

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7697366号
(P7697366)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類	F I			
H O 1 M 10/0562(2010.01)	H O 1 M	10/0562		
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M 4/139(2010.01)	H O 1 M	4/139		
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B	1/06	A	

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号	特願2021-522219(P2021-522219)	(73)特許権者	000229117
(86)(22)出願日	令和2年5月15日(2020.5.15)		日本ゼオン株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/019520		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87)国際公開番号	WO2020/241322	(74)代理人	100147485
(87)国際公開日	令和2年12月3日(2020.12.3)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	令和5年4月24日(2023.4.24)	(74)代理人	230118913
(31)優先権主張番号	特願2019-102394(P2019-102394)		弁護士 杉村 光嗣
(32)優先日	令和1年5月31日(2019.5.31)	(74)代理人	100150360
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 寺嶋 勇太
前置審査		(72)発明者	松尾 祐作
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
			日本ゼオン株式会社内
		(72)発明者	脇坂 康尋
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
			日本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体二次電池用スラリー組成物、固体電解質含有層および全固体二次電池、並びに全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
固体電解質、重合体、および溶媒を含み、且つ固形分濃度が70質量%以上である組成物に対して混合処理を行い、予混合物を調製する工程と、
固形分濃度が70質量%以上である前記予混合物に更に溶媒を加えて、固形分濃度が40質量%超70質量%未満である希釈物を得る工程と、
固形分濃度が40質量%超70%未満である前記希釈物に対して混練処理を行い、混練物を調製する工程と、
前記混練物に更に溶媒を加えて、希釈する工程と、
を備える、全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【請求項2】
前記重合体が、シアン化ビニル単量体単位を含む、請求項1に記載の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【請求項3】
前記重合体が、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む、請求項1または2に記載の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【請求項4】
前記重合体に占める前記（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が、25質量%以上95質量%以下である、請求項3に記載の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒は、溶解パラメータ（SP 値）が $6.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の有機溶媒を含む、請求項 1～4 の何れかに記載の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記予混合物を調製する工程において、溶媒の添加により混合対象の固形分濃度が異なる複数回の混合処理を行う、請求項 1～5 の何れかに記載の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、全固体二次電池用スラリー組成物、固体電解質含有層および全固体二次電池、並びに全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池等の二次電池は、携帯情報端末や携帯電子機器などの携帯端末に加えて、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車など、様々な用途での需要が増加している。そして、用途の広がりに伴い、二次電池には安全性の更なる向上が要求されている。

【0003】

20

そこで、安全性の高い二次電池として、引火性が高く漏洩時の発火危険性が高い有機溶媒電解質に代えて固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。

【0004】

ここで、全固体二次電池は、正極、負極、および、正極と負極との間に位置する固体電解質層を有している。そして、全固体二次電池の電極（正極、負極）は、例えば、電極活物質（正極活物質、負極活物質）と、バインダーとしての重合体と、固体電解質とを含むスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させて集電体上に電極合材層（正極合材層、負極合材層）を設けることにより形成されている。また、全固体二次電池の固体電解質層は、例えば、バインダーとしての重合体と、固体電解質とを含むスラリー組成物を電極または離型基材の上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させることにより形成されている。

30

【0005】

そして、例えば特許文献 1 では、バインダーとして、ニトリル基を有する重合体単位を所定の範囲内の割合で含有し、且つヨウ素価の値が所定の範囲内である重合体を用いて全固体二次電池用スラリー組成物を調製することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第 2012/026583 号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記従来の全固体二次電池用スラリー組成物には、流動性および保存安定性を高めると共に、スラリー組成物を用いて形成した固体電解質層や電極合材層等の固体電解質を含有する層（以下、「固体電解質含有層」と称する。）のイオン伝導性を高めるという点において改善の余地があった。

【0008】

そこで、本発明は、流動性および保存安定性に優れており、且つ、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

50

また、本発明は、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層およびイオン伝導性に優れた固体電解質含有層を備える全固体二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、固体電解質と、重合体と、溶媒とを含み、そして、固定電解質の平均一次粒子径に対する、所定の方法により測定される固定電解質の分散度の比が所定の範囲内であるスラリー組成物が、流動性および保存安定性に優れると共に、当該スラリー組成物を用いれば、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成可能であることを新たに見出し、本発明を完成させた。

10

【0010】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、固体電解質と、重合体と、溶媒とを含む全固体二次電池用スラリー組成物であって、前記固体電解質の平均一次粒子径に対する、JIS K 5600-2-5:1999に基づき粒ゲージ法により測定される前記固体電解質の分散度の比が、1倍超30倍未満であることを特徴とする。このように、固体電解質の平均一次粒子径に対する分散度の比（以下、「分散度／平均一次粒子径」と略記する場合がある。）が上述した範囲内であるスラリー組成物は、流動性および保存安定性に優れる。また、当該スラリー組成物を用いて形成される固体電解質含有層は、イオン伝導性に優れる。

【0011】

20

なお、本発明において、「平均一次粒子径」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

また、本発明において、「分散度」は、上述の通りJIS K 5600-2-5:1999に基づき粒ゲージ法により測定することができる。

【0012】

ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、前記固体電解質の分散度が、20 μm 未満であることが好ましい。固体電解質の分散度が上述した値未満であれば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

【0013】

30

また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、前記重合体が、シアン化ビニル単量体単位を含むことが好ましい。重合体がシアン化ビニル単量体単位を含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

なお、本発明において、重合体が「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

【0014】

更に、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、前記重合体が、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。重合体が(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

40

なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味する。

【0015】

そして、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、前記重合体に占める前記(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が、25質量%以上95質量%以下であることが好ましい。重合体が(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を上述した割合で含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

なお、本発明において、重合体に占める(メタ)アクリル酸エステル単量体単位などの

50

各繰り返し単位の含有割合は、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

【0016】

ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物において、前記溶媒は、溶解パラメータ（SP値）が $6.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の有機溶媒を含むことが好ましい。溶媒として溶解パラメータ（SP値）が上述した範囲内である有機溶媒を用いれば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めることができる。更には、固体電解質と溶媒との間の副反応を抑制することができる。

なお、本発明において、「溶解パラメータ（SP値）」は、ハンセン溶解パラメータ（ δ ）（単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）を意味し、「 $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ 」という関係式で表されるものとする。上記関係式において、「 δ_d 」は「分子間の分散力による寄与項」を示し、「 δ_p 」は「分子間の極性相互作用による寄与項」を示し、「 δ_h 」は「分子間の水素結合による寄与項」を示し、それぞれ物質種による物性値である（Charles M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition", CRC Press, Boca Raton FL, (2007)（以下「ハンドブック」ともいう。）参照）。ハンドブック等に記載のない有機溶媒については、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を利用して算出した推定値を用いることができる。

