

(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
2019年3月21日(21.03.2019)



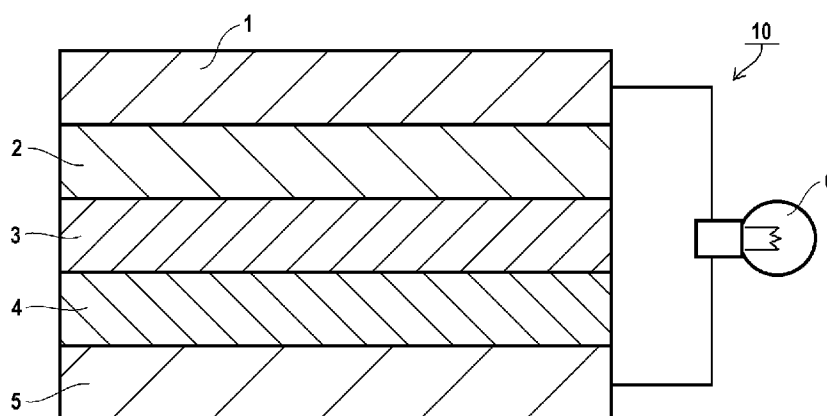
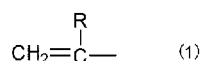
(10) 国際公開番号

WO 2019/054455 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034050
- (22) 国際出願日: 2018年9月13日(13.09.2018)
- (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 2017-177578 2017年9月15日(15.09.2017) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 望月 宏顕 (MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒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). 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). 串田 陽 (KUSHIDA, Yo); 〒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: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004

(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



(57) **Abstract:** A solid electrolyte composition which contains (A) an inorganic solid electrolyte that has conductivity of ions of a metal in group 1 or group 2 of the periodic table, (B) a polymer and (C) a dispersion medium, and wherein the polymer (B) contains a constituent derived from a macromonomer that satisfies condition (1) to condition (3) described below; a solid electrolyte-containing sheet which is obtained using this solid electrolyte



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, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

composition; 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. Condition (1): The macromonomer has an SP value of 19.0 MPa^{1/2} or less. Condition (2): The macromonomer has a mass average molecular weight of 1,000 or more. Condition (3): The macromonomer has at least two groups represented by general formula (1). In the formula, R represents a hydrogen atom or a substituent.

(57) 要約: 周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質 (A) と、ポリマー (B) と、分散媒 (C) とを含み、上記ポリマー (B) が、下記 (条件1) ~ (条件3) を満たすマクロモノマー由来の構成成分を含む、固体電解質組成物、上記固体電解質組成物を用いて得られ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。(条件1) SP値19.0 MPa^{1/2}以下、(条件2) 質量平均分子量1,000以上、及び(条件3) 下記一般式(1)で表される基を少なくとも2つ有する。式中、Rは水素原子又は置換基を示す。

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

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、過充電又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、信頼性と安全性のさらなる向上が求められている。

かかる状況下、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、電解質及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の開発が進められている。例えば、特許文献1～3には、バインダーを用いることにより無機固体電解質等の固体粒子間の界面の状態を調整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：国際公開第2012/173089号

特許文献2：特開2011-14387号公報

特許文献3：特開2015-88486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、全固体二次電池の開発が急速に進行している。開発の進行とともに、全固体二次電池の生産効率の向上、並びに、固体粒子間、各層間及び層基材間の少なくとも1つ（固体粒子間、各層間及び／又は層基材間）における結着性の向上及びイオン伝導度の向上等の全固体二次電池の性能に対する要求が高まっている。

[0006] 本発明は、分散性に優れることにより全固体二次電池の生産効率を向上させることができ、全固体二次電池の層構成材料として用いることにより、得られる全固体二次電池に、固体粒子間、各層間及び層基材間の少なくとも1つにおける優れた結着性を付与するだけでなく、高いイオン伝導度をも付与できる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記固体電解質組成物を用いて得られる固体電解質含有シート及び全固体二次電池を提供することを課題とする。更に、本発明は、上記固体電解質含有シート及び全固体二次電池の各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

[0007] 本発明者らが鋭意検討した結果、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質（A）と、特定のSP値と特定の質量平均分子量を有するマクロモノマー由来の構成成分を架橋部分に含むポリマー（B）と、分散媒（C）とを含む固体電解質組成物が、分散性に優れ、全固体二次電池の層構成材料として用いることにより、得られる全固体二次電池に、固体粒子間、各層間及び層基材間の少なくとも1つにおける優れた結着性を付与するだけでなく、高いイオン伝導度をも付与できること

を見出した。本発明はこの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

< 1 >

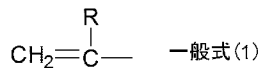
周期律表第 1 族若しくは第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質 (A) と、ポリマー (B) と、分散媒 (C) とを含み、上記ポリマー (B) が、下記 (条件 1) ~ (条件 3) を満たすマクロモノマー由来の構成成分を含む固体電解質組成物。

(条件 1) S P 値 19.0 MPa^{1/2} 以下、

(条件 2) 質量平均分子量 1,000 以上、及び

(条件 3) 下記一般式 (1) で表される基を少なくとも 2 つ有する。

[化1]

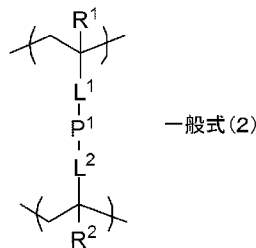


式中、R は水素原子又は置換基を示す。

[0009] < 2 >

上記ポリマー (B) が、下記一般式 (2) で表される構成成分を含む、< 1 > に記載の固体電解質組成物。

[化2]



式中、R¹ 及び R² は各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。L¹ 及び L² は各々独立に、カルボニル基、オキシ基、イミノ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基若しくはフェニレン基又はこれらの基のうちの少なくとも 2 つを組み合わせた連結基を示す。P¹ は、ポリアルキレン基、ポリシロキサン連結基、ハロゲン原子含有ポリアルキレン基、ポリア

ルケニレン基、ポリエーテル基又はポリエステル基を示す。

[0010] <3>

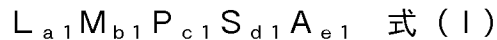
上記分散媒 (C) の C l o g P が 3 以上である、<1>又は<2>に記載の固体電解質組成物。

<4>

上記ポリマー (B) が平均粒子径 10～1000 nm の粒子である、<1>～<3>のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

<5>

上記無機固体電解質 (A) が下記式 (I) で表される、<1>～<4>のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。



式中、L は Li、Na 及び K から選択される元素を示す。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。

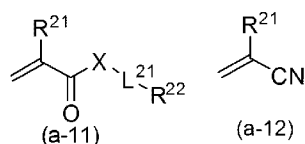
<6>

上記ポリマー (B) の全構成成分中に占める、上記マクロモノマー由来の構成成分の割合が、15 質量%以上 40 質量%未満である、<1>～<5>のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

[0011] <7>

上記ポリマー (B) が、下記式 (a-11) 又は (a-12) で表されるモノマー由来の繰り返し単位を含む、<1>～<6>のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

[化3]



式中、 R^{21} は水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。
 X は、酸素原子又は $>NR^N$ を示し、 R^N は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。 L^{21} は連結基を示す。 R^{22} は置換基を示す。

[0012] <8>

上記ポリマー（B）が、SP値 $21.5 MPa^{1/2}$ 以上のモノマー由来の繰返し単位を30質量%以上含有する、<1>～<7>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<9>

上記分散媒（C）が、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、エステル化合物溶媒及び脂肪族化合物溶媒の少なくとも1種（ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、エステル化合物溶媒及び／又は脂肪族化合物溶媒）である、<1>～<8>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<10>

周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質（D）を含む、<1>～<9>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[0013] <11>

<1>～<10>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層を有する固体電解質含有シート。

<12>

正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層及び上記固体電解質層の少なくともいずれかを<1>～<10>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

<13>

<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する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

<14>

< 1 3 >に記載の製造方法により、正極活物質層、負極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1層を形成する工程を含む全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0014] 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、「(メタ)アクリル」と記載するときは、メタアクリル及びアクリルの少なくとも一方を意味する。また、「(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アクリロイルの少なくとも一方を意味する。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基及び連結基の少なくとも一方が複数あるとき、あるいは複数の置換基等（置換基数の規定も同様）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。なお、置換基を有する置換基等の炭素数は、総炭素数を意味する。

発明の効果

[0015] 本発明の固体電解質組成物は分散性に優れ、固体電解質含有シートの構成材料又は全固体二次電池の層構成材料として用いることにより、固体電解質含有シート又は全固体二次電池に、固体粒子間、各層間及び層基材間の少なくとも一つにおける結着性と、イオン伝導度とを高い水準で付与できる。本発明の固体電解質含有シート及び全固体二次電池は、固体粒子間、各層間及び層基材間の少なくとも一つにおける結着性に優れ、高いイオン伝導度を示す。更に、本発明の固体電解質含有シートの製造方法及び全固体二次電池の製造方法により、上記の優れた特性を示す固体電解質含有シート及び全固体二次電池を得ることができる。

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、実施例で作製したイオン伝導度測定用治具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] <固体電解質組成物>

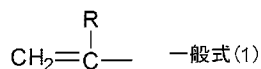
本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質（A）と、ポリマー（B）と、分散媒（C）とを含み、上記ポリマー（B）が、下記（条件1）～（条件3）を満たすマクロモノマー由来の構成成分を含む。

（条件1）SP値19.0MPa^{1/2}以下

（条件2）質量平均分子量1,000以上、及び

（条件3）下記一般式（1）で表される基を少なくとも2つ有する。

[化4]



式中Rは水素原子又は置換基を示す。

[0018] ここで本発明の固体電解質組成物の作用について触れると、ポリマー（B）における上記のマクロモノマー由来の構成成分は溶剤への分散性を良化する作用を奏するものと解される。これにより、ポリマー（B）が溶剤中で粒子状に好適に分散されるので、無機固体電解質を局部的あるいは全面的に被覆することなく固着させることができる。その結果、ポリマー（B）粒子間に均等な間隔が保持され粒子間の電氣的なつながりを遮断しないため、固体粒子間、電極活物質層と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えられると考えられる。さらに、そのポリマー（B）が上記（条件1）～（条件3）を満たすマクロモノマー由来の構成成分を有することでポリマー（B）が良好な力学強度を示し、充放電時の膨張収縮時に生じうる剥がれを抑制する効果も期待できる。これにより無機固体電解質に係る界面抵抗の抑制と固着性の良化との両立が図られるものと考えられる。さらに、その分散性の良さから、水中乳化重合などと比較して有機溶剤中に転相させる工程を省略でき、また、沸

点が低い溶剤を分散媒として用いることができるようになる。

以下、本発明の固体電解質組成物が含有する成分及び含有しうる成分を記載する。

[0019] (周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質(A))

