述の線状構造体の表面と表面を被覆する有機物との間での共有結合が挙げられる。

[0068] バインダーのガラス転移温度は、上限は50℃以下が好ましく、0℃以下がさらに好ましく、−20℃以下が最も好ましい。下限は−100℃以上が好ましく、−70℃以上がさらに好ましく、−50℃以上が最も好ましい。

[0069] ガラス転移温度（ T_g ）は、乾燥試料を用いて、示差走査熱量計「X-DSC7000」（SII・ナノテクノロジー（株）社製）を用いて下記の条件で測定する。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用する。

測定室内の雰囲気：窒素（50 mL/min）

昇温速度：5℃/min

測定開始温度：−100℃

測定終了温度：200℃

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量：5 mg

T_g の算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度の小数点以下を四捨五入することで T_g を算定する。

[0070] 本発明に用いることができるバインダーを構成するポリマー（好ましくはポリマー粒子）の水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましく、 T_g は100℃以下が好ましい。

また、本発明に用いることができるバインダーを構成するポリマーは、晶析させて乾燥させてもよく、ポリマー溶液をそのまま用いてもよい。金属系触媒（ウレタン化、ポリエステル化触媒であるスズ、チタン、ビスマス触媒）は少ない方が好ましい。重合時に少なくするか、晶析で触媒を除くことで、共重合体中の金属濃度を、100 ppm（質量基準）以下とすることが好

ましい。

なお、ポリマーの水分濃度は、実施例の項に記載の線状構造体分散物の含水率の測定方法を参照して測定することができる。

[0071] ポリマーの重合反応に用いる溶媒は、特に限定されない。なお、無機固体電解質や活物質と反応しないこと、さらにそれらを分解しない溶媒を用いることが望ましい。例えば、炭化水素系溶媒（トルエン、ヘプタン、キシレン）やエステル系溶媒（酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、エーテル系溶媒（テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジエトキシエタン）、ケトン系溶媒（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、ニトリル系溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル）、ハロゲン系溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム）を用いることができる。

[0072] 本発明に用いることができる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、50,000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。

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

[0073] バインダーの固体電解質組成物中での濃度は、全固体二次電池に用いたときの良好な界面抵抗の低減性とその維持性を考慮すると、固形成分100質

量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限としては、電池特性の観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3.5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、無機固体電解質と必要により含有させる電極活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋電極活物質の質量）／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、100～10がさらに好ましい。

[0074] （分散剤）

本発明の固体電解質組成物は、分散剤を含有することも好ましい。分散剤を添加することで電極活物質および無機固体電解質のいずれかの濃度が高い場合においてもその凝集を抑制し、均一な電極層および固体電解質層を形成することができる、出力密度向上に効果を奏する。

[0075] 分散剤は分子量200以上3000未満の低分子またはオリゴマーからなり、官能基群（I）で示される官能基と、炭素原子数8以上のアルキル基または炭素原子数10以上のアリール基を同一分子内に含有する。

官能基群（I）：酸性基、塩基性窒素原子を有する基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリルアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、シアノ基、チオール基及びヒドロキシ基

[0076] 分散剤の分子量としては好ましくは300以上2,000未満であり、より好ましくは500以上1,000未満である。上記上限値以下であると、粒子の凝集が生じにくくなり、出力の低下を効果的に抑制することができる。また上記下限値以上であると、固体電解質組成物スラリーを塗布し乾燥する段階で揮発しにくくなる。

[0077] 分散剤の含有量は、各層の全固形成分に対して0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%が好ましく、1～3質量%がより好ましい。

[0078] （リチウム塩）

本発明の固体電解質組成物は、リチウム塩を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、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。

[0079] リチウム塩の含有量は、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。

[0080] (導電助剤)

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。導電助剤としては一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維やカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェンやフラーレンなどの炭素質材料であっても良いし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子を用いても良い。またこれらの内1種を用いても良いし、2種以上を用いても良い。

[0081] (正極活物質)

次に、本発明の全固体二次電池の正極活物質層を形成するための固体電解質組成物（以下、正極用組成物とも称す。）に用いられる正極活物質について説明する。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、特に制限はなく、遷移金属酸化物や、硫黄などのLiと複合化できる元素などでもよい。中でも、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素としてCo、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素を有することがより好ましい。

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、(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0082] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (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、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 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 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 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、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (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、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

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

[0083] 本発明の全固体二次電池で使用する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。なお、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の体積平

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。

[0084] 正極活物質の濃度は特に限定されないが、正極用組成物中、固形成分100質量%において、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましい。

[0085] 上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] （負極活物質）

次に、本発明の全固体二次電池の正極活物質層を形成するための固体電解質組成物（以下、負極用組成物とも称す。）に用いられる負極活物質について説明する。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、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、SnやSi、In等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、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。

[0087] 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、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、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、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることできる。

[0088] 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。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0089] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、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。

[0090] 負極活物質の平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子径にするには、よく知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒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、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。

[0091] 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

[0092] 負極活物質の濃度は特に限定されないが、負極用組成物中、固形成分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましい。

[0093] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0094] (有機溶媒)

本発明の固体電解質組成物は有機溶媒を含有する。有機溶媒としては、上記の各成分を分散させるものであればよく、具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる。

[0095] アルコール化合物溶媒は、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,3-ブタジオール、1,4-ブタジオールが挙げられる。

[0096] エーテル化合物溶媒は、例えば、アルキレングリコールアルキルエーテル(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル

エーテル等)、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンが挙げられる。

[0097] アミド化合物溶媒は、例えば、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドが挙げられる。

[0098] アミノ化合物溶媒は、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンが挙げられる。

[0099] ケトン化合物溶媒は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンが挙げられる。

芳香族化合物溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンが挙げられる。

[0100] エステル化合物溶媒は、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、イソ酪酸メチル、イソ酪酸イソプロピル、ピバル酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピルが挙げられる。