【0017】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の固体電解質含有層は、上述した全固体二次電池用スラリー組成物の何れかを用いて形成したものであることを特徴とする。上述した全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成した固体電解質含有層は、優れたイオン伝導性を発揮し得る。

【0018】

更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の全固体二次電池は、上述した固体電解質含有層を備えることを特徴とする。上述した固体電解質含有層を使用すれば、優れた電池性能を発揮し得る全固体二次電池が得られる。

【0019】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法は、固体電解質、重合体、および溶媒を含み、且つ固形分濃度が70質量%以上である組成物に対して混合処理を行い、予混合物を調製する工程と、固形分濃度が70質量%以上である前記予混合物に更に溶媒を加えて、固形分濃度が40質量%超70質量%未満である希釈物を得る工程と、固形分濃度が40質量%超70%未満である前記希釈物に対して混練処理を行い、混練物を調製する工程と、前記混練物に更に溶媒を加えて、希釈する工程と、を備えることを特徴とする。上述した工程を経て得られるスラリー組成物は、流動性および保存安定性に優れる。また、当該スラリー組成物を用いて形成される固体電解質含有層は、イオン伝導性に優れる。

【0020】

ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法は、前記重合体が、シアニ化ビニル単量体単位を含むことが好ましい。重合体がシアニ化ビニル単量体単位を含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

【0021】

また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法は、前記重合体が、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

【0022】

更に、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法は、前記重合体に占める前

記（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が、25質量%以上95質量%以下であることが好ましい。重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を上記した割合で含めば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

【0023】

そして、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法において、前記溶媒は、溶解パラメータ（SP値）が $6.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の有機溶媒を含むことが好ましい。溶媒として溶解パラメータ（SP値）が上記した範囲内である有機溶媒を用いれば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めることができる。更には、固体電解質と溶媒との間の副反応を抑制することができる。

10

【0024】

ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法は、前記予混合物を調製する工程において、溶媒の添加により混合対象の固形分濃度が異なる複数回の混合処理を行うことが好ましい。上述したように予混合物を調製すれば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めつつ、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、流動性および保存安定性に優れており、且つ、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物およびその製造方法を提供することができる。

20

また、本発明によれば、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層およびイオン伝導性に優れた固体電解質含有層を備える全固体二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、全固体リチウムイオン二次電池等の全固体二次電池において用いられる電極合材層や固体電解質層などの固体電解質含有層を形成する際に用いられる。また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、例えば、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法を用いて調製することができる。そして、本発明の全固体二次電池は、正極の正極合材層、負極の負極合材層および固体電解質層からなる群より選択される少なくとも一層が本発明の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成された本発明の固体電解質含有層よりなる。

30

【0027】

（全固体二次電池用スラリー組成物）

本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、固体電解質と、重合体と、溶媒とを含み、任意に、電極活物質、導電材およびその他の成分からなる群より選択される少なくとも一種を更に含有し得る。また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、固体電解質の平均一次粒子径に対する、JIS K5600-2-5：1999に基づき粒ゲージ法により測定される分散度の比が、1倍超30倍未満であることを必要とする。

40

【0028】

そして、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、固体電解質と、バインダーとして機能しうる重合体とを含んでいるので、電極合材層や固体電解質層などの固体電解質含有層の形成に用いることができる。また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、固体電解質の分散度／平均一次粒子径が1倍超30倍未満であるので、流動性および保存安定性に優れており、且つ、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成することができる。

【0029】

<固体電解質>

固体電解質としては、イオン伝導性を有する固体からなる粒子であれば特に限定されな

50

いが、無機固体電解質を好ましく用いることができる。

無機固体電解質としては、特に限定されることなく、結晶性の無機イオン伝導体、非晶性の無機イオン伝導体またはそれらの混合物を用いることができる。そして、例えば全固体二次電池が全固体リチウムイオン二次電池の場合には、無機固体電解質としては、通常は、結晶性の無機リチウムイオン伝導体、非晶性の無機リチウムイオン伝導体またはそれらの混合物を用いることができる。中でも、イオン伝導性に優れる固体電解質含有層を形成する観点からは、無機固体電解質は、硫化物系無機固体電解質と酸化物系無機固体電解質の少なくとも一方を含むことが好ましい。

なお、以下では、一例として全固体二次電池用スラリー組成物が全固体リチウムイオン二次電池用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

【0030】

そして、結晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、 Li_3N 、 LiSiCON ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)、ペロブスカイト型 (例： $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)、ガーネット型 (例： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、 LiPON ($\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$)、 Thio-LiSiCON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) などが挙げられる。

上述した結晶性の無機リチウムイオン伝導体は、単独で、或いは、2種以上を混合して用いることができる。

【0031】

また、非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、例えば、硫黄原子を含有し、かつ、イオン伝導性を有する物質が挙げられ、より具体的には、ガラス Li-Si-S-O 、 Li-P-S 、および、 Li_2S と周期表第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、などが挙げられる。

ここで、上記第13族～第15族の元素としては、例えば Al 、 Si 、 Ge 、 P 、 As 、 Sb 等を挙げることができる。また、第13族～第15族の元素の硫化物としては、具体的には、 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 等を挙げることができる。更に、原料組成物を用いて非晶性の無機リチウムイオン伝導体を合成する方法としては、例えば、メカニカルミリング法や熔融急冷法などの非晶質化法を挙げることができる。そして、 Li_2S と周期表第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非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ または $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ が好ましく、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ がより好ましい。

上述した非晶性の無機リチウムイオン伝導体は、単独で、或いは、2種以上を混合して用いることができる。

【0032】

上述した中でも、全固体リチウムイオン二次電池用の無機固体電解質としては、イオン伝導性に優れる固体電解質含有層を形成する観点から、 Li および P を含む非晶性の硫化物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が好ましい。 Li および P を含む非晶性の硫化物、並びに $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は、リチウムイオン伝導性が高いため、無機固体電解質として用いることで電池の内部抵抗を低下させることができると共に、出力特性を向上させることができる。

【0033】

なお、 Li および P を含む非晶性の硫化物は、電池の内部抵抗低下および出力特性向上という観点から、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスであることがより好ましく、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比が $65:35\sim85:15$ である Li_2S と P_2S_5 との混合原料から製造された硫化物ガラスであることが特に好ましい。また、 Li および P を含む非晶性の硫化物は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比が $65:35\sim85:15$ の Li_2S と P_2S_5 との混合原料をメカノケミカル法によって反応させて得られる硫化物ガラスセラミックスであることが好ましい。なお、リチウムイオン伝導度を高い状態で維持する観点からは、混合原料は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比が $68:32\sim80:20$ であることが好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