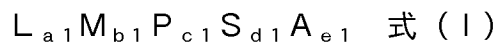
無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質(ポリエチレンオキシド(PEO)などに代表される高分子電解質、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)などに代表される有機電解質塩)とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオン及びアニオンが解離又は遊離している無機電解質塩(LiPF₆、LiBF₄、LiFSI、LiCl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族又は第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。以下、「周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質(A)」を単に「無機固体電解質」又は「無機固体電解質(A)」と称することもある。

[0020] 本発明において、無機固体電解質は、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。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は(i)硫化物系無機固体電解質と(ii)酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができるため、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0021] (i) 硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第1族又は第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。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、S及び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、目的又は場合に応じて、Li、S及び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及び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が好ましく、0～1がより好ましい。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比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及びSを含有するLi-P-S系ガラス、又はLi、P及び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（Li₂S）、硫化リン（例えば五硫化二磷（P₂S₅））、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化

水素、ハロゲン化リチウム（例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl ）及び上記 M であらわされる元素の硫化物（例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2 ）の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0024] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 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、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 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 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 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。

[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、溶液法及び熔融急冷法を挙げられる。常温での処理が可能になり、

製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0026] (i i) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子 (O) を含有し、かつ、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し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

[0027] 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)、 $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}\text{O}_{n_b}$ (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。)、 $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}\text{O}_{n_c}$ (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、 $1\leq x_d\leq 3$ 、 $0\leq y_d\leq 1$ 、 $0\leq z_d\leq 2$ 、 $0\leq a_d\leq 1$ 、 $1\leq m_d\leq 7$ 、 $3\leq n_d\leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{O}_{x_e}\text{D}^{e_e}$ (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} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ ($1\leq x_f\leq 5$ 、 $0<y_f\leq 3$ 、 $1\leq z_f\leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ ($1\leq x_g\leq 3$ 、 $0<y_g\leq 2$ 、 $1\leq z_g\leq 10$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (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 (Sodium 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。

[0028] 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℃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。

[0029] 無機固体電解質の固体電解質組成物中の固形成分における含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分100質量%において、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

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。

ただし、固体電解質組成物が後述する活物質を含有する場合、固体電解質組成物中の無機固体電解質の含有量は、活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

なお、本明細書において固形分（固形成分）とは、窒素雰囲気下170℃で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0030] (ポリマー (B))

本発明に用いられるポリマー (B) は、後述の (条件1) ~ (条件3) を満たすマクロモノマー由来の構成成分を含む。

[0031] (条件1) SP 値 $19.0 MPa^{1/2}$ 以下

本発明に用いられるマクロモノマーは、ポリマー (B) を粒子状で分散させる際に分散性を付与するため、 SP 値が $19.0 MPa^{1/2}$ 以下である。 SP 値の下限に特に制限はないが、 $10 MPa^{1/2}$ 以上が好ましく、 $16 MPa^{1/2}$ 以上がより好ましい。

[0032] - SP 値の定義 -

本明細書において SP 値は、特に断らない限り、Hoy 法によって求める (H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118)。

本発明において、ポリマーの SP 値 (SP_p) は、ポリマーを構成する各繰返し単位の SP 値を、それぞれ、 SP_1 、 $SP_2 \cdots$ とし、各繰返し単位の質量比を W_1 、 $W_2 \cdots$ とした場合、下記式で算出される値とする。

$$SP_p^2 = SP_1^2 \times W_1 + SP_2^2 \times W_2 + \cdots$$

[0033] SP 値は分散媒 (C) に分散する特性を示す指標となる。本発明の固体電解質組成物において、マクロモノマーの質量平均分子量を1,000以上 (条件2) とし、好ましくは上記 SP 値以上とすることで、無機固体電解質との結着性を向上させ、かつ、これにより分散媒 (C) との親和性を高め、安

定に分散させることができる。

[0034] (条件2) 質量平均分子量 1, 000 以上

本発明に用いられるマクロモノマーの質量平均分子量は 1, 000 以上であり、2, 000 以上が好ましく、3, 000 以上がより好ましい。上限としては、500, 000 以下が好ましく、100, 000 以下がより好ましく、30, 000 以下が特に好ましい。

[0035] ー分子量の測定ー

本発明において、マクロモノマー及びポリマー (B) の分子量については、特に断らない限り、質量平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって計測される標準ポリスチレン換算の質量平均分子量である。測定法としては、基本として下記条件 A 又は条件 B (優先) の方法により測定した値とする。ただし、マクロモノマー及びポリマー (B) の種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

[0036] (条件 A)

カラム: TOSOH TSKgel Super AWM-H (商品名) を 2 本つなげる。

キャリア: 10mM LiBr / N-メチルピロリドン

測定温度: 40℃

キャリア流量: 1.0mL/min

試料濃度: 0.1 質量%

検出器: RI (屈折率) 検出器

[0037] (条件 B) 優先

カラム: TOSOH TSKgel Super HZM-H (商品名)、TOSOH TSKgel Super HZ4000 (商品名)、TOSOH TSKgel Super HZ2000 (商品名) をつないだカラムを用いる。

キャリア: テトラヒドロフラン

測定温度: 40℃

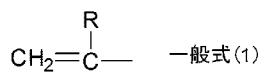
キャリア流量：1.0 mL/min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0038]（条件3）本発明に用いられるマクロモノマーは、下記一般式（1）で表される基を少なくとも2つ有する。

[化5]



式中Rは水素原子又は置換基を示す。

[0039] 上記置換基の具体例として、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）及びアルキル基が挙げられる。

[0040] ハロゲン原子は、フッ素原子及び塩素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0041] 上記アルキル基は鎖状でも環状でもよく、炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。上記アルキル基の具体例として、メチル、エチル、i-プロピル及びt-ブチルが挙げられる。

[0042] 上記Rは、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を示すことが好ましく、水素原子、シアノ基又は炭素数1～3のアルキル基を示すことがより好ましく、水素原子又はメチル基を示すことが特に好ましい。

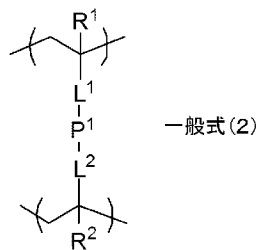
[0043] 本発明に用いられるマクロモノマーは、上記一般式（1）で表される基を2～10000個有することが好ましく、2～500個有することがより好ましく、2～100個有することがさらに好ましく、2～50個有することがさらに好ましく、2～10個有することがさらに好ましく、2つ有することが特に好ましい。また、本発明に用いられるマクロモノマーは、上記一般式（1）で表される基を主鎖両末端に有することが好ましい。

[0044] 本明細書において、「マクロモノマーの主鎖」とは、マクロモノマーにおける全ての分子鎖のうち、主鎖以外のすべての分子鎖（長分子鎖及び短分子

鎖の少なくとも一方)が、主鎖に対するペンダントとみなし得る線状分子鎖を意味する。典型的には、マクロモノマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖である。

[0045] 本発明に用いられるポリマー (B) は下記一般式 (2) で表される構成成分を含むことが好ましい。

[0046] [化6]



[0047] 式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子またはアルキル基を示す。このアルキル基は、一般式 (1) における R として採りうる上記アルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^1 及び R^2 は各々独立に、水素原子、シアノ基又は炭素数 1～3 のアルキル基を示すことが好ましく、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示すことがより好ましく、水素原子又はメチル基を示すことが特に好ましい。

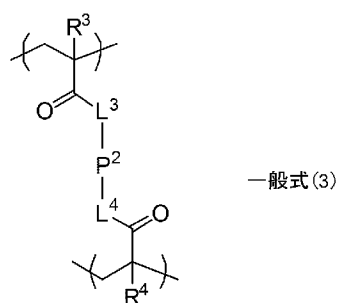
[0048] 式中、 L^1 及び L^2 は各々独立に、カルボニル基、オキシ基、イミノ基、炭素数 1～4 のアルキレン基、フェニレン基又はこれら 2 つ以上の組み合わせを示し、エステル基 (カルボニルオキシ基) と炭素数 1～4 のアルキレン基の組み合わせ、アミド基 (カルボニルイミノ基) と炭素数 1～4 のアルキレン基の組み合わせ、エステル基と炭素数 1～4 のアルキレン基とイミノ基との組み合わせ (例えば、－カルボニルオキシ－炭素数 1～4 のアルキレン－イミノ－カルボニルオキシ－炭素数 1～4 のアルキレン－)、及び、フェニレン基と炭素数 1～4 のアルキレン基とイミノ基との組合せ (例えば、－フェニレン－炭素数 1～4 のアルキレン－イミノ－炭素数 1～4 のアルキレン－) が好ましく、エステル基と炭素数 1～4 のアルキレン基の組み合わせ及びエステル基と炭素数 1～4 のアルキレン基とイミノ基との組み合わせが特に好ましい。

P¹は、ポリアルキレン基（ポリ（アルキレン）基）、ポリシロキサン連結基（ポリシロキサン含有基）、ハロゲン原子含有ポリアルキレン基（ハロゲン原子含有ポリ（アルキレン）基）、ポリアルケニレン基（ポリ（アルケニレン）基）、ポリエーテル基（ポリエーテル含有基）又はポリエステル基（ポリエステル含有基）を示し、ポリアルキレン基、ポリシロキサン連結基、又はハロゲン原子含有ポリアルキレン基を示すことが好ましく、ポリシロキサン連結基又はポリアルキレン基を示すことがより好ましく、ポリアルキレン基を示すことが特に好ましい。P¹は置換基として炭素数1～3のアルキル基を有することが好ましく、炭素数2又は3のアルキル基を有することが特に好ましい。

P¹の分子量は特に制限されないが、1000～100000が好ましく、2000～10000がより好ましい。

[0049] 上記一般式（2）で表される構成成分は、下記一般式（3）で表される構成成分であることが好ましい。

[0050] [化7]



[0051] 式中、R³及びR⁴は水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1～3のアルキル基、より好ましくはメチル基）を示す。

[0052] 式中、L³及びL⁴は各々独立に、オキシ基と炭素数1～4のアルキレン基との組み合わせ、オキシ基と炭素数1～4のアルキレン基とイミノ基とエステル基（カルボニルオキシ基）との組み合わせ（例えば、－オキシ－炭素数1～4のアルキレン－イミノ－カルボニルオキシ－炭素数1～4のアルキレン－）、イミノ基、オキシ基、イミノ基と炭素数1～4のアルキレン基との

組み合わせ又はフェニレン基と炭素数1～4のアルキレン基とイミノ基との組み合わせ（例えば、－オキシ－炭素数1～4のアルキレン－イミノ－炭素数1～4のアルキレン－）を示し、オキシ基と炭素数1～4のアルキレン基の組み合わせ又はオキシ基と炭素数1～4のアルキレン基とイミノ基とエステル基（カルボニルオキシ基）との組み合わせが好ましい。

[0053] 式中、 P^2 は、ポリアルキレン基、ポリシロキサン連結基、ポリアルケニレン基又はハロゲン原子含有ポリアルキレン基を示し、ポリシロキサン連結基又はポリアルキレン基を示すことが好ましく、ポリアルキレン基を示すことが特に好ましい。 P^2 は側鎖に炭素数1～3のアルキル基を有することが好ましく、炭素数2又は3のアルキル基を有することが特に好ましい。