[0101] 脂肪族化合物溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンが挙げられる。

[0102] ニトリル化合物溶媒は、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、ブチロニトリルが挙げられる。

[0103] 有機溶媒は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがさらに好ましい。

[0104] 本発明に用いられる線状構造体が水分散物である場合には、上記線状構造

体の項に記載するように、線状構造体水分散物を有機溶媒に転相する際の有機溶媒として、水よりも沸点の高い有機溶媒を用いて共沸脱水を行うことが好ましい。そのため、共沸脱水に用いる有機溶媒として、本発明に用いられる有機溶媒の少なくとも１種は、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 250°C 以下であることが好ましく、 220°C 以下であることがさらに好ましい。

水よりも沸点の高い有機溶媒は、さらに、 ClogP 値が 3.0 以下であることが、線状構造体が凝集することなく、有機溶媒に転相することが可能となるため好ましい。 ClogP 値の下限は特に制限されないが、 -0.3 以上であることが实际的である。

水よりも沸点が高く、 ClogP 値が 3.0 以下の有機溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル (2.9)、ジイソブチルケトン (2.7)、ジシクロペンチルエーテル (2.8)、ジグリム (-0.18) が挙げられる。なお、括弧内の数値は、 ClogP 値を示す。

[0105] オクタノールー水分配係数 ($\log P$ 値) の測定は、一般に JIS 日本工業規格 Z 7260-107 (2000) に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノールー水分配係数 ($\log P$ 値) は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation 法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))、Viswanadhan's fragmentation 法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989))、Broto's fragmentation 法 (Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71 (1984)) などを用いることが知られている。本発明では、Crippen's fragmentation 法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)) を用いる。

ClogP 値とは、 1 -オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $\log$

g P を計算によって求めた値である。C l o g P 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができるが、特に断らない限り、本発明では Day l i g h t C h e m i c a l I n f o r m a t i o n S y s t e m s 社のシステム：P C M o d e l s に組み込まれた C l o g P プログラムを用いることとする。

[0106] 本発明においては、有機溶媒が炭化水素系溶媒、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エステル化合物溶媒およびニトリル化合物溶媒からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、かつ、有機溶媒の炭素原子数がいずれも 4 以上であることがより好ましい。炭化水素系溶媒としては、上記芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒が挙げられる。

有機溶媒の炭素原子数は、6 以上であることがさらに好ましく、炭素原子数の上限は、20 以下であることが好ましく、10 以下であることがより好ましい。

上記好ましい範囲の有機溶媒を用いることで、固体電解質の劣化を防ぎ、かつ、線状構造体を分散させた組成物を得ることができる。

[0107] 上記有機溶媒は、1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の固体電解質組成物においては、線状構造体分散物に使用する有機溶媒（例えば、上述の水よりも沸点の高い有機溶媒）と、無機固体電解質や活物質等の分散用に使用する有機溶媒とが含有されうる。これらの有機溶媒は、相溶しうる限り同一であっても良く、異なっても良い。

線状構造体分散物に使用する有機溶媒としては、エーテル化合物溶媒およびケトン化合物溶媒が好ましく、無機固体電解質や活物質等の分散用に使用する有機溶媒としては、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒および炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

[0108] 固体電解質組成物が、有機溶媒として炭化水素系溶媒と極性溶媒を含有する場合、炭化水素系溶媒と極性溶媒との比率は、炭化水素系溶媒／極性溶媒の質量比で、90／10～10／90 が好ましい。

上記好ましい範囲内にあることで、固体電解質組成物中で線状構造体が凝集することなく分散状態が保たれる。また、無機固体電解質が溶出や劣化することなく存在することができる。

なお、極性溶媒としては、上記アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、アミノ化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒が挙げられる。

[0109] (固体電解質組成物の含水率)

本発明の固体電解質組成物の含水率、すなわち有機溶媒を含有する固体電解質組成物としての含水率は、50 ppm以下が好ましく、40 ppm以下がより好ましく、30 ppm以下がさらに好ましい。含水率の下限值は特に制限されないが、0.001 ppm以上が实际的である。

なお、固体電解質組成物の含水率は、前述の線状構造体分散物の含水率と同様の方法により測定することができる。

上記好ましい範囲にあることで、無機固体電解質として硫化物系無機固体電解質を用いる場合に、硫化物系無機固体電解質と水との反応を抑制することができる。

[0110] 固体電解質組成物の全質量100質量部に対する有機溶媒の含有量は、20～80質量部が好ましく、30～80質量部が好ましく、40～75質量部がさらに好ましい。

[0111] <集電体(金属箔)>

正極および負極の集電体は、電子伝導体が好ましい。正極の集電体は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体は、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0112] 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、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0113] <全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、本発明の固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成した全固体二次電池用電極シートとする方法が挙げられる。

本発明の全固体二次電池において、電極層は活物質を含有する。イオン伝導性を向上させる観点から、電極層は上記無機固体電解質を含有することが好ましい。また、固体粒子間、電極間および電極－集電体間の結着性向上の観点から、電極層は線状構造体を含有することが好ましく、バインダーを含有することも好ましい。

固体電解質層は、線状構造体および無機固体電解質を含有する。固体粒子間および層間の結着性向上の観点から、固体電解質層はバインダーを含有することも好ましい。

[0114] 例えば、正極集電体である金属箔上に正極材料となる組成物を塗布し、正極活物質層を形成し、電池用正極シートを作製する。正極活物質層の上に、本発明の固体電解質組成物を塗布し、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、負極材料となる組成物を塗布し、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極側の集電体（金属箔）を重ねることで、正極層と負極層の間に、固体電解質層が挟まれた全固体二次電池の構造を得ることができる。

[0115] なお、上記の各組成物の塗布方法は常法によればよい。このとき、正極活物質層を形成するための組成物、無機固体電解質層を形成するための組成物および負極活物質層を形成するための組成物は、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。なお、下限は 30°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、上限は、 300°C 以下が好ましく、 250°C 以下が