なお、無機固体電解質は、イオン伝導性を低下させない程度において、上記 Li_2S 、 P_2S_5 の他に出発原料として Al_2S_3 、 B_2S_3 および SiS_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫化物を含んでいてもよい。かかる硫化物を加えると、無機固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

同様に、無機固体電解質は、 Li_2S および P_2S_5 に加え、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 および Li_3AlO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種のオルトオキシ酸リチウムを含んでいてもよい。かかるオルトオキシ酸リチウムを含ませると、無機固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

【0035】

ここで、本発明のスラリー組成物中において、固体電解質は、複数の粒子（固体電解質粒子）として存在する。そして、本発明のスラリー組成物中では、複数の固体電解質粒子の少なくとも一部が凝集し、凝集体として存在する。この凝集体は、少なくとも固体電解質を含む凝集体であり、任意に、バインダーとしての重合体などを含み得る。そして、当該凝集体のサイズは、上述した JIS K 5600-2-5:1999 に基づき粒ゲージ法により測定される分散度に相関する。

そして、本発明者の検討によれば、上述した分散度と、固体電解質の平均一次粒子径（即ち、固体電解質粒子がそれぞれ単独で存在する際の平均粒子径）が所定の関係にあることで、本発明の所期の効果を達成することができる。

【0036】

具体的に、本発明のスラリー組成物は、固体電解質の分散度／平均一次粒子径が、1倍超30倍未満であることが必要であり、2倍超であることが好ましく、3倍超であることがより好ましく、4倍以上であることが更に好ましく、25倍未満であることが好ましく、20倍未満であることがより好ましく、16倍以下であることが更に好ましい。固体電解質の分散度／平均一次粒子径が、1倍超30倍未満であれば、スラリー組成物の流動性および保存安定性を高めると共に、固体電解質含有層のイオン伝導性を向上させることができる。なお、固体電解質の分散度／平均一次粒子径が1倍以下（通常は1倍）であると、バインダーとしての重合体が固体電解質表面を被覆しておらず、それに因り固体電解質が水分等により劣化するためと推察されるが、固体電解質含有層のイオン伝導性が低下する。一方、固体電解質の分散度／平均一次粒子径が30倍以上であると、固体電解質が過度に凝集しているため、スラリー組成物の流動性および保存性が損なわれる。また、上記固体電解質の過度な凝集に起因して重合体による固体電解質の表面被覆が不十分となり、それに因り固体電解質が水分等により劣化するためと推察されるが、固体電解質含有層のイオン伝導性が低下する。

【0037】

ここで、固体電解質の平均一次粒子径は、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.2 μm 以上であることがより好ましく、0.5 μm 以上であることが更に好ましく、1 μm 以上であることが特に好ましく、10 μm 以下であることが好ましく、7 μm 以下であることがより好ましく、5 μm 以下であることが更に好ましく、3 μm 以下であることが特に好ましい。固体電解質の平均一次粒子径が0.1 μm 以上であれば、スラリー組成物の流動性および保存性を更に高める共に、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。一方、固体電解質の平均一次粒子径が10 μm 以下であれば、固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させることができる。

【0038】

そして、固体電解質の、JIS K 5600-2-5:1999 に基づき粒ゲージ法により測定される分散度は、1 μm 超であることが好ましく、2 μm 超であることがより好ましく、3 μm 超であることが更に好ましく、20 μm 未満であることが好ましく、15 μm 未満であることがより好ましく、10 μm 未満であることが更に好ましく、7 μm 未満であることが特に好ましい。固体電解質の分散度が1 μm 超であれば、固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させることができる。一方、固体電解質の分散度が20 μm 未満であれば、スラリー組成物の流動性および保存性を更に高める共に、固体電解質含有

10

20

30

40

50

層のイオン伝導性を一層向上させることができる。

なお、固体電解質の分散度は、例えば、固体電解質の平均一次粒子径、重合体の組成、溶媒の種類、および、スラリー組成物の製造条件などを変更することにより調整することができる。

【0039】

<重合体>

重合体としては、バインダーとして機能しうる高分子化合物であれば特に限定されずに使用することができる。

そして、重合体としては、固体電解質表面を良好に被覆することで固体電解質を良好に分散させ（即ち、固体電解質の分散度を低下させ）、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させる観点から、シアン化ビニル単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の少なくとも一方を含む重合体を用いることが好ましい。

なお、重合体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】

[シアン化ビニル単量体単位]

シアン化ビニル単量体単位を形成しうるシアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル等が挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。

なお、重合体は、シアン化ビニル単量体単位を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

【0041】

そして、重合体に占めるシアン化ビニル単量体単位の含有割合は、重合体を構成する全繰り返し単位（単量体単位および構造単位の合計。以下同じ）を100質量%として、2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、4質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましく、35質量%以下であることが好ましく、28質量%以下であることがより好ましく、26質量%以下であることが更に好ましい。重合体中のシアン化ビニル単量体単位の割合が2質量%以上であれば、固体電解質を良好に分散させることができる。そのため、スラリー組成物の流動性および保存性を更に高める共に、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。一方、重合体中のシアン化ビニル単量体単位の割合が35質量%以下であれば、重合体の溶媒への溶解性が過度に低下することもなく、重合体が有する固体電解質の分散能が確保される。そのため、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を十分に向上させることができる。

【0042】

[(メタ)アクリル酸エステル単量体単位]

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成しうる(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸アルコキシエステル；2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロペンチル)エチルアクリレート等の2-(パーフルオロアルキル)エチルアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリ

ルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸アルコキシエステル；2-（パーフルオロブチル）エチルメタクリレート、2-（パーフルオロペンチル）エチルメタクリレート等の2-（パーフルオロアルキル）エチルメタクリレート；ベンジルアクリレート；ベンジルメタクリレート；等が挙げられる。また、（メタ）アクリル酸エステル単量体には、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸のジエステルも包含され、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等のイタコン酸の低級アルキルジエステル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、イタコン酸ジブチルが好ましく、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートがより好ましい。

10

なお、重合体は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

【0043】

そして、重合体に占める（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、重合体を構成する全繰返し単位を100質量%として、25質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、35質量%以上であることが更に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることが更に好ましく、75質量%以下であることが特に好ましい。重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が25質量%以上であれば、固体電解質を良好に分散させることができる。そのため、スラリー組成物の流動性および保存性を更に高める共に、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。一方、重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が95質量%以下であれば、重合体の溶媒への溶解性が過度に低下することなく、重合体が有する固体電解質の分散能が確保される。そのため、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を十分に向上させることができる。