また、ポリマー（B）の全構成成分中に占める、マクロモノマー由来の構成成分の割合は、分散性付与と接着性付与の観点から、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。上限は50質量%以下が好ましく、40質量%未満がより好ましい。上記割合は、例えば、ポリマー（B）の合成に用いるモノマーの質量から算出することができる。

[0054] 本発明に用いられるマクロモノマーは常法により合成することができる。

マクロモノマーの合成法は特に限定されないが、例えば、両末端変性ポリマーの両末端に、上記一般式（1）で表される基（例えばビニル基）を含有する化合物を反応させることで合成できる。具体的には、両末端変性ポリマーにおける末端変性基（好ましくは下記末端変性基）と、ビニル基含有化合物における官能基（好ましくは下記ビニル基含有化合物が含有する官能基であって、末端変性基との反応により結合を形成可能な基）との反応によって合成できる。

[0055] 両末端変性ポリマーとしては両末端変性ポリブタジエン、両末端変性水添ポリブタジエン、両末端変性ポリイソプレン、両末端変性水添ポリイソプレン、両末端変性ポリシロキサン、両末端変性ポリ（スチレンー α ーブタジエン）、両末端変性水添ポリ（スチレンー α ーブタジエン）が挙げられ、両末端変性水添ポリブタジエン、両末端変性水添ポリイソプレンが好ましい

。末端変性基としてはヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、イソシアナト基が挙げられ、ヒドロキシ基、アミノ基が好ましい。

[0056] 両末端変性ポリマーの具体例としては、出光興産社製E P O Lシリーズ（両末端ヒドロキシ基変性水添ポリイソプレン）、クレイバレー社製K r a s o lシリーズ（両末端ヒドロキシ基変性ポリブタジエン）、クレイバレー社製R i c o n 6 5 7（両末端エポキシ基変性ポリブタジエン）、日本曹達社製N I S S O - P B Gシリーズ（両末端ヒドロキシ基変性ポリブタジエン）、日本曹達社製N I S S O - P B G Iシリーズ（両末端ヒドロキシ基変性水添ポリブタジエン）、N I S S O - P B T Pシリーズ（両末端イソシアネート基変性ポリブタジエン）及び信越化学社製K Fシリーズ（両末端ヒドロキシ基変性ポリジメチルシロキサン）（いずれも商品名）が挙げられる。

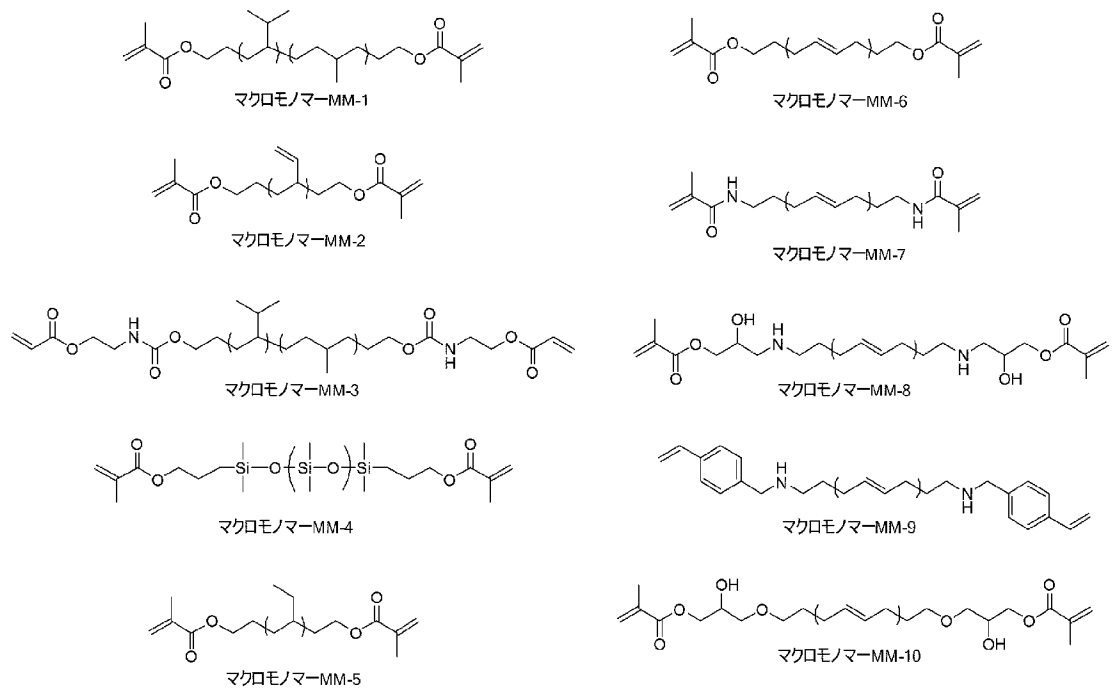
[0057] ビニル基含有化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸クロライド、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、こはく酸モノ（2-アクリロイルオキシエチル）、4-ビニルベンジルアミンが挙げられる。

[0058] また、マクロモノマーは市販品を用いてもよい。例えば、日本曹達社製N I S S O - P B T Eシリーズ（商品名、両末端アクリロイル基変性水添ポリブタジエン、両末端メタクリロイル基変性ポリブタジエン）が挙げられる。

[0059] 以下、本発明に用いられるマクロモノマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0060]

[化8]



[0061] マクロモノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] 本発明に用いられるポリマー（B）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又は全固体二次電池中において、粒子であっても不定形状であってもよい。

本発明において、ポリマー（B）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、及び、高いイオン伝導性を有する全固体二次電池を得られる観点から好ましい。ここで、「ポリマー（B）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3質量%の含有量となるようにポリマー（B）を添加し、24時間静置しても、平均粒子径が10%以上低下しないことを意味し、5%以上低下しないことが好ましく、1%以上低下しないことがより好ましい。

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

[0063] 本発明に用いられるポリマー（Ｂ）粒子の平均粒子径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件及び定義に基づくものとする。

ポリマー（Ｂ）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、ヘプタン）を用いて20 mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。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（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（Ｂ）粒子の平均粒子径の測定方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたポリマー（Ｂ）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。

[0064] ポリマー（Ｂ）の質量平均分子量は、5,000以上5,000,000未満が好ましく、5,000以上500,000未満がより好ましく、5,000以上100,000未満が更に好ましい。

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

[0065] ポリマー（Ｂ）は、固体の状態で使用してもよいし、ポリマー（Ｂ）の粒子分散液で用いてもよく、粒子分散液で用いることが好ましい。

[0066] ポリマー（Ｂ）の固体電解質組成物中の含有量は、固体粒子との結着性と、イオン伝導度の両立の点で、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%以上が更

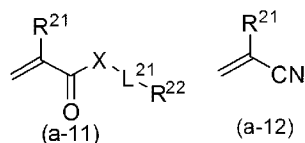
に好ましい。上限としては、電池特性の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましい。

本発明の固体電解質組成物において、ポリマー（B）の質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（B）バインダーの質量〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率は更に500～2がより好ましく、100～10が更に好ましい。

[0067] 上記ポリマー（B）は、マクロモノマー由来の構成成分以外に、1種又は2種以上の繰返し単位を有するものが好ましい。繰返し単位の構造は特に限定されない。また、繰返し単位を2種以上有する場合、繰返し単位の質量比も特に限定されない。このような繰返し単位は、SP値が21.5（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）以上であるモノマーに由来する繰返し単位が好ましく、SP値が22.0（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）以上であるモノマーに由来する繰返し単位がさらに好ましく、SP値が22.5（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）以上であるモノマーに由来する繰返し単位が特に好ましい。SP値の上限値に特に制限はないが、30（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）以下であることが好ましい。ポリマー（B）の全構成成分中の上記繰返し単位の割合は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が特に好ましい。上限は、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。マクロモノマー由来の構成成分と上記繰返し単位の含有量の合計は100質量%である。

[0068] また、マクロモノマー由来の構成成分以外にポリマー（B）が有する繰返し単位は、下記式（a-11）又は（a-12）で表されるモノマー由来の繰返し単位が好ましく、下記式（a-11）で表されるモノマー由来の繰返し単位がより好ましい。式（a-11）又は（a-12）で表されるモノマーのSP値は上記範囲にあることが好ましく、ポリマー（B）の全構成成分中の含有量は上記と同義であり、好ましい範囲も同じである。式（a-11）又は（a-12）で表されるモノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] [化9]



[0070] 式中、 R^{21} は上記一般式(2)における R^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{22} は置換基を示す。置換基としては後述する置換基Tが挙げられる。中でも、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基、アミノ基及びアンモニオ基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基及びアンモニオ基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基、アンモニオ基がさらに好ましく、炭素数1～3のアルキル基、カルボキシ基及びヒドロキシ基が特に好ましい。

[0071] L^{21} は連結基を示す。 L^{21} は、単結合、炭化水素連結基〔炭素数1～10のアルキレン基（より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは2～4）、炭素数2～10のアルケニレン基（より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4）、炭素数2～10のアルキニレン基（より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4）、炭素数6～22のアリーレン基（より好ましくは炭素数6～10）、又はこれらの組み合わせ〕、ヘテロ連結基〔カルボニル基(—CO—)、チオカルボニル基(—CS—)、エーテル基(—O—)、チオエーテル基(—S—)、イミノ基(—NR^N—)、アンモニウム連結基(—NR^N₂⁺—)、ポリスルフィド基(Sの数が1～8個)、イミン連結基(R^N—N=C<, —N=C(R^N)—)、スルホニル基(—SO₂—)、スルフィニル基(—SO—)、リン酸連結基(—O—P(OH)(O)—O—)、ホスホン酸連結基(—P(OH)(O)—O—)、又はこれらの組み合わせ〕、又は、これらを組み合わせた連結基を示すことが好ましい。

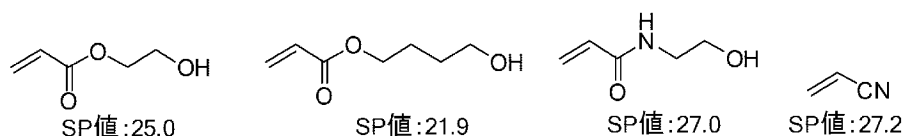
[0072] L^{21} は、単結合、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは2～4）、カルボニル基、エーテル基、イミノ基、又はこれらを組み合わせた連結基を示すことがより好ましく、単結合、炭素数2～4のアルキレン基、炭素数2～4のアルキレン基－エーテル基－カルボニル基－炭素数2～4のアルキレン基（組み合わせ）、炭素数6～1000の（ポリ）アルキレンオキシ基（アルキレンオキシ基又はアルキレンオキシ基を繰り返し単位とする基であって、その繰り返し数2以上のポリ（アルキレンオキシ）基）又は炭素数4～500の（ポリ）エステル基（エステル結合を含有する基又はエステル結合を含有する基であって、その繰り返し数2以上のポリエステル基）であることが好ましく、単結合、炭素数2～4のアルキレン基、炭素数2～4のアルキレン基－エーテル基－カルボニル基－炭素数2～4のアルキレン基（組み合わせ）又は炭素数6～1000のポリ（アルキレンオキシ）基が特に好ましい。