より好ましい。このような温度範囲で加熱することで、有機溶媒を除去し、固体状態にすることができる。

[0116] [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。

[0117] なかでも、高容量かつ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用することが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い安全性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の安全性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

[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〕電極活物質を含有する固体電解質組成物（正極または負極の電極用組成物）。

〔２〕正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全

固体二次電池用電極シートであって、

正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層の少なくとも1層が、

周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有する無機固体電解質と、

平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の線状構造体とを含有する全固体二次電池用電極シート。

〔3〕正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池用電極シートであって、

正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層の全ての層が、

周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有する無機固体電解質と、

平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の線状構造体とを含有する全固体二次電池用電極シート。

〔4〕上記全固体二次電池用電極シートを用いて構成される全固体二次電池。

〔5〕上記固体電解質組成物を金属箔上に適用し、製膜する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

〔6〕上記固体電解質組成物を湿式スラリー塗工する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

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

[0119] なお、金属箔上に固体電解質組成物を適用する方法には、例えば、塗布（湿式塗布、スプレー塗布、スピコート塗布、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布ディップコート）が挙げられ、湿式塗布が好ましい。

[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高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記の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「部」および「%」というときには、特に断らない限り質量基準である。また、表中において使用する「—」は、その列の組成を有しないことを意味す

る。

[0122] <線状構造体の表面を被覆するポリマーの合成>

・合成例 1

線状構造体を被覆するアクリルポリマー (b-1) の合成

200 mL 3つ口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 30 mL を加え窒素雰囲気下で 80℃ に加熱した。ここにあらかじめ調製しておいたメタクリル酸ベンジル (和光純薬 (株) 製) 10.0 g、アクリロニトリル (和光純薬 (株) 製) 5.4 g、カレンズ MOI (商品名、昭和電工 (株) 製) 2.1 g とラジカル重合開始剤 V-601 (商品名、和光純薬 (株) 製) 0.25 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 100 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 6 時間加熱撹拌を続けた後、ヘキサンにて再沈殿操作を行った。このようにして側鎖にイソシアネート基を有するアクリルポリマー (b-1) 15.2 g を得た。質量平均分子量は 23,200 であった。

[0123] ・合成例 2

線状構造体を被覆するアクリルポリマー (b-2) の合成

200 mL 3つ口フラスコにジメトキシエタン 20 mL を加え窒素雰囲気下で 70℃ に加熱した。ここにあらかじめ調製しておいたメタクリル酸メチル (和光純薬 (株) 製) 7.6 g、スチレン (和光純薬 (株) 製) 3.9 g、3-(トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート (東京化成 (株) 製) 1.1 g とラジカル重合開始剤 V-60 (商品名、和光純薬 (株) 製) 0.22 g のジメトキシエタン溶液 100 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃ で 6 時間加熱撹拌を続けた後、ヘキサンにて再沈殿操作を行った。このようにして側鎖にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマー (b-2) 0.9 g を得た。質量平均分子量は 19,760 であった。

[0124] ・合成例 3

線状構造体を被覆するウレタンポリマー (b-3) の合成

200 mL 3つ口フラスコに N-メチルピロリドン 120 mL と 1,4-

ブタンジオール（和光純薬（株）製）3.1 g、ポリエチレングリコール600（商品名、和光純薬（株）製 質量平均分子量600）12.9 g、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（東京化成（株）製）22.1 gを加え80℃で加熱攪拌した。ここに縮合剤としてネオスタンU-600（商品名、日東化成（株）製）0.12 gを一括添加して重縮合反応を開始させた。そのまま80℃で8時間加熱攪拌を続けた後、アセトニトリルにて再沈殿操作を行った。このようにしてポリマー末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマー（b-3）24.1 gを得た。質量平均分子量は6,790であった。

[0125] <セルロースナノファイバー水分散物の有機溶媒への転相>

・合成例4

セルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-1）の調製

500 mLナスフラスコにセルロースナノファイバー水分散物（商品名「セリッシュKY100G」、ダイセルファインケム（株）製、固形分濃度10%）10.0 gを量りとり、純水30 mLで希釈した。これにテトラヒドロフラン200 gを加えて均一分散物とした後、200 mmHg 40℃で減圧濃縮した。残留物がおよそ50 gになったところでジブチルエーテル300 gを加え、50 mmHg 60℃でさらに減圧濃縮を行った。残留物がおよそ50 gになるまで減圧濃縮した後、ジブチルエーテルを加えて内容物が200 gとなるようにした。これに乾燥したモレキュラーシーブス3Aを5 g加えて、セルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-1）を200 g（固形分濃度0.5%、水分32 ppm）得た。得られたジブチルエーテル分散物（B-1）におけるセルロースナノファイバーの平均直径Dは0.25 μmで、平均長さLは25 μmで、アスペクト比L/Dは100であった。

[0126] ・合成例5

セルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-2）の調製

500 mLナスフラスコにセルロースナノファイバー水分散物（商品名「

セリッシュKY110N」、ダイセルファインケム（株）製、固形分濃度15%）6.7gを量りとり、純水30mLで希釈した。これにテトラヒドロフラン200gを加えて均一分散物とした後、200mmHg 40℃で減圧濃縮した。残留物がおよそ50gになったところでジブチルエーテル300gを加え、50mmHg 60℃でさらに減圧濃縮を行った。残留物がおよそ50gになるまで減圧濃縮した後、ジブチルエーテルを加えて内容物が200gとなるようにした。これに乾燥したモレキュラーシーブス3Aを5g加えて、セルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-2）を200g（固形分濃度0.5%、水分30ppm）得た。得られたジブチルエーテル分散物（B-2）におけるセルロースナノファイバーの平均直径Dは0.20μmで、平均長さLは100μmで、アスペクト比L/Dは500であった。