20

【0044】

〔その他の繰返し単位〕

重合体は、上述したシアン化ビニル単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル単量体単位以外の繰返し単位を含むこともできる。このようなその他の繰返し単位としては、例えば、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位、アルキレン構造単位などの、疎水性の単量体（疎水性単量体）に由来する繰返し単位が好ましく挙げられる。

30

なお、本発明において、単量体が「疎水性」とあるとは、「その単量体自体の水への溶解性（25℃）が1g/1L以下であること」を意味する。また、本発明において、シアン化ビニル単量体または（メタ）アクリル酸エステル単量体に該当する単量体は、水への溶解性（25℃）が1g/1L以下であっても、疎水性単量体には含まれず、シアン化ビニル単量体または（メタ）アクリル酸エステル単量体に該当するものとする。

なお、重合体は、その他の繰返し単位を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

40

【0045】

—芳香族ビニル単量体単位—

芳香族ビニル単量体単位を形成しうる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0046】

—脂肪族共役ジエン単量体単位—

脂肪族共役ジエン単量体単位を形成しうる脂肪族共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエ

50

ン等が挙げられる。

【0047】

—アルキレン構造単位—

アルキレン構造単位は、一般式： $-C_nH_{2n}-$ [但し、 n は2以上の整数] で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、アルキレン構造単位は直鎖状、すなわち直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。そして、重合体へのアルキレン構造単位の導入方法としては、特に限定はされないが、例えば以下の(1)または(2)の方法：

(1) 脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物を重合し、得られた重合体に水素添加することで、脂肪族共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法

(2) 1-オレフィン単量体を含む単量体組成物を重合し、重合体を調製する方法が挙げられる。

【0048】

なお、上記(1)の方法で用いる脂肪族共役ジエン単量体としては、脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体として上記列挙したような脂肪族共役ジエン単量体が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、上記(1)の方法により得られるアルキレン構造単位は、脂肪族共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位(脂肪族共役ジエン水素化物単位)であることが好ましく、1,3-ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位(1,3-ブタジエン水素化物単位)であることがより好ましい。そして、脂肪族共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、油層水素化法や水層水素化法などの公知の方法を用いて行なうことができる。

また、1-オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられる。中でも、エチレンが好ましい。

これらの脂肪族共役ジエン単量体や1-オレフィン単量体は、単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0049】

そして、その他の繰り返し単位としては、スラリー組成物中において電極活物質および導電材などを良好に分散させる観点から、疎水性単量体に由来する繰り返し単位が好ましく、スチレン単位、1,3-ブタジエン単位、1,3-ブタジエン水素化物単位、エチレン単位がより好ましい。

【0050】

また、重合体に占める疎水性単量体に由来する繰り返し単位は、スラリー組成物中において電極活物質および導電材などを良好に分散させる観点から、重合体を構成する全繰り返し単位を100質量%として、10質量%以上であることが好ましく、12質量%以上であることがより好ましく、14質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以下であることが好ましく、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましく、45質量%以下であることが特に好ましい。

【0051】

[調製方法]

なお、上述した重合体の調製方法は特に限定されず、上述した単量体を含む単量体組成物を重合した後、得られた重合物を任意に水素化(水素添加)することで調製することができる。

ここで、重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

そして、水素化の方法は、特に制限なく、触媒を用いる一般的な方法(例えば、国際公開第2012/165120号、国際公開第2013/080989号及び特開2013-8485号公報参照)を使用することができる。

【0052】

[含有量]

本発明のスラリー組成物中に含まれる重合体の量は、特に限定されないが、固体電解質 100 質量部当たり、0.1 質量部以上であることが好ましく、0.5 質量部以上であることがより好ましく、1 質量部以上であることが更に好ましく、10 質量部以下であることが好ましく、8 質量部以下であることがより好ましく、4 質量部以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の重合体の含有量が、固体電解質 100 質量部当たり 0.1 質量部以上であれば、バインダーとしての機能を十分に発揮しつつ、固体電解質を良好に分散させることができる。そのため、スラリー組成物の流動性および保存性を更に高める共に、固体電解質含有層のイオン伝導性を一層向上させることができる。一方、スラリー組成物中の重合体の含有量が、固体電解質 100 質量部当たり 10 質量部以下であれば、固体電解質含有層のイオン伝導性を十分に確保することができる。

10

【0053】

<溶媒>

溶媒としては、有機溶媒を用いることが好ましい。ここで、有機溶媒は、溶解パラメータ (SP 値) が、 $6.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $6.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $7.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが更に好ましく、 $8.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが特に好ましく、 $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが更に好ましく、 $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが特に好ましい。溶解パラメータ (SP 値) が上述した範囲内である有機溶媒を用いれば、固体電解質を良好に分散させて、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に高めることができる。更には、固体電解質と溶媒との間の副反応を抑制することができる。

20

【0054】

そして、具体的に、溶媒としては、スラリー組成物の流動性および保存安定性を更に向上させつつ、固体電解質と溶媒との間の副反応を抑制する観点から、ジイソブチルケトン (8.9)、トルエン (8.9)、キシレン (8.5)、シクロペンチルメチルエーテル (8.4)、酪酸ブチル (8.1)、ジブチルエーテル (7.4)、ヘキサン (7.3)、デカン (6.5) が好ましく、ジイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテル、トルエン、酪酸ブチル、キシレンがより好ましい。なお、各溶媒名の直後に記載した括弧内の数値は、溶解パラメータ (SP 値) (単位: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) である。

30

なお、溶媒は、単独で、或いは、2 種以上を混合して用いることができる。

【0055】

<電極活物質>

電極活物質は、全固体二次電池の電極において電子の受け渡しをする物質である。そして、例えば全固体二次電池が全固体リチウムイオン二次電池の場合には、電極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。

なお、以下では、一例として全固体二次電池用スラリー組成物が全固体リチウムイオン二次電池用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

【0056】

そして、全固体リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定されなく、無機化合物からなる正極活物質と、有機化合物からなる正極活物質とが挙げられる。なお、正極活物質は、無機化合物と有機化合物との混合物であってもよい。

40

【0057】

無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物 (リチウム含有複合金属酸化物)、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn 等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム)、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 等のリチウム含有複合金属酸化物; TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物; $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 V

50

$2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等の遷移金属酸化物；などが挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

上述した無機化合物からなる正極活物質は、単独で、或いは、2種以上を混合して用いることができる。

【0058】

有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。

上述した有機化合物からなる正極活物質は、単独で、或いは、2種以上を混合して用いることができる。

【0059】

また、全固体リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素の同素体が挙げられる。なお、炭素の同素体からなる負極活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することもできる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物または硫酸塩；金属リチウム； $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等のリチウム合金；リチウム遷移金属窒化物；シリコン；なども使用できる。