[0073] なお、置換基や連結基が縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、二重結合や三重結合を適宜形成して連結していてもよい。形成される環としては、5員環又は6員環が好ましい。5員環としては含窒素5員環が好ましく、その環をなす化合物として例示すれば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリン、カルバゾール、又はこれらの誘導体などが挙げられる。6員環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、又はこれらの誘導体などが挙げられる。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[0074] X は、単結合、酸素原子又は NR^N を示し、単結合又は酸素原子を示すことが好ましい。 R^N は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示し、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0075] 以下に、 SP 値 $2.1 \sim 5$ ($MPa^{1/2}$)以上のモノマーの例を、 SP 値とともに、挙げる。

[0076] [化10]



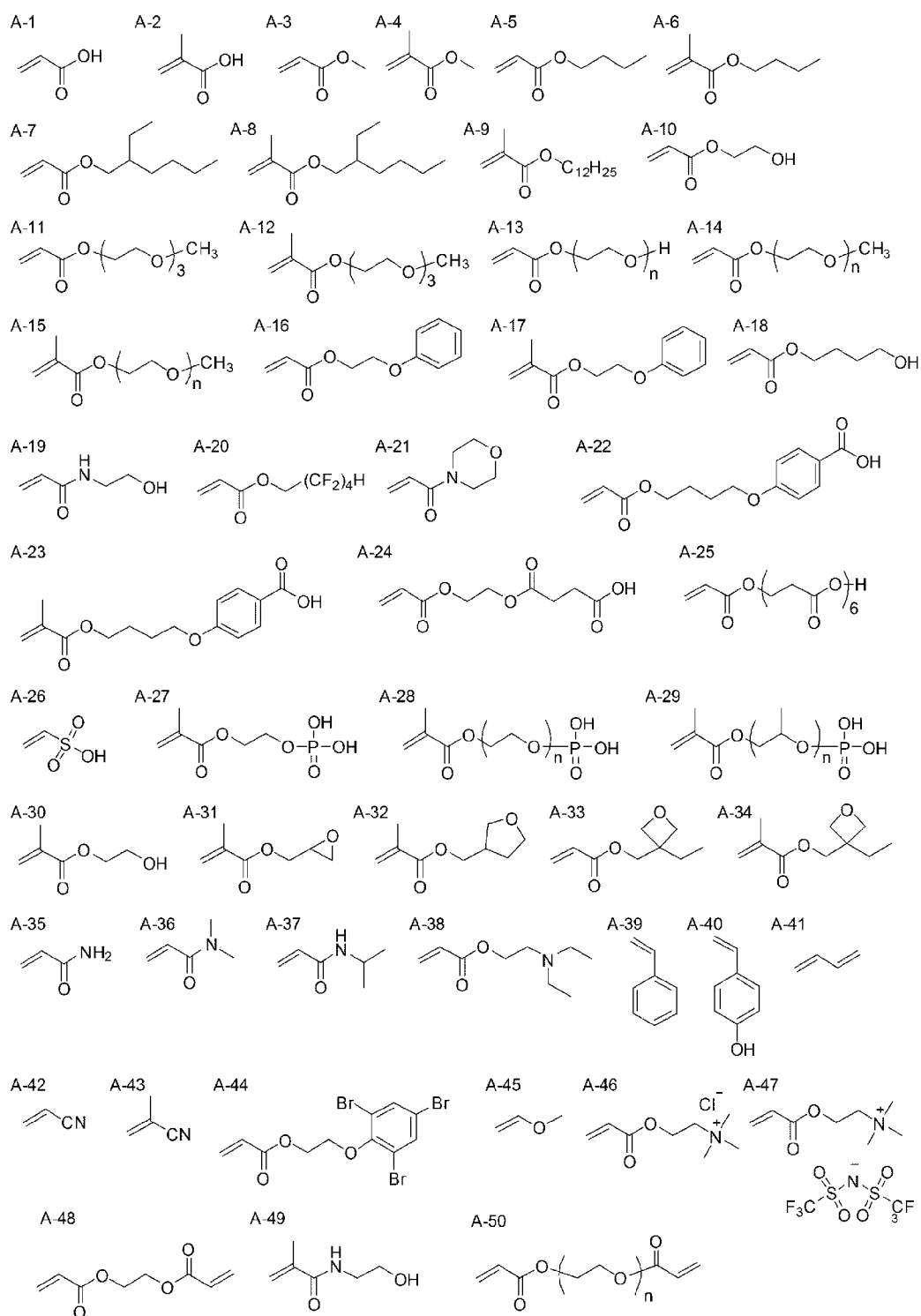
[0077] ポリマー（B）は、ヒドロキシ基、又はカルボキシ基を有することが好ましい。これら特定の基が含まれると、硫化物系無機固体電解質との親和性（濡れ性）がさらに良化し、より良好な結着性とイオン伝導度を実現しうる。

[0078] アクリル系モノマー（式（a-11）で表されるモノマー）由来の成分を含むポリマー（B）は、ビニル系モノマー由来の成分を含んでもよい。ビニル系モノマーは、非芳香族性の炭素不飽和結合を有するモノマー（上記アクリル系モノマーを除く）であれば特に限定されない。例えば、スチレンモノマー、ビニルエーテルモノマー、環状オレフィンモノマー（ノルボルネン等）、ジエンモノマー、式（a-12）で表されるモノマー等が挙げられる。上記モノマーはさらに置換基を有してもよい。置換基としては後述の置換基Tが挙げられ、中でも、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子）、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましい。

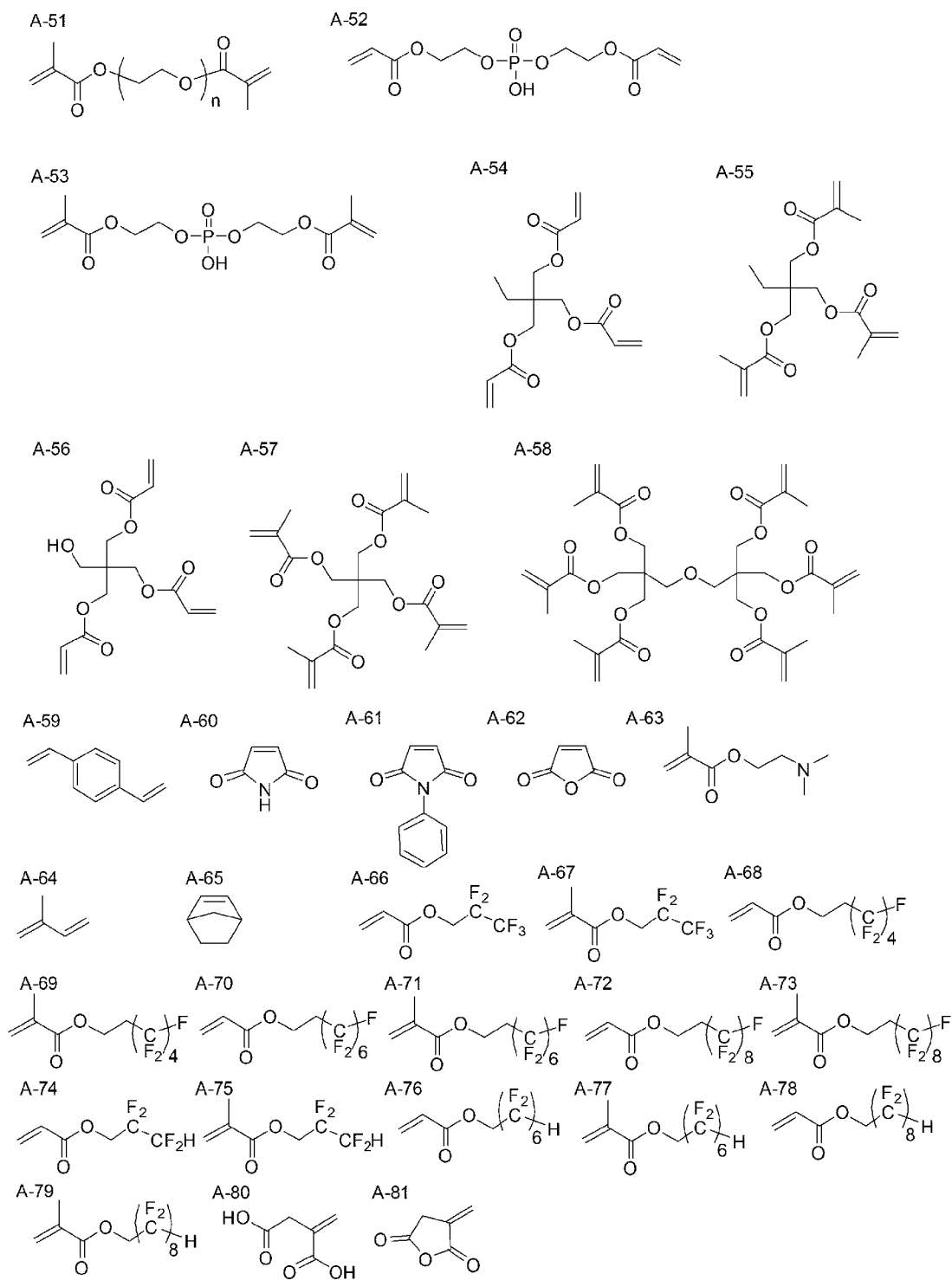
[0079] 以下に、アクリル系モノマー及びビニル系モノマーの例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記式中、nは、1～1,000,000の整数を示し、1～10,000の整数が好ましく、1～500の整数がより好ましく、1～20の整数が特に好ましい。

[0080]

[化11]



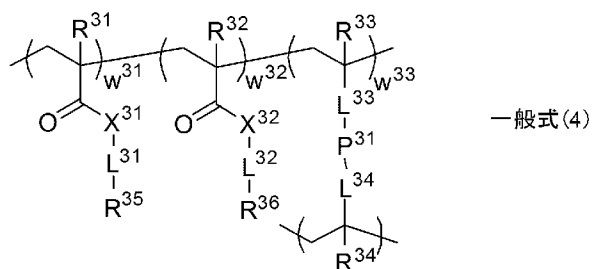
[化12]



[0082] ポリマー（B）は、下記一般式（4）で表されるポリマーが好ましい。下記化学構造式中、（ ）は繰り返し単位であることを示す。

[0083]

[化13]



[0084] 式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、上記一般式(2)における R^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 X^{31} 及び X^{32} は、上記式(a-11)における X と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{31} 及び L^{32} は、上記式(a-11)における L^{21} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{33} 及び L^{34} は、上記一般式(2)における L^1 及び L^2 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。 P^{31} は上記一般式(2)における P^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 R^{35} 及び R^{36} は、上記式(a-11)における R^{22} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $w^{31} \sim w^{33}$ は、各繰返し単位の質量比を示し、 w^{33} は、上記で記載するポリマー(B)中のマクロモノマー由来の構成成分の割合と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $w^{31} + w^{32} + w^{33} = 100$ 質量%である。上記各構成成分は一般式(4)の記載を満たす範囲で、1種単独の構成成分でもよく2種以上の構成成分の組み合わせでもよい。