[0127] <表面が被覆されたナノファイバーまたはナノワイヤーの合成>

・合成例6

無置換セルロースナノファイバーから置換セルロースナノファイバーの合成

100mLサンプル瓶に、上記で合成したセルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-1）10gを量りとった。これにラウリン酸クロリドを0.23g加え、水浴中で超音波照射を1時間行い、表面をラウリン酸エステル化したセルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-3）を得た。表面被覆率は18質量%であった。

[0128] ・合成例7

セルロースナノファイバーのポリマーによる表面被覆

100mLサンプル瓶に、上記で合成したセルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-1）10gを量りとり、ジブチルエーテルで30gで希釈した。これに上記で合成したアクリルポリマー（b-1）を0.15g加え、攪拌してポリマーを溶解させた後、密閉して80℃のオイルバスで5時間攪拌した。このようにして、表面をアクリルポリマー（b-1）で被覆したセルロースナノファイバーのジブチルエーテル分散物（B-4）

を得た。表面被覆率は27質量%であった。

[0129] ・合成例8～12

線状構造体の中心部と表面を下記表1に示す種類に変更した以外は、合成例7と同様にして、下記表1に示す線状構造体の有機溶媒分散物（B-5）～（B-9）（固形分濃度はいずれも0.5%、表面被覆率はそれぞれ順に、23、12、7、13、9質量%）を調製した。

[0130] （線状構造体のアスペクト比、平均直径、平均長さ）

線状構造体の数平均直径と数平均長さをSEM解析により求めた。

詳細には、上記で調製した線状構造体の有機溶媒分散物をアルミ基板上にキャストしてSEM観察し、得られた1枚の画像当たり20本以上の繊維（線状構造体と同義）について繊維の直径と長さの値を読み取り、これを少なくとも3枚の重複しない領域の画像について行い、最低60本の繊維の直径と長さの情報を得た。

なお、「繊維の直径」とは、繊維の横断面における直径のうち最大の直径を意味する。つまり、横断面の位置によって横断面の直径が異なる場合があり、この場合には各横断面毎に直径を測定し、最大の直径を与える横断面における直径を「繊維の直径」とする。また、繊維の横断面が円形でない場合には、この横断面の外周上に存在する2つの点を結ぶ直線の長さが最大となる場合におけるこの直線の長さを、この横断面の直径とする。

得られた繊維径と長さのデータから、数平均直径（例えば60本の繊維の直径を測定した場合、数平均直径＝60本の繊維の直径の合計／60本 となる。）と数平均長さ（60本の繊維の長さを測定した場合、数平均長さ＝60本の繊維の長さの合計／60本 となる。）を算出し、数平均長さと数平均繊維径との比からアスペクト比を算出した。

下記表1では、数平均直径を「D」、数平均長さを「L」、数平均直径に対する数平均長さのアスペクト比を「D／L」と省略して記載した。

[0131] （線状構造体の電気伝導度）

上記で調製した線状構造体の有機溶媒分散物をポリフェニレンスルホンシ

ートフィルム上にキャストした。乾燥と塗布を5回繰り返し、ポリフェニレンスルホンシートから剥がして線状構造体からなる独立膜を得た。この独立膜について、表面抵抗測定機（商品名「ハイレスターUX MCP-HT800」、三菱化学アナリテック社製）を用いて、表面抵抗率 R ($\Omega/\text{sq.}$) を測定した。

一方、線状構造体からなる独立膜の膜厚 d (μm) を、マイクロメータを用いて測定した。

電気伝導度 (S/m) は得られた抵抗値 R 、膜厚 d を用い、下記式より算出した。

[0132] 電気伝導度 = $(1/R) / (d \times 10^{-6})$

[0133] (線状構造体の表面被覆率)

まず、表面被覆前の線状構造体分散物1gを採取し、100℃、真空下で6時間乾燥することで、表面被覆前の線状構造体分散物における固形分濃度 X (%) を測定した。次に、被覆処理を行った後の被覆線状構造体の分散物1gをサンプリングし、遠心分離によって被覆されなかった有機物が溶解した上澄み溶液を除去した。遠心分離による残留物を100℃、真空下で6時間乾燥することで、被覆処理を行った後の被覆線状構造体の分散物における固形分濃度 Y (%) を測定した。表面被覆率 (%) は、下記式により算出した。

[0134] 表面被覆率 = $(Y - X) / X \times 100$

[0135] (線状構造体分散物の含水率)

上記で調製した線状構造体の有機溶媒分散物の含水率は、カールフィッシャー法により測定した。測定装置は微量水分測定装置CA-200（商品名、三菱化学アナリテック（株）製）、カールフィッシャー液はアクアミクロンAX（商品名、三菱化学（株）製）を使用した。

なお、下記表1において、線状構造体の有機溶媒分散物の含水率は含水率と省略して記載した。

[0136]

[表1]

線状構造体 分散物 No.	線状構造体					電気伝導度 (S/m)	有機溶媒 種類	含水率 (ppm)
	中心部	表面	D(μ m)	L(μ m)	L/D			
B-1	KY100G	—	0.25	25	100	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	32
B-2	KY110N	—	0.20	100	500	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	30
B-3	KY100G	ラウリン酸	0.25	25	100	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	25
B-4	KY100G	b-1	0.30	25	83	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	25
B-5	KY100N	b-2	0.30	110	367	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	25
B-6	KY100N	b-3	0.30	120	400	1×10^{-12} 以下	ジブチルエーテル	20
B-7	719781	b-3	0.14	50	357	2×10^{-7}	ジイソブチルケトン	10
B-8	773999	b-3	0.09	1	11	5×10^{-8}	ジイソブチルケトン	10
B-9	774529	b-3	0.01	10	1000	4×10^{-9}	ジイソブチルケトン	10