上述した負極活物質は、単独で、或いは、2種以上を混合して用いることができる。

【0060】

<導電材>

導電材は、全固体二次電池用スラリー組成物（全固体二次電池電極用スラリー組成物）を用いて形成した電極合材層中において電極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーンズブラックなど）、単層または多層のカーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブにはカップスタック型が含まれる）、カーボンナノホーン、気相成長炭素繊維、ポリマー繊維を焼成後に破碎して得られるミルドカーボン繊維、単層または多層のグラフェン、ポリマー繊維からなる不織布を焼成して得られるカーボン不織布シートなどの導電性炭素材料；各種金属のファイバーまたは箔などを用いることができる。

これらは一種単独で、または、2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0061】

なお、全固体二次電池用スラリー組成物中の導電材の含有量は、電極活物質100質量部当たり、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。導電材の量が上記範囲内であれば、電極活物質同士の電氣的接触を十分に確保して、全固体二次電池に優れた電池特性（出力特性など）を発揮させることができる。

【0062】

<その他の成分>

また、全固体二次電池用スラリー組成物が任意に含有し得るその他の成分としては、分散剤、レベリング剤、消泡剤および補強材などが挙げられる。更に、例えば全固体二次電池が全固体リチウムイオン二次電池の場合には、その他の成分としては、リチウム塩も挙げられる。これらのその他の成分は、電池反応に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。

【0063】

そして、リチウム塩、分散剤、レベリング剤、消泡剤および補強材などのその他の成分としては、特に限定されることなく、例えば特開2012-243476号公報に記載されているものを用いることができる。また、それらの配合量も、特に限定されることなく、例えば特開2012-243476号公報に記載されている量とすることができる。

【0064】

<性状>

なお、全固体二次電池用スラリー組成物の固形分濃度は、特に限定されないが、例えば、30質量%以上70質量%未満とすることができる。

【0065】

(全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法)

そして、上述した本発明のスラリー組成物は、例えば、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法を用いて調製することができる。ここで、本発明の製造方法は、固体電解質、重合体、および溶媒を含み、且つ固形分濃度が70質量%以上である組成物に対して混合処理を行い、予混合物を調製する工程（予混合工程）と、固形分濃度が70質量%以上である予混合物に更に溶媒を加えて、固形分濃度が40質量%超70質量%未満である希釈物を得る工程（第一希釈工程）と、固形分濃度が40質量%超70%未満である希釈物に対して混練処理を行い、混練物を調製する工程（混練工程）と、混練物に更に溶媒を加えて、希釈する工程（第二希釈工程）とを備えることを特徴とする。

10

そして、上述した工程を経て得られるスラリー組成物は、流動性および保存安定性に優れており、且つ、当該スラリー組成物を用いればイオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成することができる。

【0066】

なお、上述した本発明のスラリー組成物の製造方法は、予混合工程、第一希釈工程、混練工程、および第二希釈工程以外の工程を備えていてもよい。

また、上述した本発明のスラリー組成物の製造方法では、固体電解質、重合体、溶媒に加え、任意に、電極活物質、導電材およびその他の成分を用いることができる。電極活物質、導電材およびその他の成分は、特に限定されないが、例えば予混合工程において、固体電解質、重合体、および溶媒と共に混合処理を行い、予混合物に含めることができる。

20

そして、「全固体二次電池用スラリー組成物の製造方法」における固体電解質、重合体、溶媒、電極活物質、導電材およびその他の成分としては、「全固体二次電池用スラリー組成物」に記載したものと同様のものを用いることができ、それらの好適例および好適含有量なども、「全固体二次電池用スラリー組成物」に記載したものと同様である。

【0067】

<予混合工程>

予混合工程では、固体電解質、重合体、溶媒を少なくとも含む組成物（開始組成物）を、固形分濃度が70質量%以上の状態で混合処理を行い、固形分濃度が70質量%以上の予混合物を調製する。固形分濃度が70質量%以上の組成物に対して混合処理を行うことにより、得られるスラリー組成物中で固体電解質を良好に分散させることができる。なお、開始組成物および予混合物の固形分濃度の上限は、特に限定されないが、それぞれ例えば90質量%以下とすることができる。

30

【0068】

予混合工程の混合処理に用いる混合装置は、特に限定されず、自転公転ミキサーなどの既知の装置を用いることができる。

また、予混合工程で予混合物を得るに際して、溶媒は、混合装置に一括投入してもよく、連続投入してもよく、間欠投入してもよいが、間欠投入することがより好ましい。そして、予混合工程においては、溶媒の添加により混合対象の固形分濃度が異なる複数回の混合処理を行うことが好ましい。固形分濃度の高い状態から低い状態まで、段階的に混合対象である組成物の固形分濃度を変化させつつ各固形分濃度で混合処理を行うことにより、固体電解質を良好に分散させ、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させることができる。

40

【0069】

上記混合処理の回数は、特に限定されないが、2回以上であることが好ましく、3回以上であることがより好ましい。混合処理の回数が2回以上であれば、固体電解質を一層良好に分散させ、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性をより一層向上させることができる。一方、混合処理の回数の上限は、特に限定されないが、スラリー組成物の生産効率の観点から、8回以下であることが好ましく、7回

50

以下であることがより好ましい。

また、混合処理の条件は特に限定されない。例えば、各混合処理の時間は、10秒以上10分以下の範囲内とすることができる。

【0070】

<第一希釈工程>

第一希釈工程では、予混合工程で得られた予混合物に溶媒を加え、固形分濃度が40質量%超70質量%未満である希釈物（第一希釈物）を得る。第一希釈工程で添加する溶媒は、混合物調製工程において使用した溶媒と同じものであっても異なるものであってもよいが、同じものが好ましい。

【0071】

<混練工程>

混練工程では、第一希釈工程で得られた固形分濃度が40質量%超70質量%未満である第一希釈物を混練して、混練物を得る。固形分濃度が上述した範囲内の第一希釈物に混練処理を行うことで、混練対象である第一希釈物に十分なせん断を加えることができる。そのため、固体電解質を良好に分散させ、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させることができる。

【0072】

混練工程における混練処理に用いる混練装置は、上述した範囲内の固形分濃度を有する第一希釈物にせん断を加えることができれば特に限定されず既知の装置を用いることができる。そして、混練装置としては、例えば、予混合工程で用いた混合装置をそのまま用いることができる。