[0085] ポリマー(B)は、1種単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリマー(B)は、上記説明したモノマーを用いて常法により合成することができる。

[0086] (置換基T)

置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基(好ましくは炭素数1~20)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20。ただし、本発明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

ましくは炭素数6～26)、アラルキル基(好ましくは炭素数7～23)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6～26。ただし、本発明においてアルコキシ基というときには通常アリーロキシ基を含む意味である。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数6～26)、アミノ基(好ましくは炭素数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む。)、アンモニオ基(好ましくは炭素数0～20のアンモニオ基、アルキルアンモニオ基、アリールアンモニオ基を含む。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20)、アシル基(好ましくは炭素数1～20)、アリーロイル基(好ましくは炭素数7～23。ただし、本発明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(好ましくは炭素数1～20)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素数7～23。ただし、本発明において、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(好ましくは炭素数1～20)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～20)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～26)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～20)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～22)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1～20)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6～42)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1～20)、アリーロキシシリル基(好ましくは炭素数6～42)、ホスホリル基(好ましくは炭素数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）が挙げられる。R^Pは、水素原子、ヒドロキシ基又は置換基（好ましくは置換基Tから選択される基）である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tが更に置換していてもよい。

化合物、置換基及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、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。

[0087] （分散媒（C））

本発明の固体電解質組成物は、分散媒（C）を含有する。以下、「分散媒（C）を」単に分散媒と称することもある。

分散媒（C）は、本発明の固体電解質組成物に含まれる各成分を分散させるものであればよく、例えば、各種の有機溶媒が挙げられる。分散媒の具体例としては下記のものが挙げられる。

[0088] アルコール化合物溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-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、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

[0089] エーテル化合物溶媒としては、アルキレングリコール（トリエチレングリコール等）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル等）、アルキレングリコールジアルキルエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン（1, 2-, 1, 3-及び1, 4-の各異性体を含む）等）

が挙げられる。

[0090] アミド化合物溶媒としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドン、2－ピロリジノン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、2－ピロリジノン、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ックトリアミドなどが挙げられる。

[0091] アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

[0092] ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルケトンが挙げられる。

[0093] 芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

[0094] 脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどが挙げられる。

[0095] ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、イソブチロニトリルなどが挙げられる。

[0096] エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸ブチル、ペンタン酸ブチルなどが挙げられる。

[0097] 非水系分散媒としては、上記芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒等が挙げられる。

[0098] 本発明においては、中でも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒及びエステル化合物溶媒が好ましく、ケトン化合物溶媒、及び脂肪族化合物溶媒がさらに好ましい。本発明においては、硫化物系無機固体電解質を用いて、さらに上記の特定の有機溶媒を選定することが好ましい。この組み合わせを選定することにより、硫化物系無機固体電解質を安定に取り扱え、好ましい。特に、硫化物系無機固体電解質と脂肪族化合物溶媒との組み合わせが好ましい。

[0099] 本発明に用いる分散媒（C）は、 $CL \log P$ 値が1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、10以下であることが实际的である。

本発明において、 $CL \log P$ 値とは、1-オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $\log P$ を計算によって求めた値である。 $CL \log P$ 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ものをを用いることができるが、特に断らない限り、PerkinElmer社のChemDrawを用いて構造を描画し、算出した値とする。

[0100] このような分散媒として上記したものの中から挙げると、トルエン（ $CL \log P = 2.5$ ）、ヘキサン（ $CL \log P = 3.9$ ）、ヘプタン（ $CL \log P = 4.4$ ）、オクタン（ $CL \log P = 4.9$ ）、シクロヘキサン（ $CL \log P = 3.4$ ）、シクロオクタン（ $CL \log P = 4.5$ ）、ジブチルケトン（ $CL \log P = 3.0$ ）、ジブチルエーテル（ $CL \log P = 3.0$ ）、酪酸ブチル（ $CL \log P = 2.8$ ）、トリブチルアミン（ $CL \log P = 4.8$ ）などがある。これらの中でも、ヘキサン、ヘプタン、ジブチルエーテル、シクロヘキサン、シクロオクタン、ジブチルケトン、酪酸ブチルが特に好ましい。 $CL \log P$ 値を上記の範囲に設定することにより、官能基が存在しない、又は疎水的な置換基を有することになり、硫化物系無機固体電解質が分解せずに安定的に取り扱うことができる。

[0101] 分散媒（C）は単独であっても2種以上の混合物であってもよい。

[0102] （周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質（D））

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質（D）を含有してもよい。以下、「周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質（D）」を単に「活物質（D）」又は活物質とも称する。

活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である金属酸化物（好ましくは遷移金属酸化物）、又は、負極活物質である金属

酸化物若しくは Sn 、 Si 、 Al 及び In 等のリチウムと合金形成可能な金属が好ましい。

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

[0103] ー正極活物質ー

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及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、遷移金属酸化物又は、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 及び V から選択される1種以上の元素）を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素 M^b （リチウム以外の金属周期律表の第1（ Ia ）族の元素、第2（ IIa ）族の元素、 Al 、 Ga 、 In 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 Si 、 P 又は 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及び（ME）リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0104] （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 〕）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （ニッケルマンガン

コバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (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、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 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 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 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ならびに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (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及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 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、LCO又はNMCがより好ましい。

[0105] 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。

[0106] 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。

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。

[0107] 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。

[0108] ー負極活物質ー

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及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、リチウム単体及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 及び 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単体が好ましい。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及びリチウムの少なくとも一方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。

[0109] 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、ガラス状炭素繊維及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。

[0110] 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。

[0111] 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及び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及び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。

[0112] 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。

[0113] 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 (黒鉛及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。

[0114] 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、0.1～60 μ mが好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉碎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、遊星ボールミル及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。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎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。分級は乾式及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。

[0115] 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。

[0116] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

[0117] 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。

[0118] 正極活物質及び負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等が挙げられる。

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

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

[0119] （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電極活物質及び無機固体電解質のいずれかの含有量が多い場合及び電極活物質及び無機固体電解質の粒子径が細かく表面積が増大する場合の少なくとも1つの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及び静電反発の少なくとも一方を意図した化合物が好適に使用される。

[0120] （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、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。

[0121] （イオン液体）

本発明の固体電解質組成物は、固体電解質含有シートないし全固体二次電池を構成する各層のイオン伝導度をより向上させるため、イオン液体を含有してもよい。イオン液体としては、特に限定されないが、イオン伝導度を効果的に向上させる観点から、上述したリチウム塩を溶解するものが好ましい。例えば、下記のカチオンと、アニオンとの組み合わせよりなる化合物が挙げられる。

[0122] (i) カチオン

カチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン及び第4級アンモニウムカチオン等が挙げられる。ただし、これらのカチオンは以下の置換基を有する。

カチオンとしては、これらのカチオンを1種単独で用いてもよく、2以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン又はピロリジニウムカチオンである。

上記カチオンが有する置換基としては、アルキル基（炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。）、ヒドロキシアルキル基（炭素数1～3のヒドロキシアルキル基が好ましい。）、アルキルオキシアルキル基（炭素数2～8のアルキルオキシアルキル基が好ましく、炭素数2～4のアルキルオキシアルキル基がより好ましい。）、エーテル基、アリル基、アミノアルキル基（炭素数1～8のアミノアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアミノアルキル基が好ましい。）、アリール基（炭素数6～12のアリール基が好ましく、炭素数6～8のアリール基がより好ましい。）が挙げられる。上記置換基はカチオン部位を含有する形で環状構造を形成していてもよい。置換基はさらに上記分散媒で記載した置換基を有していてもよい。なお、上記エーテル基は、他の置換基と組み合わされて用いられる。このような置換基として、アルキルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

[0123] (ii) アニオン

アニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、四フッ化ホウ素イオン、硝酸イオン、ジシアナミドイオン、酢酸イオン、四塩化鉄イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン、ビス（パーフルオロブチルメタンスルホニル）イミドイオン、アリルスルホネートイオン、ヘキサフルオロリン酸イ

オン及びトリフルオロメタンスルホネートイオン等が挙げられる。

アニオンとしては、これらのアニオンを1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、四フッ化ホウ素イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン又はヘキサフルオロリン酸イオン、ジシアナミドイオン及びアリルスルホネートイオンであり、さらに好ましくはビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン又はビス（フルオロスルホニル）イミドイオン及びアリルスルホネートイオンである。

[0124] 上記のイオン液体としては、例えば、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-（2-ヒドロキシエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-（2-メトキシエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、N，N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウムテトラフルオロボラート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアナミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリメチルブチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N，N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（DEME）、N-プロピル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（PMP）、N-（2-メトキシエチル）-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボラート、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、（2-アクリロイルエチル）トリメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-エチル-1-メチルピロリジニウムアリルスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾ

リウムアリルスルホネート及び塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウムが挙げられる。

イオン液体の含有量は、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、1 質量部以上がより好ましく、2 質量部以上が最も好ましい。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く、10 質量部以下が特に好ましい。

リチウム塩とイオン液体の質量比は、リチウム塩：イオン液体＝1：20～20：1 が好ましく、1：10～10：1 がより好ましく、1：7～2：1 が最も好ましい。

[0125] (導電助剤)

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

[0126] (固体電解質組成物の調製)

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質 (A) 及びポリマー (B) を分散媒 (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無機固体電解質 (A) と、ポリマー (B) と、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、ニーダー及びディスクミ

ルが挙げられる。混合条件は特に制限されないが、例えば、ボールミルを用いた場合、150～700rpm (rotation per minute) で1時間～24時間混合することが好ましい。

活物質 (D)、分散剤等の成分を含有する固体電解質組成物を調製する場合には、上記の無機固体電解質 (A) 及びポリマー (B) 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。

[0127] [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、全固体二次電池に好適に用いることができ、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート (全固体二次電池用固体電解質シートともいう)、電極又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート (全固体二次電池用電極シート) 等が挙げられる。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。

[0128] 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) を有するシートである。この全固体二次電池用シートは、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。

基材としては、固体電解質層又は活物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、有機材料及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、ポリエチレン及びセルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス及びセラミック等が挙げられる。

[0129] 全固体二次電池用シートの固体電解質層の層厚は、後述の、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、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。基材は固体電解質層から剥された固体電解質層からなるシートとしてもよい。

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。

[0130] 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、本発明の全固体二次電池の活物質層を形成するための、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、後述の、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。

電極シートは、本発明の、活物質を含有する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。活物質を含有する固体電解質組成物を調製する方法は、活物質を用いること以外は、上記固体電解質組成物を調製する方法と同じである。

[0131] [全固体二次電池]