[0137] <表の注釈>

KY100G：無置換セルロースナノファイバー（ダイセルファインケム（株）製、商品名「セリッシュKY100G」の固形分）

KY100N：無置換セルロースナノファイバー（ダイセルファインケム（株）製、商品名「セリッシュKY100N」の固形分）

719781：カーボンナノファイバー（Aldrich社製、商品名「719781」）

773999：酸化亜鉛ナノワイヤー（Aldrich社製、商品名「773999」）

774529：酸化チタンナノワイヤー（Aldrich社製、商品名「774529」）

b-1～b-3：上記で合成したポリマー

[0138] <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. Hama, 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), pp872-873

の非特許文献を参考にして、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスを合成した。

- [0139] 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、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 および 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、上記硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製の遊星ボールミル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、黄色粉体の硫化物固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス）6.20gを得た。

- [0140] （実施例1）

ー各組成物の調製ー

各組成物（固体電解質組成物、正極用組成物および負極用組成物）の調製に用いる有機溶媒としては、いずれも超脱水产品（含水率1ppm以下）を使用した。

- [0141] ー固体電解質組成物の調製ー

（1）固体電解質組成物（K-1）の調製

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、酸化物系無機固体電解質LLZ（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ランタンジルコン酸リチウム、体積平均粒子径 $5.06\mu\text{m}$ 、（株）豊島製作所製）9.0g、上記で調製した線状構造体分散物（B-1）（固形分濃度0.5%）3.0g、有機溶媒としてジブチルエーテル15.0gを投入した。その後、この容器を遊星ボールミルP-7（フリッチュ社製）にセットし、温度 25°C 、回転数300rpmで、2時間攪拌を続け、固体電解質組成物（K-1）を調製した。

[0142] (2) 固体電解質組成物 (K-2) 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、上記で合成した硫化物系無機固体電解質 Li-P-S 系ガラス 9.0 g、上記で調製した線状構造体分散物 (B-1) (固形分濃度 0.5%) 3.0 g、有機溶媒としてジブチルエーテル 15.0 g を投入した。その後、この容器を遊星ボールミル P-7 (フリッチュ社製) にセットし、温度 25℃、回転数 300 rpm で 2 時間攪拌を続け、固体電解質組成物 (K-2) を調製した。

[0143] (3) 固体電解質組成物 (K-3) ~ (K-7) および (HK-1) の調製

下記表 2 に記載の組成に変えた以外は、上記固体電解質組成物 (K-1) および (K-2) と同様の方法で、固体電解質組成物 (K-3) ~ (K-7) および (HK-1) を調製した。

[0144] 下記表 2 に、固体電解質組成物の組成をまとめて記載する。

ここで、固体電解質組成物 (K-1) ~ (K-7) が本発明の固体電解質組成物であり、固体電解質組成物 (HK-1) が比較の固体電解質組成物である。

[0145] [表2]

固体電解質 組成物	線状構造体分散物		固体電解質		バインダー		有機溶媒	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
K-1	B-1	3.0	LLZ	9.0	—	—	ジブチルエーテル	15.0
K-2	B-1	3.0	Li-P-S	9.0	—	—	ジブチルエーテル	15.0
K-3	B-3	3.0	Li-P-S	9.0	—	—	ジイソブチルケトン	15.0
K-4	B-4	5.0	Li-P-S	9.0	C-1	0.3	ヘプタン	15.0
K-5	B-6	10.0	Li-P-S	9.0	C-3	0.3	トルエン	15.0
K-6	B-7	10.0	Li-P-S	9.0	C-1	0.1	ペンタン	15.0
					C-5	0.2		
K-7	B-8	15.0	Li-P-S	9.0	C-1	0.1	ヘプタン	15.0
					C-6	0.3		
HK-1	—	—	Li-P-S	9.0	C-1	0.5	ヘプタン	15.0

[0146] <表の注釈>

B-1、3、4、6、7、8：上記で調製した線状構造体分散物 (表 1 参照)

LLZ: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ランタンジルコン酸リチウム、平均粒子径 5

． 0.6 μm 、豊島製作所製)

L i - P - S : 上記で合成した L i - P - S 系ガラス

C - 1 : P V d F - H F P (ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体) アルケマ (株) 社製 質量平均分子量 10 万

C - 3 : マイクロディスパーズ-200 (商品名、P T F E 粒子、平均粒子径 0.2 μm 、テクノケミカル (株) 社製)

C - 5 : アートパール P - 800 T (商品名、ポリウレタン粒子、平均粒子径 6 μm 、根上工業 (株) 社製)

C - 6 : 国際公開第 2015/046314 号に記載のアクリルラテックス粒子 (B - 1)、平均粒子径 0.198 μm

[0147] ー正極用組成物の調製ー

(1) 正極用組成物 (U - 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、上記で合成した硫化物系無機固体電解質 L i - P - S 系ガラス 2.7 g、上記で調製した線状構造体分散物 (B - 2) (固形分濃度 0.5%) 10.0 g、バインダーとしてセポレックス I R 100 (商品名、ポリイソプレンラテックス、住友精化 (株) 社製) 0.2 g、有機溶媒としてヘプタン 8.5 g を投入した。この容器を遊星ボールミル P - 7 (フリッチュ社製) にセットし、温度 25℃、回転数 300 rpm で 2 時間機械分散を続けた後、正極活物質として N M C 7.0 g を容器に投入し、同様に、この容器に遊星ボールミル P - 7 をセットし、温度 25℃、回転数 100 rpm で 15 分間混合を続け、正極用組成物 (U - 1) を調製した。

[0148] (2) 正極用組成物 (U - 2) ~ (U - 6) および (H U - 1) の調製

下記表 3 に記載の組成に変えた以外は、上記正極用組成物 (U - 1) と同様の方法で、正極用組成物 (U - 2) ~ (U - 6) および (H U - 1) を調製した。

[0149] 下記表 3 に、正極用組成物の組成をまとめて記載する。

なお、正極用組成物 (U - 1) ~ (U - 6) が本発明の正極用組成物であ

り、正極用組成物（H U - 1）は比較の正極用組成物である。

[0150] [表3]