【0073】

また、混練工程においては、溶媒の添加により混練対象の固形分濃度が異なる複数回の混練処理を行うことが好ましい。このように、固形分濃度の高い状態から低い状態まで、段階的に混練対象である第一希釈物の固形分濃度を変化させつつ各固形分濃度で混練処理を行うことにより、固体電解質を良好に分散させ、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性を更に向上させることができる。

上記混練処理の回数は、特に限定されないが、2回以上であることが好ましく、3回以上であることがより好ましい。混練処理の回数が2回以上であれば、固体電解質を一層良好に分散させ、スラリー組成物の流動性および保存性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性をより一層向上させることができる。一方、混練処理の回数の上限は、特に限定されないが、スラリー組成物の生産効率の観点から、5回以下であることが好ましく、4回以下であることがより好ましい。

また、混練処理の条件は特に限定されない。例えば、各混練処理の時間は、10秒以上10分以下の範囲内とすることができる。

【0074】

<第二希釈工程>

第二希釈工程では、混練工程で得られた混練物に溶媒を加える。第二希釈工程で添加する溶媒は、予混合物工程および第一希釈工程において使用した溶媒と同じものであっても異なるものであってもよいが、同じものが好ましい。

【0075】

なお、第二希釈工程において溶媒を加えられた混練物（第二希釈物）は、そのままスラリー組成物としてもよいし、更なる混合処理などのその他の工程を経て、スラリー組成物としてもよい。

なお、本発明のスラリー組成物の製造方法では、固体電解質は、例えば、予混合工程、第一希釈工程、混練工程、および／または第二希釈工程の際に解砕してもよい。即ち、固体電解質の平均一次粒子径の調整を、本発明のスラリー組成物の製造方法を実施する際に行ってよい。

【0076】

（固体電解質含有層）

10

20

30

40

50

本発明の固体電解質含有層は、固体電解質を含有する層であり、固体電解質含有層としては、例えば、電気化学反応を介して電子の授受を行う電極合材層（正極合材層、負極合材層）や、互いに対向する正極合材層と負極合材層との間に設けられる固体電解質層等が挙げられる。

そして、本発明の固体電解質含有層は、上述した全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成されたものであり、例えば、上述したスラリー組成物を適切な基材の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、形成することができる。即ち、本発明の固体電解質含有層は、上述したスラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、固体電解質と、重合体とを含み、任意に、電極活物質、導電材およびその他の成分からなる群より選択される少なくとも一種を更に含有し得る。なお、固体電解質含有層に含まれている各成分は、上記スラリー組成物中に含まれていたものであり、それらの成分の含有比率は、通常、上記スラリー組成物中における含有比率と等しい。

【0077】

そして、本発明の固体電解質含有層は、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物から形成されているので、優れたイオン伝導性を発揮し得る。

【0078】

<基材>

ここで、スラリー組成物を塗布する基材に制限は無く、例えば、離型基材の表面にスラリー組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して固体電解質含有層を形成し、固体電解質含有層から離型基材を剥がすようにしてもよい。このように、離型基材から剥がされた固体電解質含有層を、自立膜として全固体二次電池の電池部材（例えば、電極や固体電解質層など）の形成に用いることもできる。

しかし、固体電解質含有層を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点からは、基材として、集電体または電極を用いることが好ましい。具体的には、電極合材層の調製の際には、スラリー組成物を、基材としての集電体上に塗布することが好ましい。また、固体電解質層を調製する際には、スラリー組成物を電極（正極または負極）上に塗布することが好ましい。

【0079】

[集電体]

集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。また、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0080】

[電極]

電極（正極および負極）としては、特に限定されないが、上述した集電体上に、電極活物質、固体電解質および電極用バインダーを含む電極合材層が形成された電極が挙げられる。

電極中の電極合材層に含まれる電極活物質、固体電解質および電極用バインダーとしては、特に限定されず、既知のものを用いることができる。なお、電極中の電極合材層は、本発明の固体電解質含有層に該当するものであってもよい。

【0081】

<固体電解質含有層の形成方法>

上述した集電体、電極などの基材上に固体電解質含有層を形成する方法としては、以下の方法が挙げられる。

1) 本発明のスラリー組成物を基材の表面（電極の場合は電極合材層側の表面、以下同じ）に塗布し、次いで乾燥する方法；

2) 本発明のスラリー組成物に基材を浸漬後、これを乾燥する方法；および

3) 本発明のスラリー組成物を離型基材上に塗布し、乾燥して固体電解質含有層を製造し、得られた固体電解質含有層を電極等の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記1)の方法が、固体電解質含有層の層厚制御をしやすいことから特に好ましい。前記1)の方法は、詳細には、スラリー組成物を基材上に塗布する工程（塗布工程）と、基材上に塗布されたスラリー組成物を乾燥させて固体電解質含有層を形成する工程（固体電解質含有層形成工程）を含む。

【0082】

〔塗布工程〕

そして、塗布工程において、スラリー組成物を基材上に塗布する方法としては、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

10

【0083】

〔固体電解質含有層形成工程〕

また、固体電解質含有層形成工程において、基材上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。乾燥法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

なお、固体電解質含有層が電極合材層である場合、乾燥後に、ロールプレス等を用いてプレス処理を行うことが好ましい。プレス処理を行うことで、得られる電極合材層をより一層高密度化することができる。

20

【0084】

（電極）

そして、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極は、固体電解質と、バインダーとしての重合体と、電極活物質とを含み、任意に、導電材およびその他の成分からなる群より選択される少なくとも一種を更に含有する電極合材層を備えており、優れたイオン伝導性を発揮し得る。

【0085】

（固体電解質層）

また、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成した固体電解質層は、固体電解質と、バインダーとしての重合体とを含み、任意に、その他の成分を更に含有しており、優れたイオン伝導性を発揮し得る。なお、固体電解質層には、通常、電極活物質は含まれない。

30

【0086】

（全固体二次電池）

本発明の全固体二次電池は、通常、正極、固体電解質層および負極を有しており、正極の正極合材層、負極の負極合材層および固体電解質層の少なくとも一つが本発明の固体電解質含有層であることを特徴とする。即ち、本発明の全固体二次電池は、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物としての全固体二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を備える正極、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物としての全固体二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した負極合材層を備える負極、および、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物としての全固体二次電池電解質層用スラリー組成物を用いて形成した固体電解質層の少なくとも一つを備えている。

40

そして、本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質含有層を備えているので、出力特性等の電池性能に優れている。

【0087】

ここで、本発明の全固体二次電池に使用し得る、本発明の固体電解質含有層に該当しない電極合材層を備える全固体二次電池用電極としては、本発明の固体電解質含有層に該当しない電極合材層を有するものであれば特に限定されることなく、任意の全固体二次電池用電極を用いることができる。