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

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

固体電解質組成物で形成された活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つは、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係る全固体二次電池について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0132] 図 1 は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池 10 は、負極側からみて、負極集電体 1、負極活物質層 2、固体電解質層 3、正極活物質層 4、正極集電体 5 を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位 6 に電子が供給される。図示した例では、作動部位 6 に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の成形材料として好ましく用いることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層として好適である。

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。）をあわせて電極層又は活物質層と称することがある。

[0133] なお、図 1 に示す層構成を有する全固体二次電池を 2032 型コインケースに入れる場合、図 1 に示す層構成を有する全固体二次電池を全固体二次電池用電極シートと称し、この全固体二次電池用電極シートを 2032 型コインケースに入れて作製した電池を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

[0134] 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 及び負極活物質層 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。

[0135] 〔正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層〕

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

すなわち、固体電解質層3が本発明の固体電解質組成物で形成されている場合、固体電解質層3は、無機固体電解質(A)とポリマー(B)とを含む。固体電解質層は、通常、正極活物質及び負極活物質を含まない。固体電解質層3中では、ポリマー(B)が、無機固体電解質(A)及び隣接する活物質層中に含まれる活物質等の固体粒子の間に存在していると考えられる。そのため、固体粒子間の界面抵抗が低減され、結着性が高くなっている。

[0136] 正極活物質層4及び負極活物質層2の少なくとも1つが本発明の固体電解質組成物を用いて形成されている場合、正極活物質層4及び負極活物質層2は、それぞれ、正極活物質又は負極活物質を含み、さらに、無機固体電解質(A)とポリマー(B)とを含む。活物質層が無機固体電解質(A)を含有するとイオン伝導度を向上させることができる。活物質層中には、固体粒子間等に、ポリマー(B)が存在していると考えられる。そのため、固体粒子間の界面抵抗が低減され、結着性が高くなっている。

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

[0137] 本発明においては、全固体二次電池における負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層のいずれかの層が、上記ポリマー(B)と、無機固体電解質等の固体粒子とを含有する固体電解質組成物を用いて作製される。このため、固体粒子間の結着性を向上することができ、その結果、全固体二次電池における良好なサイクル特性をも実現できる。

[0138] 〔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、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム又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、アルミニウム及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、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金又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、銅合金及びステンレス鋼がより好ましい。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] [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、アルミニウム合金及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。

[0142] [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、例えば、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若しくは活物質層（塗布乾燥層）を形成することにより、得られる。

上記態様により、基材と塗布乾燥層とを有するシートである全固体二次電池用シートを作製することができる。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の固体電解質組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の固体電解質組成物を用いてなり、本発明の固体電解質組成物から分散溶媒を除いた組成からなる層）をいう。

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

なお、固体電解質含有シートは、電池性能に影響を与えない範囲内で各層中に分散媒を含有してもよい。具体的には、各層の全質量中1 ppm以上10000 ppm以下含有してもよい。

[0143] [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。

[0144] 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、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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] (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、ストライプ塗布及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。

[0148] 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。

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よいし、塗布乾燥プレスを同時に行ってもよく、逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

[0149] 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°C 以下）及び不活性ガス中（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。

[0150]（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。

[0151] [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。

[0152] 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、固体電解質層及び負極活物質層の全ての層が、本発明の固体電解質組成物で構成された層である全固体二次電池。

〔2〕固体電解質層が、2種類のポリマー（B）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〕上記全固体二次電池作製の活物質を含有する固体電解質組成物。

〔4〕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。

〔5〕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。

[0153] 上記好ましい実施形態の〔2〕及び〔5〕に記載するように、本発明の全固体二次電池及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、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層における無機固体電解質の含有量が10質量%以下の低い領域でも、活物質と無機固体電解質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）及び出力密度（W/kg）が高い全固体二次電池を製造することができる。

[0154] 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又は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」又は「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

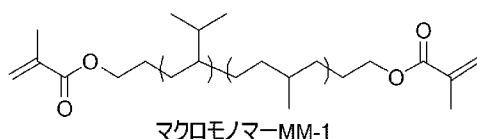
[0155] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、「室温」は25℃を意味する。以降で記載する化学構造式中、（ ）は繰り返し構造であることを示し、[]は繰り返し単位であることを示す。

[0156] マクロモノマーの合成例ー

(マクロモノマーMM-1の合成)

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコにTHF（テトラヒドロフラン）を250質量部、両末端ヒドロキシ基変性水添ポリイソプレン（EPO L2500（商品名）、出光興産社製、質量平均分子量：2500）を加え、溶解させた。得られた溶液にメタクリル酸クロライド（和光純薬工業社製）14質量部、トリエチルアミン（和光純薬工業社製）20質量部、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（東京化成工業社製）を0.05質量部加えて溶解させた。得られた溶液を攪拌しながら別容器にて調製した液（ピリジン11質量部、THF130質量部の溶液）を1時間かけて滴下し、その後40℃で4時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのちメタノールに加えて沈殿させ、デカンテーションを行い、メタノールで2回洗浄後、ヘプタン60質量部を加えて溶解させた。得られた溶液を減圧化で濃縮することでマクロモノマーMM-1の溶液を得た。質量平均分子量は3000であった。

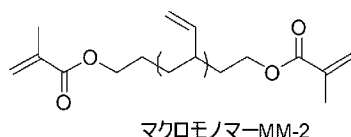
[0157] [化14]



[0158] (マクロモノマーMM-2の合成)

両末端ヒドロキシ基変性水添ポリイソプレンを両末端ヒドロキシ基変性ポリブタジエン（NISSO-PB G-3000（商品名）、日本曹達社製、質量平均分子量：6000）に変えたこと以外はマクロモノマーMM-1と同様の方法で、マクロモノマーMM-2を合成した。マクロモノマーMM-2の質量平均分子量は、6200であった。

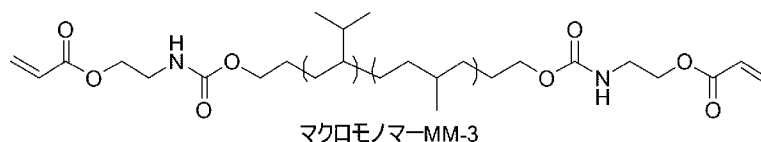
[0159] [化15]



[0160] (マクロモノマーMM-3の合成)

メタクリル酸クロライドを2-イソシアナトエチルアクリレート（和光純薬工業社製）に変え、トリエチルアミンを加えなかったこと以外はマクロモノマーMM-1と同様の方法で、マクロモノマーMM-3を合成した。マクロモノマーMM-3の質量平均分子量は、3000であった。

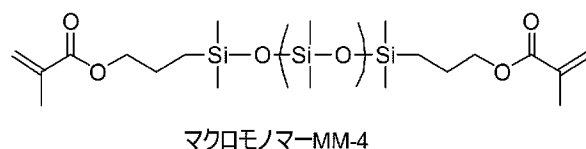
[0161] [化16]



[0162] (マクロモノマーMM-4の合成)

両末端ヒドロキシ基変性ポリイソプレンを両末端ヒドロキシ基変性ポリジメチルシロキサン（KF-6003（商品名）、信越化学社製、質量平均分子量：10000）に変えたこと以外はマクロモノマーMM-1と同様の方法で、マクロモノマーMM-4を合成した。マクロモノマーMM-4の質量平均分子量は、10500であった。

[0163] [化17]

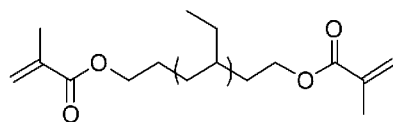


[0164] (マクロモノマーMM-5の合成)

両末端ヒドロキシ基変性ポリイソプレンを両末端ヒドロキシ基変性水素化ポリブタジエン（NISSO-PBGI-1000（商品名）、日本曹達社製、質量平均分子量：2000）に変えたこと以外はマクロモノマーMM-1と同様の方法で、マクロモノマーMM-5を合成した。マクロモノマーMM-5の質量平均分子量は、2200であった。

[0165]

[化18]



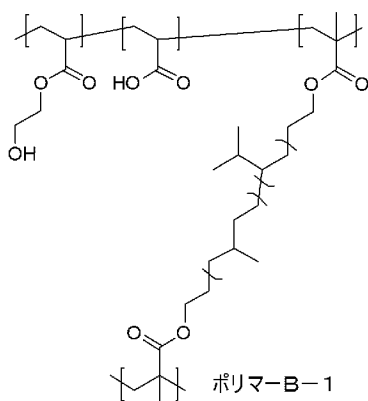
マクロモノマーMM-5

[0166] ポリマー（B）の合成例－

＜ポリマーB－1の合成（ポリマーB－1分散液の調製）＞

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコにヘプタンを200質量部加え、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後、80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液（2-ヒドロキシエチルアクリレート（下記表1のM1）（和光純薬工業社製）140質量部、アクリル酸（下記表1のM2）（和光純薬工業社製）20質量部、マクロモノマーMM-1（下記表1のMM）を40質量部（固形分量）、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬工業社製）を2.0質量部混合した液）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。その後、得られた混合物にV-601を1.0 g添加し、さらに90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、ポリマー粒子であるポリマーB－1の分散液を得た。

[0167] [化19]



ポリマーB－1

[0168] ポリマーB－2～B－13及びBC－1～BC－4は下記表1に記載の組成に変えた以外は、上記ポリマーB－1と同様の方法で合成した。ポリマーB－1～B－13及びBC－1～BC－4の質量平均分子量を下記表Aに示

す。

[0169] [表A]

No.	質量平均分子量
B-1	95000
B-2	92000
B-3	86000
B-4	78000
B-5	84000
B-6	90000
B-7	92000
B-8	87000
B-9	68000
B-10	74000
B-11	96000
B-12	83000
B-13	79000
BC-1	73000
BC-2	83000
BC-3	69000
BC-4	85000

[0170]

[表1]

No.	M1			M2			M3			MM				分散媒		形状	平均 粒子径
		含有量 (%)	SP 値		含有量 (%)	SP 値		含有量 (%)	SP 値		含有量 (%)	SP 値	連結基	官能基	種類	CLogP 値	
B-1	HEA	70	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	THF	0.5	352nm
B-2	HEA	70	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	209nm
B-3	HEA	60	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	30	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	182nm
B-4	HEA	60	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-2	30	18.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	180nm
B-5	HEA	70	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-3	20	17.4	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	213nm
B-6	HEA	70	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-4	20	17.7	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	280nm
B-7	HEA	70	25	AA	10	23.1	-	-	-	MM-5	20	17.2	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	205nm
B-8	PEGAA	70	20.6	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	253nm
B-9	MA	70	22.3	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	235nm
B-10	HEA	70	25	AEHS	10	22.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	195nm
B-11	BA	70	20.4	AA	10	23.1	-	-	-	MM-1	20	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	182nm
B-12	HEA	77	25	AA	12	23.1	-	-	-	MM-1	11	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	530nm
B-13	HEA	54	25	AA	6	23.1	-	-	-	MM-1	40	17.3	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	121nm
BC-1	MMA	27	22.3	St	20	20.5	NP- PEGAA	53	20	-	-	-	-	-	デカリン	4.8	122nm
BC-2	BA	60	20.4	-	-	-	-	-	-	AS-6	40	19.4	ポリアリル基	メタクリロイル基	キシレン	3.1	-
BC-3	BA	70	20.4	AA	10	23.1	-	-	-	PEGDA	20	20.7	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	-
BC-4	MA	60	22.3	-	-	-	-	-	-	AS-6	40	19.4	ポリアリル基	メタクリロイル基	ヘプタン	4.4	512nm