正極用 組成物	線状構造体分散物		固体電解質		バインダー		正極活物質		有機溶媒	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
U-1	B-2	10.0	Li-P-S	2.7	C-4	0.2	NMC	7.0	ヘプタン	8.5
U-2	B-5	15.0	Li-P-S	2.7	C-5	0.2	NMC	7.0	ヘプタン	8.5
U-3	B-6	20.0	Li-P-S	2.7	C-1	0.2	LCO	7.0	オクタン	8.5
U-4	B-7	25.0	Li-P-S	2.7	C-3	0.2	NMC	7.0	オクタン	7.0
U-5	B-8	10.0	Li-P-S	2.7	C-4	0.2	NMC	7.0	ヘプタン	9.0
U-6	B-9	10.0	Li-P-S	2.7	C-5	0.2	NMC	7.0	ヘプタン	8.5
HU-1	—	—	Li-P-S	2.7	C-2	0.5	NMC	7.0	ヘプタン	12.3

[0151] <表の注釈>

B - 2、9：上記で調製した線状構造体分散物（表1参照）

C - 2：S B R（スチレンブタジエンゴム） アルドリッチ（株）社製 質量平均分子量15万

C - 4：セポレックス I R 1 0 0（商品名、ポリイソプレンラテックス、住友精化（株）社製 質量平均分子量15万）

L C O：L i C o O₂ コバルト酸リチウム

N M C：L i N i_{0.33} C o_{0.33} M n_{0.33} O₂ ニッケルマンガンコバルト酸リチウム

[0152] ー負極用組成物の調製ー

（1）負極用組成物（S - 1）の調製

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成した硫化物系無機固体電解質L i - P - S系ガラス5.0g、上記で調製した線状構造体分散物（B - 2）（固形分濃度0.5%）30.0g、有機溶媒としてヘプタン3.5gを投入した。この容器を遊星ボールミルP - 7（フリッチュ社製）にセットし、温度25℃、回転数300rpmで2時間機械分散を続けた後、負極活物質としてA B 7.0gを容器に投入し、この容器を遊星ボールミルP - 7にセットし、温度25℃、回転数100rpmで15分間混合を続け、負極用組成物（S - 1）を調製した。

[0153] (2) 負極用組成物 (S-2) ~ (S-6) および (HS-1) ~ (HS-2) の調製

下記表 4 に記載の組成に変えた以外は、上記負極用組成物 (S-1) と同様の方法で、負極用組成物 (S-2) ~ (S-6) および (HS-1) ~ (HS-2) を調製した。

[0154] 下記表 4 に、負極用組成物の組成をまとめて記載する。

ここで、負極用組成物 (S-1) ~ (S-6) が本発明の負極用組成物であり、負極用組成物 (HS-1) ~ (HS-2) が比較の負極用組成物である。

[0155] [表4]

負極用 組成物	線状構造体分散物		固体電解質		バインダー		負極活物質		有機溶媒	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
S-1	B-2	30.0	Li-P-S	5.0	—	—	AB	7.0	ヘプタン	3.5
S-2	B-3	30.0	Li-P-S	5.0	—	—	AB	7.0	ヘプタン	3.5
S-3	B-4	15.0	Li-P-S	5.0	—	—	AB	7.0	ヘプタン	3.5
S-4	B-5	15.0	Li-P-S	5.0	C-1	0.2	AB	7.0	ヘプタン	4.0
S-5	B-6	15.0	Li-P-S	5.0	C-3	0.2	AB	7.0	オクタン	5.0
S-6	B-9	15.0	Li-P-S	5.0	C-4	0.2	AB	7.0	オクタン	3.5
HS-1	—	—	Li-P-S	5.0	C-1	0.2	AB	7.0	ヘプタン	12.3
HS-2	—	—	Li-P-S	5.0	C-4	0.1	AB	7.0	ヘプタン	12.3

[0156] <表の注釈>

B-5 : 上記で調製した線状構造体分散物

AB : アセチレンブラック

[0157] (各組成物の含水率)

上記で調製した各組成物の含水率を、上記線状構造体分散物の含水率の測定と同様に、カールフィッシャー法により測定した。

固体電解質組成物 (K-1) ~ (K-7)、正極用組成物 (U-1) ~ (U-6)、負極用組成物 (S-1) ~ (S-6) の含水率は、いずれも 5 ppm 以下であった。

[0158] 二次電池用正極シートの作製

上記で調製した正極用組成物を厚み 20 μ m のアルミ箔上 (集電体上) に、クリアランスが調節可能なアプリケーターにより塗布し、80℃で1時間

加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、塗布溶媒を乾燥した。その後、ヒートプレス機を用いて、加熱及び加圧（300MPa、1分間）し、正極活物質層／アルミ箔の積層構造を有する厚み150μmの二次電池用正極シートを得た。

[0159] ー全固体二次電池製造ー

上記で製造した二次電池用正極シート上に、上記で調製した固体電解質組成物を、クリアランスが調節可能なアプリケーターにより塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、厚み50μmの固体電解質層を形成した。その後、上記で調製した負極用組成物を、乾燥後の固体電解質組成物上にさらに塗布し、80℃で1時間加熱後、さらに110℃で1時間加熱し、厚み100μmの負極活物質層を形成した。負極活物質層上に厚み20μmの銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、固体電解質層及び負極活物質層を加熱及び加圧（300MPa、1分間）し、下記表5に記載の全固体二次電池の試験No. 101～110およびc11～c12を製造した。

全固体二次電池は図1の構成を有し、銅箔／負極活物質層／無機固体電解質層／二次電池用正極シート（正極活物質層／アルミ箔）の積層構造を有する。正極活物質層、負極活物質層および無機固体電解質層は、それぞれ順に150μm、100μm、50μmの膜厚を有するように作製し、いずれの全固体二次電池においても、膜厚のばらつきが上記膜厚±10%になるように調製した。