【0088】

50

また、本発明の全固体二次電池に使用し得る、本発明の固体電解質含有層に該当しない固体電解質層としては、特に限定されることなく、例えば、特開2012-243476号公報、特開2013-143299号公報および特開2016-143614号公報などに記載されている固体電解質層などの任意の固体電解質層を用いることができる。

【0089】

そして、本発明の全固体二次電池は、正極と負極とを、正極の正極合材層と負極の負極合材層とが固体電解質層を介して対向するように積層し、任意に加圧して積層体を得た後、電池形状に応じて、そのままの状態、または、巻く、折るなどして電池容器に入れ、封口することにより得ることができる。なお、必要に応じて、エキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを電池容器に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【実施例】

【0090】

以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

そして、実施例および比較例において、固体電解質の平均一次粒子径および分散度、重合体の各繰り返し単位の含有割合、スラリー組成物の流動性および保存安定性、並びに固体電解質含有層のイオン伝導性は、以下の方法で評価した。

【0091】

<平均一次粒子径>

固体電解質の平均一次粒子径は、100個の固体電解質粒子を、それぞれ電子顕微鏡にて観察し、JIS Z 8827-1:2008に従って粒子径を測定し、それらの値の算術平均値を算出することにより求めた。

<分散度>

固体電解質の分散度は、JIS K 5600-2-5:1999に基づき粒ゲージ法により測定した。なお、測定には、PI-901粒度測定器(グラインドメータ)(テスター産業社製、測定範囲:0~100 μm)を使用した。

<各繰り返し単位の含有割合>

バインダー組成物100gをメタノール1Lで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。得られた乾燥重合体を¹H-NMRで分析した。得られた分析値に基づいて、重合体に含まれる各繰り返し単位の含有割合(質量%)を算出した。

<流動性>

スラリー組成物の粘度を、ブルックフィールドB型粘度計(60rpm、25℃)で測定した。粘度の値が小さいほど、スラリー組成物が流動性に優れることを示す。

A:粘度が3000mPa・s未満

B:粘度が3000mPa・s以上5000mPa・s未満

C:粘度が5000mPa・s以上8000mPa・s未満

D:粘度が8000mPa・s以上または分散せず(過度な凝集により流動性がなく、粘度測定不可。)

<保存安定性>

調製直後のスラリー組成物1gを130℃のホットプレートで1時間乾燥することで溶媒を気化させ、初期固形分濃度(%)を測定した。

別途、調製直後のスラリー組成物を、25℃の密閉状態で保存した。1週間保存後、スラリー組成物の上澄み1gをサンプリングし、初期固形分濃度と同様にして保存後固形分濃度(%)を測定した。

そして、固形分濃度維持率=保存後固形分濃度/初期固形分濃度×100(%)を算出した。固形分濃度維持率が大きいほど、固形分の沈降度合いが小さく、スラリー組成物が保存安定性に優れることを示す。

- A：固形分濃度維持率が90%以上
- B：固形分濃度維持率が80%以上90%未満
- C：固形分濃度維持率が50%以上80%未満
- D：固形分濃度維持率が50%未満

<イオン伝導性>

まず、グローブボックス内（水分量1ppm以下）で、スラリー組成物を130℃のホットプレートで乾燥し、得られた粉体を、直径10mm、厚さ1mmの円筒状に成形して測定試料とした。この測定試料について、交流インピーダンス法によるLiイオン伝導度（25℃）の測定を行った。なお、測定には、周波数応答アナライザー（Solartron Analytical社製、製品名「ソーラートロン（登録商標）1260」）を用い、測定条件は、印加電圧10mV、測定周波数域0.01MHz～1MHzとした。得られたLiイオン伝導度を S_0 とした。

10

別途、ドライルーム内（水分量127ppm以下 露点-40℃相当）で、スラリー組成物を130℃のホットプレートで乾燥し、得られた粉体を、直径11.28mm、厚さ0.5mmの円筒状に成形して測定試料とした。この測定試料について、上記 S_0 と同様にLiイオン伝導度（25℃）の測定を行った。得られたLiイオン伝導度を S_1 とした。

そして、伝導度維持率 $= S_1 / S_0 \times 100$ （%）を求め、下記の基準で評価した。伝導度維持率が高いほど、水分による固体電解質の劣化が抑制されているといえ、当該スラリー組成物を用いて調製した固体電解質含有層が優れたイオン伝導性を発揮し得ることを示す。

20

- A：伝導度維持率が90%以上
- B：伝導度維持率が80%以上90%未満
- C：伝導度維持率が50%以上80%未満
- D：伝導度維持率が50%未満

【0092】

（実施例1）

<バインダー組成物の調製>

攪拌機を備えたセプタム付き1Lフラスコにイオン交換水100部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を加え、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した後、重合開始剤として過硫酸カリウム(KPS)0.25部をイオン交換水20.0部に溶解させ加えた。

30

一方、別の容器でイオン交換水40部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部、そして芳香族ビニル単量体としてのスチレン15部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート75部、シアン化ビニル単量体としてのアクリロニトリル10部を混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を3時間かけて前記セプタム付き1Lフラスコに連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに80℃で3時間攪拌して反応を終了した。

続いて、得られた重合体の水分散液に、酪酸ブチルを適量添加して混合物を得た。その後、80℃にて減圧蒸留を実施して、混合物から水および過剰な酪酸ブチルを除去し、バインダー組成物（重合体の酪酸ブチル溶液、固形分濃度8%）を得た。そして、得られた重合体中の各繰り返し単位の含有割合を測定した。結果を表1に示す。

40

<全固体二次電池用スラリー組成物の調製>

以下のように、多段階の混合および混練により、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

〔予混合工程〕

固体電解質としての Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $Li_2S / P_2S_5 = 70 \text{ mol} \% / 30 \text{ mol} \%$ 、平均一次粒子径：1.0 μm ）100部と、上記バインダー組成物2部（固形分相当量）とを混合した（混合処理1）。混合処理1で得られた混合液に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度80%の組成物を調製した。この組成物を、自転公転ミ

50

キサー（製品名「泡とり練太郎（登録商標）ARE310」。以下同じ。）を用いて2000rpmで2分間混合した（混合処理2）。混合処理2で得られた混合液に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度70%の組成物を調製した。この組成物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混合した（混合処理3）。

〔第一希釈工程〕

次いで、混合処理3で得られた固形分濃度70%の混合液（予混合物）に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度65%の組成物（第一希釈物）を調製した。