[0171] <表の注>

H E A : 2-ヒドロキシエチルアクリレート (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-10

A A : アクリル酸 (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-1

M M A : メタクリル酸メチル (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-4

S t : スチレン (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-39

P E G A A : ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート ($M_n = 2000$ 、和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-14

N P - P E G A A : ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名: F A - 314 A、日立化成社製)

B A : ブチルアクリレート (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-5

A S - 6 : マクロモノマー A S - 6 (東亜合成社製)

M A : メチルアクリレート (和光純薬工業社製)、上記例示化合物 A-3

P E G D A : ポリエチレングリコールジアクリレート ($M_n = 2000$ 、アルドリッチ社製)、上記例示化合物 A-50

A E H S : こはく酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル)、上記例示化合物 A-24

S P 値単位 $\text{MPa}^{1/2}$

「-」はその組成を含有しないことを示す。

[0172] <硫化物系無機固体電解質の合成>

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及び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、Li-P-S系ガラスを合成した。

[0173] 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 $>99.98\%$) 2.42 g、五硫化二リン (P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$) 3.90 gをそれぞれ秤量し、乳鉢に投入した。 Li_2S 及び P_2S_5 はモル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ とした。メノウ製乳鉢上において、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。

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66 g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。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）に容器をセットし、 25°C で、回転数510 rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、 LP S ）6.20 gを得た。体積平均粒子径は $15\ \mu\text{m}$ であった。

[0174] <固体電解質組成物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 LP S 4.85 g、ポリマーB-1を0.15 g（固形成分質量）、THFを16.0 g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P-7にセットし、温度 25°C 、回転数300 rpmで2時間混合を続け、固体電解質組成物S-1を得た。

[0175] 下記表2の組成を採用したこと以外は、固体電解質組成物S-1と同様にして固体電解質組成物S-2～S-13及びBS-1～BS-4を調製した。

[0176] <分散性の評価>

固体電解質組成物を10 mmφ、高さ15 cmのガラス試験管に高さ10 cmまで加え、 25°C で2時間静置した後に分離した上澄みの高さを測ることで分散性（分散安定性）を目視で下記評価基準により評価した。「4」以上が本試験の合格である。結果を下記表2に示す。

[0177] ー評価基準ー

8：上澄みの高さ／全量の高さ <0.1

7 : 0.1 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.2

6 : 0.2 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.3

5 : 0.3 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.4

4 : 0.4 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.5

3 : 0.5 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.7

2 : 0.7 ≤ 上澄みの高さ / 全量の高さ < 0.9

1 : 0.9 ≤ 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]

[0178] (全固体二次電池用固体電解質シートの作製例)

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、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、各全固体二次電池用固体電解質シート No. 101～113 及び c11～c13 を得た。固体電解質層の膜厚はいずれも 50 μm であった。

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

[0179] <結着性の評価>

全固体二次電池用固体電解質シートを、径の異なる棒にアルミ箔が接するように巻きつけ、固体電解質層の欠けや割れ、ヒビの有無、及び、固体電解質層のアルミ箔（集電体）からの剥がれの有無を確認し、異常なく巻きつけられた最小の径を確認し、以下の評価基準で評価した。「5」以上が本試験の合格である。結果を下記表2に示す。

[0180] ー評価基準ー

8 : 剥がれない最少の径 < 2 mm

7 : 2 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 4 mm

- 6 : 4 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 6 mm
- 5 : 6 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 10 mm
- 4 : 10 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 14 mm
- 3 : 14 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 20 mm
- 2 : 20 mm ≤ 剥がれない最少の径 < 32 mm
- 1 : 32 mm ≤ 剥がれない最少の径

[0181] <イオン伝導度の測定>

上記で得られた全固体二次電池用固体電解質シートを直径 14.5 mm の円板状に切り出し、この全固体二次電池用固体電解質シート 12 を図 2 に示す 2032 型コインケース 11 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）を固体電解質層と接触させ、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 11 に入れた。2032 型コインケース 11 をかしめることでイオン伝導度測定用治具 13 を作製した。

[0182] 上記で得られたイオン伝導度測定用治具を用いて、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（1）により計算して求めた。「5」以上が本試験の合格である。結果を下記表 2 に示す。

イオン伝導度 (mS/cm) =

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

・ 式 (1)

[0183] ー評価基準ー

- 8 : 0.5 mS/cm ≤ イオン伝導度
- 7 : 0.4 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.5 mS/cm
- 6 : 0.3 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.4 mS/cm
- 5 : 0.2 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.3 mS/cm

4 : 0.1 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.2 mS/cm

3 : 0.05 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.1 mS/cm

2 : 0.01 mS/cm ≤ イオン伝導度 < 0.05 mS/cm

1 : イオン伝導度 < 0.01 mS/cm

[0184] [表2]

シート No.	組成物 No.	(A)	含有量	(B)	含有量	(C)	CLogP 値	分散性	結着性	イオン 伝導度
101	S-1	LPS	97%	B-1	3%	THF	0.5	5	8	5
102	S-2	LPS	97%	B-2	3%	ヘプタン	4.4	7	7	8
103	S-3	LPS	97%	B-3	3%	ヘプタン	4.4	8	7	7
104	S-4	LPS	97%	B-4	3%	ヘプタン	4.4	7	6	6
105	S-5	LPS	97%	B-5	3%	ヘプタン	4.4	7	7	8
106	S-6	LPS	97%	B-6	3%	ヘプタン	4.4	6	6	7
107	S-7	LPS	97%	B-7	3%	ヘプタン	4.4	7	7	8
108	S-8	LPS	97%	B-8	3%	ヘプタン	4.4	6	6	8
109	S-9	LPS	97%	B-9	3%	ヘプタン	4.4	7	7	7
110	S-10	LPS	97%	B-10	3%	ヘプタン	4.4	7	8	8
111	S-11	LPS	97%	B-11	3%	ヘプタン	4.4	6	6	6
112	S-12	LPS	97%	B-12	3%	ヘプタン	4.4	4	5	5
113	S-13	LPS	97%	B-13	3%	ヘプタン	4.4	6	5	5
c11	BS-1	LPS	97%	BC-1	3%	デカリン	4.8	1	3	5
c12	BS-2	LPS	97%	BC-2	3%	キシレン	3.1	2	2	3
c13	BS-3	LPS	97%	BC-3	3%	ヘプタン	4.4	2	4	4
c14	BS-4	LPS	97%	BC-4	3%	ヘプタン	4.4	2	2	4

[0185] 表2から明らかなように、本発明に規定するポリマー（B）を用いなかったNo. c11～c14は、少なくとも分散性と結着性が不合格であった。

これに対して、No. 101～113は分散性、結着性及びイオン伝導度が全て合格であった。

[0186] <表の注>

LPS：上記合成した硫化物系無機固体電解質

シートNo.：全固体二次電池用固体電解質シートのNo.を示す。例えば、全固体二次電池用固体電解質シート101は、固体電解質組成物S-1を用いて作製されたシートであることを示す。

組成物No.：固体電解質組成物のNo.

(A) : 無機固体電解質 (A)

(B) : ポリマー (B)

(C) : 分散媒 (C)

[0187] <正極用組成物の調製>

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、LPSを2.7 g、ポリマーB-1分散液を、ポリマーB-1（固形成分質量）が0.3 gになる量、THFを22 g投入した。その後に、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）に容器をセットし、25℃で、回転数300 rpmで2時間攪拌した。その後、活物質としてNMC（日本化学工業社製）7.0 gを投入し、同様に、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、25℃、回転数100 rpmで15分間混合を続け、正極用組成物U-1を得た。

[0188] 正極用組成物U-1と同様にして、下記表3に記載の正極用組成物U-2～U-13及びV-1～V-4を調製した。

[0189] [表3]

No.	正極活物質		固体電解質		ポリマー(B)		分散媒(C)
		%		%		%	
U-1	NMC	70	LPS	27	B-1	3	THF
U-2	NMC	70	LPS	27	B-2	3	ヘフタン
U-3	NMC	70	LPS	27	B-3	3	ヘフタン
U-4	NMC	70	LPS	27	B-4	3	ヘフタン
U-5	NMC	70	LPS	27	B-5	3	ヘフタン
U-6	NMC	70	LPS	27	B-6	3	ヘフタン
U-7	NMC	70	LPS	27	B-7	3	ヘフタン
U-8	NMC	70	LPS	27	B-8	3	ヘフタン
U-9	NMC	70	LPS	27	B-9	3	ヘフタン
U-10	NMC	70	LPS	27	B-10	3	ヘフタン
U-11	NMC	70	LPS	27	B-11	3	ヘフタン
U-12	NMC	70	LPS	27	B-12	3	ヘフタン
U-13	NMC	70	LPS	27	B-13	3	ヘフタン
V-1	NMC	70	LPS	27	BC-1	3	デカリン
V-2	NMC	70	LPS	27	BC-2	3	キシレン
V-3	NMC	70	LPS	27	BC-3	3	ヘフタン
V-4	NMC	70	LPS	27	BC-4	3	ヘフタン

[0190] 正極用組成物U-1～U-13は全て上記分散性試験が合格であった。また、正極用組成物U-1～U-13を用いて作製した全固体二次電池用正極

シート（正極活物質層を有し固体電解質層は有さない）は、いずれも上記結着性試験が合格であった。

[0191] ＜全固体二次電池用正極シートの作製＞

上記で得られた正極用組成物U-1を厚み20 μ mのアルミ箔上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名SA-201、テスター産業社製）により塗布し、80℃で2時間加熱し、正極用組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極用組成物U-1を加熱（80℃）しながら加圧（600MPa、1分）し、膜厚80 μ mの正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

次いで、得られた正極活物質層上に、固体電解質組成物S-1を、上記ベーカー式アプリーケーターにより塗布し、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、乾燥させた固体電解質組成物S-1を加熱（80℃）しながら加圧（600MPa、10秒）し、膜厚30 μ mの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートを作製した。

[0192] ＜全固体二次電池の作製＞

上記で得られた全固体二次電池用正極シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、スペーサーとワッシャー（図2において図示せず）を組み込んだステンレス製の2032型コインケース11に入れ、固体電解質層上に15mm ϕ に切り出したリチウム箔を重ねた。その上にさらにステンレス箔を重ねた後、2032型コインケース11をかしめることで、図2に示すNo. 201の全固体二次電池13を作製した。

このようにして製造した全固体二次電池は、図1に示す層構成を有する。

正極活物質層および固体電解質層を形成するための組成物をそれぞれ後記表4の組成物に変えた以外は、全固体二次電池No. 201と同様にして、全固体二次電池No. 202～213およびc21～c23を作製した。