[0160] 上記で製造した全固体二次電池15を直径14.5mmの円板状に切り出し、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の2032型コインケース14に入れ、図2に示した試験体を用いて、コインケース14の外部からトルクレンチで8ニュートン（N）の力で締め付け、図1に示す構造の全固体二次電池がコインケースに収納された形態の、試験No. 101の全固体二次電池（コイン電池）13を製造した。なお、図2において、11が上部支持板、12が下部支持板、Sがネジである。

[0161] <評価>

上記で製造した本発明のN o. 1 0 1 ~ 1 1 0 および c 1 1 ~ c 1 2 の全固体二次電池について、以下の評価を行った。

[0162] <電池電圧の評価>

上記で製造した全固体二次電池の電池電圧を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「T O S C A T - 3 0 0 0（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、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、3サイクル目の 5 mA h/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「C」以上が本試験の合格レベルである。

[0163]（評価基準）

- A : 4.1 V 以上
- B : 4.0 V 以上 4.1 V 未満
- C : 3.9 V 以上 4.0 V 未満
- D : 3.8 V 以上 3.9 V 未満
- E : 3.8 V 未満

[0164] <サイクル特性の評価>

上記で製造した全固体二次電池のサイクル特性を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「T O S C A T - 3 0 0 0」により測定した。

充放電は、上記電池電圧の評価と同様の条件で行った。3サイクル目の放電容量を 100 とし、放電容量が 80 未満となったときのサイクル数から、以下の基準で評価した。なお、評価「C」以上が本試験の合格レベルである。

[0165]（評価基準）

- A : 50 回以上
- B : 40 回以上 50 回未満

C : 30回以上40回未満

D : 20回以上30回未満

E : 20回未満

[0166] 下記表5に、全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池の構成および評価結果をまとめて記載する。

ここで、試験No. 101～110が本発明の全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池であり、試験No. c11～c12が比較の全固体二次電池用電極シートおよび全固体二次電池である。

なお、下記表5において、電池電圧は電圧と省略して記載した。

[0167] [表5]

試験 No.	正極用組成物	固体電解質組成物	負極用組成物	電池評価		備考
				電圧	サイクル特性	
101	HU-1	K-2	S-1	C	C	本発明
102	U-2	K-3	HS-1	C	B	本発明
103	U-3	HK-1	S-3	A	B	本発明
104	U-4	K-5	S-4	B	A	本発明
105	U-5	K-6	S-5	A	A	本発明
106	U-6	K-7	S-6	A	B	本発明
107	U-2	K-3	S-5	A	A	本発明
108	U-3	K-4	S-5	A	A	本発明
109	U-6	K-5	S-6	B	B	本発明
110	U-5	K-6	S-6	A	B	本発明
c11	HU-1	HK-1	HS-1	D	E	比較例
c12	HU-1	HK-1	HS-2	E	D	比較例

[0168] 表5から明らかなように、本発明の試験No. 101～110の全固体二次電池は、抵抗が低く、かつサイクル特性にも優れることが分かる。

これに対して、本発明に規定の線状構造体を有さない正極用組成物、固体電解質組成物および負極用組成物から製造した、試験No. c11およびc12の比較の全固体二次電池は、抵抗およびサイクル特性のいずれも十分でなかった。

[0169] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0170] 本願は、2015年6月8日に日本国で特許出願された特願2015-116163に基づく優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0171] 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
10 全固体二次電池
11 上部支持板
12 下部支持板
13 コイン電池
14 コインケース
15 全固体二次電池
S ネジ

請求の範囲

- [請求項1] 周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、
平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、該平均直径に対する該平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下である線状構造体と、
有機溶媒とを含有する固体電解質組成物。
- [請求項2] 前記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である請求項1に記載の固体電解質組成物。
- [請求項3] 前記線状構造体の少なくとも1種が、有機物、カーボン、金属、セラミックスおよびガラスからなる群より選択されるいずれかからなるナノファイバーまたはナノワイヤーを含有する請求項1または2に記載の固体電解質組成物。
- [請求項4] 前記線状構造体の少なくとも1種が、セルロースナノファイバーを含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項5] 前記線状構造体の少なくとも1種の表面が、中心部とは構造の異なるポリマーにより被覆されており、
該ポリマーが、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、エステル樹脂、シリコーン樹脂、炭化水素樹脂、エーテル樹脂、カーボネート樹脂および含フッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項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] 固体電解質組成物の含水率が 50 ppm 以下である請求項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] 前記有機溶媒の少なくとも1種の沸点が 100°C 以上である請求項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] 前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒、エーテル化合物溶媒、ケトン化

合物溶媒、エステル化合物溶媒およびニトリル化合物溶媒からなる群より選択される少なくとも1種であって、該有機溶媒の炭素原子数がいずれも4以上である請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項9] ポリマー粒子を含有し、該ポリマー粒子の平均粒子径 ϕ および前記線状構造体の平均長さ L が下記式(A)で表される関係を満たす請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

$$L/1000 \leq \phi < L \quad \text{式(A)}$$

[請求項10] 前記線状構造体の総質量 W_B および前記ポリマー粒子の総質量 W_D が下記式(B)で表される関係を満たす請求項9に記載の固体電解質組成物。

$$W_B/10 < W_D < 20 \times W_B \quad \text{式(B)}$$

[請求項11] 前記線状構造体の表面と、前記線状構造体の表面を被覆するポリマーが、共有結合により結合している請求項5に記載の固体電解質組成物。

[請求項12] 前記線状構造体の含有率が、全固形成分の0.1～20質量%である請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項13] 電極活物質を含有する請求項1～12のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を湿式スラリー塗工する全固体二次電池用電極シートの製造方法。