[0193] ＜放電容量維持率（サイクル特性）の評価＞

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 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。上記条件で 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、放電容量維持率が 80% に達した際のサイクル数を以下の基準で評価を実施した。評価基準「4」以上が合格である。結果を後記表 4 に示す。

[0194] <評価基準>

- 8 : 500 サイクル以上
- 7 : 300 サイクル以上 500 サイクル未満
- 6 : 200 サイクル以上 300 サイクル未満
- 5 : 150 サイクル以上 200 サイクル未満
- 4 : 80 サイクル以上 150 サイクル未満
- 3 : 40 サイクル以上 80 サイクル未満
- 2 : 20 サイクル以上 40 サイクル未満
- 1 : 20 サイクル未満

[0195] <抵抗の評価>

上記で得られた全固体二次電池の抵抗を東洋システム社製充放電評価装置 T O S C A T - 3 0 0 0 (商品名) により評価した。充電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が 4.2 V に達するまで行なった。放電は電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。これを繰り返し、3 サイクル目の 5 mAh/g (活物質質量 1 g 当たりの電気量) 放電後の電池電圧を以下の基準で読み取り、抵抗を評価した。電池電圧が高いほど低抵抗であることを示す。評価基準「4」以上が合格である。結果を後記表 4 に示す。

[0196] <評価基準>

- 8 : 4.1 V 以上
- 7 : 4.0 V 以上 4.1 V 未満

6 : 3. 9 V 以上 4. 0 V 未満

5 : 3. 7 V 以上 3. 9 V 未満

4 : 3. 5 V 以上 3. 7 V 未満

3 : 3. 2 V 以上 3. 5 V 未満

2 : 2. 5 V 以上 3. 2 V 未満

1 : 充放電できず

[0197] [表4]

No.	層構成		放電容量維持率	抵抗	備考
	正極層	固体電解質層			
201	U-1	S-1	8	5	本発明
202	U-2	S-2	7	8	本発明
203	U-3	S-3	7	7	本発明
204	U-4	S-4	6	6	本発明
205	U-5	S-5	7	8	本発明
206	U-6	S-6	6	7	本発明
207	U-7	S-7	7	8	本発明
208	U-8	S-8	6	8	本発明
209	U-9	S-9	7	7	本発明
210	U-10	S-10	8	8	本発明
211	U-11	S-11	6	6	本発明
212	U-12	S-12	5	5	本発明
213	U-13	S-13	5	5	本発明
c21	V-1	BS-1	2	3	比較例
c22	V-2	BS-2	2	2	比較例
c23	V-3	BS-3	3	3	比較例
c24	V-4	BS-4	2	3	比較例

[0198] 表4から明らかなように、本発明に規定するポリマー（B）を用いなかったNo. c21～c24は、放電容量維持率及び抵抗がいずれも不合格であった。

これに対して、No. 201～213は放電容量維持率及び抵抗がいずれも合格であった。

[0199] 表2のシートNo. 101～113の固体電解質組成物において、LPSに変えて $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を用いた以外同様にして、固体電解質組成物、全固体二次電池用固体電解質シート、正極用組成物、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池を作製し、上記試験を実施した。その結果

、優れた性能を発揮することを確認した。

[0200] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0201] 本願は、2017年9月15日に日本国で特許出願された特願2017-177578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

- [0202] 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 2032型コインケース
12 全固体二次電池用シート
13 イオン伝導度測定用治具又は全固体二次電池

請求の範囲

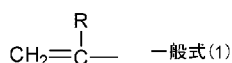
[請求項1] 周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質(A)と、ポリマー(B)と、分散媒(C)とを含み、前記ポリマー(B)が、下記(条件1)～(条件3)を満たすマクロモノマー由来の構成成分を含む固体電解質組成物。

(条件1) S P 値 1 9 . 0 M P a ^{1/2} 以下、

(条件2) 質量平均分子量 1 , 0 0 0 以上、及び

(条件3) 下記一般式(1)で表される基を少なくとも2つ有する。

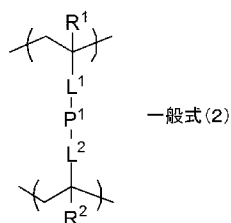
[化1]



式中、Rは水素原子又は置換基を示す。

[請求項2] 前記マクロモノマー由来の構成成分が、下記一般式(2)で表される構成成分である、請求項1に記載の固体電解質組成物。

[化2]



式中、R¹及びR²は各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。L¹及びL²は各々独立に、カルボニル基、オキシ基、イミノ基、炭素数1～4のアルキレン基若しくはフェニレン基又はこれらの基のうちの少なくとも2つを組み合わせた連結基を示す。P¹は、ポリアルキレン基、ポリシロキサン連結基、ハロゲン原子含有ポリアルキレン基、ポリアルケニレン基、ポリエーテル基又はポリエステル基を示す。

[請求項3] 前記分散媒(C)のC l o g Pが3以上である、請求項1又は2に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] 前記ポリマー（B）が平均粒子径10～1000nmの粒子である、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] 前記無機固体電解質（A）が下記式（I）で表される、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

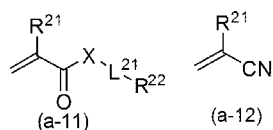


式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を示す。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1：b1：c1：d1：e1は1～12：0～5：1：2～12：0～10を満たす。

[請求項6] 前記ポリマー（B）の全構成成分中に占める、前記マクロモノマー由来の構成成分の割合が、15質量%以上40質量%未満である、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] 前記ポリマー（B）が、下記式（a-11）又は（a-12）で表されるモノマー由来の繰り返し単位を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[化3]



式中、R²¹は水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。Xは、単結合、酸素原子又は＞NR^Nを示し、R^Nは水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。L²¹は連結基を示す。R²²は置換基を示す。

[請求項8] 前記ポリマー（B）が、SP値21.5MPa^{1/2}以上のモノマー由来の繰り返し単位を30質量%以上含有する、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] 前記分散媒（C）が、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、エ

ステル化合物溶媒及び脂肪族化合物溶媒の少なくとも１種である、請求項１～８のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項10] 周期律表第１族若しくは第２族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質（D）を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

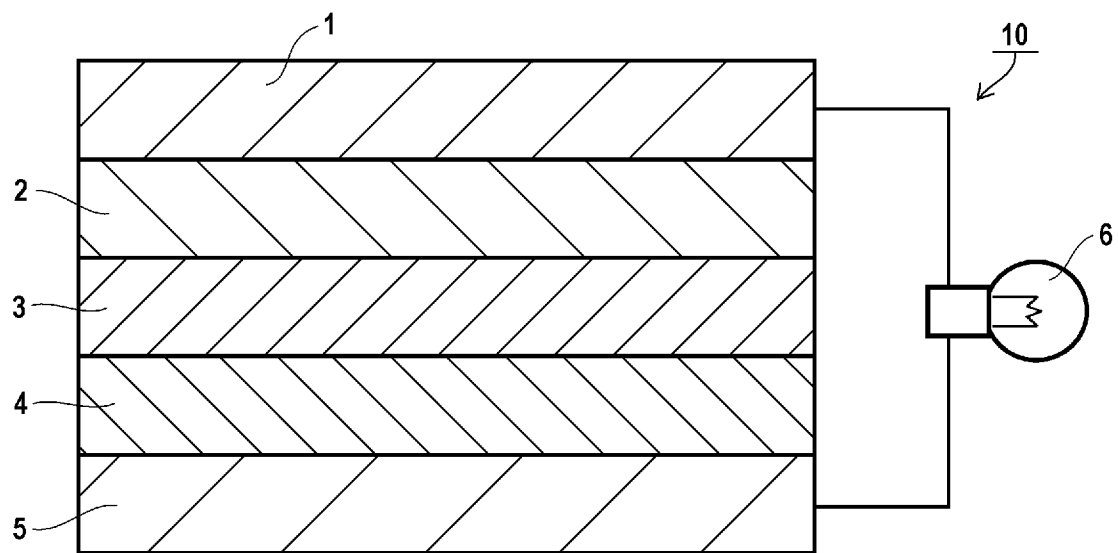
[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の固体電解質組成物で構成した層を有する固体電解質含有シート。

[請求項12] 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記固体電解質層の少なくともいずれかを請求項１～１０のいずれか１項に記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

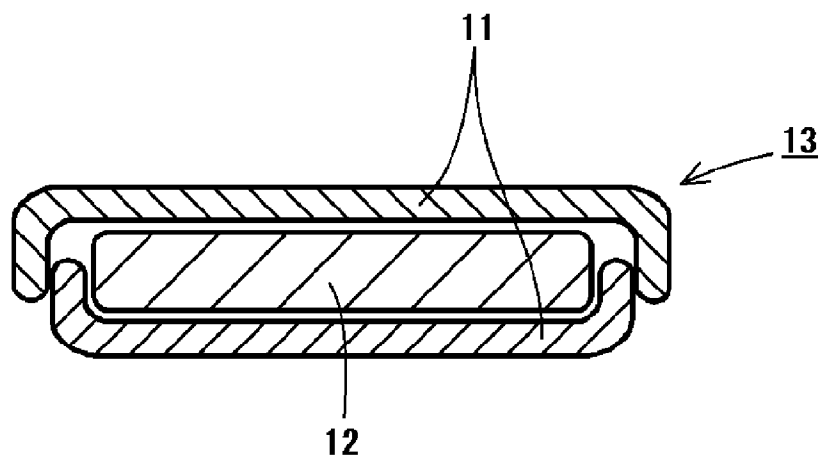
[請求項13] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を基材上に塗布する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

[請求項14] 請求項１３に記載の製造方法により、正極活物質層、負極活物質層及び固体電解質層の少なくとも１層を形成する工程を含む全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/058(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)

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	WO 2015/46314 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 April 2015, claims, paragraphs [0010], [0017], [0028]-[0071], [0081], [0087], [0104], [0117], examples & US 2016/0204465 A1:claims, paragraphs [0014], [0028], [0045]-[0145], [0157], [0168], [0199], examples & CN 105580187 A & KR 10-2016-0046882 A	1-14
Y	WO 2012/173089 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 20 December 2012, claims, paragraphs [0018], [0020], [0021], [0028], examples & US 2014/0127579 A1:claims, paragraphs [0027], [0029], [0030], [0037], examples	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 October 2018 (16.10.2018)	Date of mailing of the international search report 30 October 2018 (30.10.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

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, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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
X, Y	WO 2015/46314 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.04.02, 請求の範囲, [0010][0017][0028]-[0071][0081][0087][0104][0117], 実施例 & US 2016/0204465 A1:Claims, [0014][0028][0045]-[0145][0157][0168][0199], Examples & CN 105580187 A & KR 10-2016-0046882 A	1-14
Y	WO 2012/173089 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.12.20, 請求の範囲, [0018][0020][0021][0028], 実施例 & US 2014/0127579 A1:Claims, [0027][0029][0030][0037], Examples	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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 6 . 1 0 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 8

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)

小川 知宏

4 X

3 3 4 4

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