[請求項15] 正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池用電極シートであって、

該正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層の少なくとも1層が、

周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオンのイオン伝導性を有する無機固体電解質と、

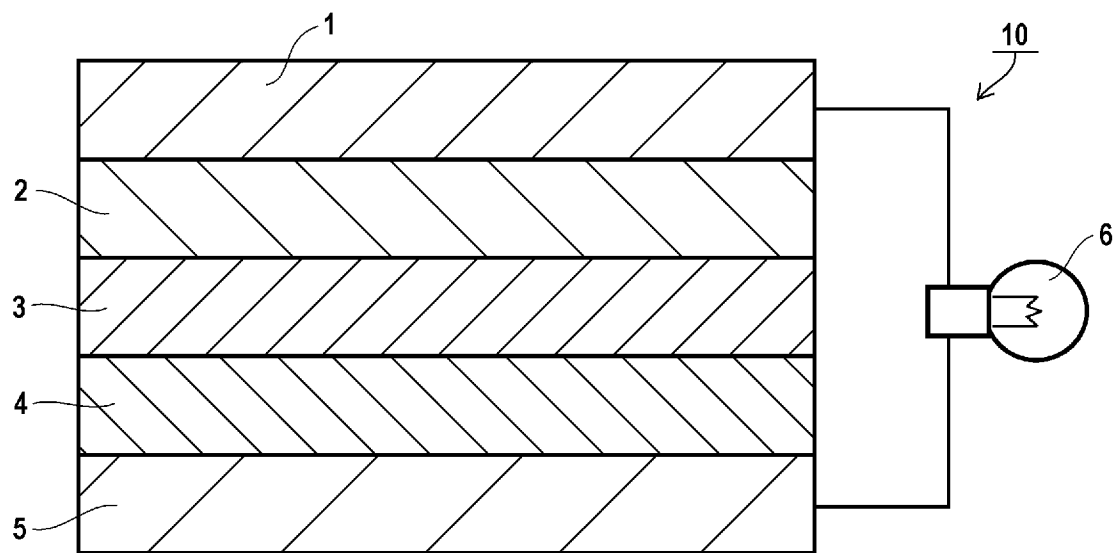
平均直径が0.001～1 μ mであって、平均長さが0.1～15

0 μm であり、該平均直径に対する該平均長さの比が10～100,000であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下の線状構造体とを含有する全固体二次電池用電極シート。

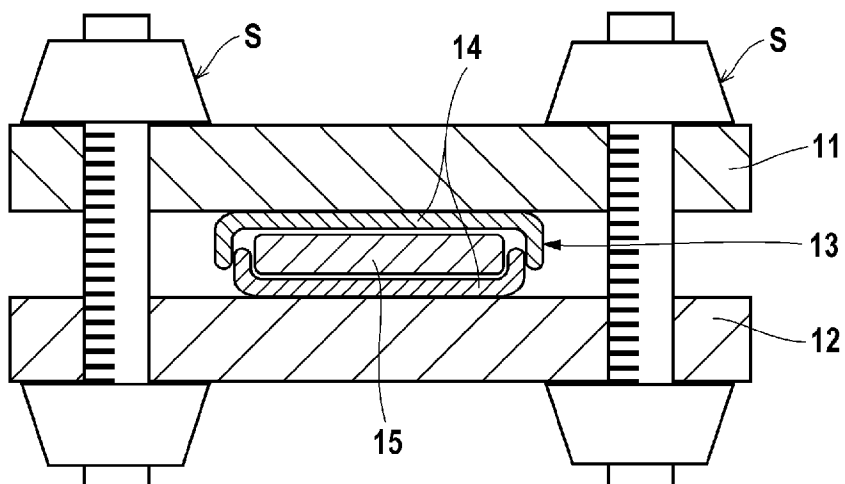
[請求項16] 請求項15に記載の全固体二次電池用電極シートを用いて構成される全固体二次電池。

[請求項17] 請求項14に記載の製造方法を介して、正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層をこの順に有する全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hiroyuki YANO, "Cellulosic Nanofiber Materials", Wood Industry, 01 October 2008 (01.10.2008), vol.63, no.10, 450 to 455, particularly, page 452, left column, lines 12 to 17	1-17
A	WO 2013/042720 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd., Iwate University), 28 March 2013 (28.03.2013), claims & US 2014/0248537 A1 claims & EP 2760070 A1 & CN 103828104 A & KR 10-2014-0082975 A	1-17



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

27 July 2016 (27.07.16)

Date of mailing of the international search report

09 August 2016 (09.08.16)

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/JP2016/067036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/064464 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), claims; paragraphs [0069] to [0070] (Family: none)	1-17
A	WO 2007/015409 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0022], [0044] & US 2010/0151335 A1 paragraphs [0045], [0089] & DE 112006001971 T & CN 101233648 A & KR 10-2008-0041627 A	1-17
A	JP 2008-21416 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), (Family: none)	1-17
A	JP 2007-273436 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), (Family: none)	1-17
A	JP 2008-103258 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0066] to [0067] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	矢野浩之, セルロースナノファイバー材料, 木材工業, 2008.10.01, Vol.63 No.10, 450-455, とくに 452 頁左欄 12-17 行参照	1 - 1 7
A	WO 2013/042720 A1 (日産化学工業株式会社、国立大学法人岩手大学) 2013.03.28, 特許請求の範囲 & US 2014/0248537 A1, 特許請求の範 囲 & EP 2760070 A1 & CN 103828104 A & KR 10-2014-0082975 A	1 - 1 7
A	WO 2015/064464 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.05.07, 特許請求の 範囲、段落 0069-0070 (ファミリーなし)	1 - 1 7

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 利永子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/015409 A1 (出光興産株式会社) 2007.02.08, 段落 0022, 0044 & US 2010/0151335 A1, 段落 0045, 0089 & DE 112006001971 T & CN 101233648 A & KR 10-2008-0041627 A	1 - 17
A	JP 2008-21416 A (出光興産株式会社) 2008.01.31, (ファミリーなし)	1 - 17
A	JP 2007-273436 A (出光興産株式会社) 2007.10.18, (ファミリーなし)	1 - 17
A	JP 2008-103258 A (出光興産株式会社、株式会社有沢製作所) 2008.05.01, 段落 0066-0067 (ファミリーなし)	1 - 17