〔混練工程〕

そして、第一希釈工程で得られた固形分濃度65%の第一希釈物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混練した（混練処理1）。混練処理1で得られた混合液に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度60%の組成物を調製した。この組成物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混合した（混練処理2）。混練処理2で得られた混合液（固形分濃度60%）に酪酸ブチルを加え、固形分濃度55%の組成物を調製した。この組成物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混練した（混練処理3）。

〔第二希釈工程〕

更に、混練処理3で得られた混合液（混練物）に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度50%の組成物（第二希釈物）を調製した。

この組成物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混合して、全固体二次電池用スラリー組成物（固形分濃度50%）を調製した。

そして、分散度、流動性、保存安定性、およびイオン伝導性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0093】

（実施例2～7）

バインダー組成物およびスラリー組成物の調製時に、酪酸ブチルに代えて、それぞれ、キシレン（実施例2）、トルエン（実施例3）、ヘキサン（実施例4）、デカン（実施例5）、シクロペンチルメチルエーテル（実施例6）、ジイソブチルケトン（実施例7）を使用した以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0094】

（実施例8）

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を28部、n-ブチルアクリレート（量）を62部、スチレンの量を10部に変更した以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0095】

（実施例9）

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を3部、n-ブチルアクリレート（量）を80部、スチレンの量を17部に変更した以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0096】

（実施例10）

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を5部、n-ブチルアクリレート（量）を90部、スチレンの量を5部に変更した以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0097】

（実施例11）

バインダー組成物の調製時に、（メタ）アクリル酸エステル単量体として、n-ブチル

10

20

30

40

50

アクリレート 75 部に代えて *n*-ブチルアクリレート 50 部およびエチルアクリレート 25 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0098】

(実施例 12)

以下のようにして調製したバインダー組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

<バインダー組成物の調製>

反応器に、乳化剤としてオレイン酸カリウム 2 部、安定剤としてのリン酸カリウム 0.1 部、水 150 部を仕込み、さらにシアン化ビニル単量体としてのアクリロニトリル 14 部、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 43 部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての *n*-ブチルアクリレート 43 部、および分子量調整剤としての *m*-ドデシルメルカプタン 0.31 部を加えて、活性剤としての硫酸第一鉄 0.015 部および重合開始剤としてのパラメンタンハイドロパーオキサイド 0.05 部の存在下に、10℃で乳化重合を開始した。重合転化率が 85% になった時点で、単量体 100 部あたり 0.2 部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。

重合停止に続いて、加温し、減圧下、70℃で、水蒸気蒸留により、未反応単量体を回収した後、老化防止剤としてのアルキル化フェノールを 2 部添加し、重合体ラテックスを得た。

得られた重合体ラテックス 400 mL (全固形分: 48 g) を、攪拌機付きの 1 リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを 10 分間流して重合体ラテックス中の溶存酸素を除去した。その後、水素化反応触媒として、酢酸パラジウム 50 mg を、Pd に対して 4 倍モルの硝酸を添加した水 180 mL に溶解して、添加した。系内を水素ガスで 2 回置換した後、3 MPa まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50℃に加温し、6 時間水素化反応させた。

内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて、固形分濃度が 40% となるまで濃縮して、重合体 (水素化ニトリルゴム) の水分散液を得た。

続いて、得られた重合体の水分散液に、酪酸ブチルを適量添加して混合物を得た。その後、80℃にて減圧蒸留を実施して、混合物から水および過剰な酪酸ブチルを除去し、バインダー組成物 (重合体の酪酸ブチル溶液、固形分濃度 8%) を得た。そして、得られた重合体中の各繰り返し単位の含有割合を測定した。結果を表 1 に示す。

【0099】

(実施例 13)

バインダー組成物およびスラリー組成物の調製時に、酪酸ブチルに代えてキシレンを使用した以外は、実施例 12 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0100】

(実施例 14)

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を 24 部、1,3-ブタジエンの量を 33 部、*n*-ブチルアクリレートの量を 43 部に変更した以外は、実施例 12 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0101】

(実施例 15)

<バインダー組成物の調製>

実施例 1 と同様にして、バインダー組成物を調製した。

<全固体二次電池用スラリー組成物の調製>

以下のように、多段階の混合および混練により、全固体二次電池用スラリー組成物を調

10

20

30

40

50

製した。

〔予混合工程〕

固体電解質としての Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、平均一次粒子径： $1.0\mu\text{m}$ ）100部と、上記バインダー組成物2部（固形分相当量）とを混合した（混合処理1）。混合処理1で得られた混合液に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度70%の組成物を調製した。この組成物を、自転公転ミキサー（製品名「泡とり練太郎（登録商標）ARE310」。以下同じ。）を用いて2000rpmで2分間混合した（混合処理2）。

〔第一希釈工程〕

次いで、混合処理2で得られた固形分濃度70%の混合液（予混合物）に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度65%の組成物（第一希釈物）を調製した。

10

〔混練工程〕

そして、第一希釈工程で得られた固形分濃度65%の第一希釈物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混練した（混練処理1）。

〔第二希釈工程〕

更に、混練処理1で得られた混合液（混練物）に酪酸ブチルを加えて、固形分濃度50%の組成物（第二希釈物）を調製した。

この組成物を、自転公転ミキサーを用いて2000rpmで2分間混合して、全固体二次電池用スラリー組成物（固形分濃度50%）を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

20

【0102】

（実施例16）

スラリー組成物の調製時に、固体電解質として、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスに代えて酸化物系無機固体電解質（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、平均一次粒子径： $1.2\mu\text{m}$ ）を使用した以外は、実施例2と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0103】

（実施例17）

スラリー組成物の調製時に、 Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラスに代えて酸化物系無機固体電解質（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、平均一次粒子径： $1.2\mu\text{m}$ ）を使用した以外は、実施例13と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

30

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0104】

（比較例1）

＜バインダー組成物の調製＞

実施例1と同様にして、バインダー組成物を調製した。

＜全固体二次電池用スラリー組成物の調製＞

固体電解質としての Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、平均一次粒子径： $1.0\mu\text{m}$ ）100部と、上記バインダー組成物2部（固形分相当量）と、酪酸ブチルとを、自転公転ミキサーを用いて一括混合し、固形分濃度50%の全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

40

そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0105】

（比較例2）

＜バインダー組成物の調製＞

実施例2と同様にして、バインダー組成物を調製した。

＜全固体二次電池用スラリー組成物の調製＞

固体電解質としての Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、平均一次粒子径： $1.0\mu\text{m}$ ）100部と、上記バインダー組

50

成物 2 部（固形分相当量）と、キシレンとを、自転公転ミキサーを用いて一括混合し、固形分濃度 50% の全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0106】

（比較例 3）

＜バインダー組成物の調製＞

実施例 1 と同様にして、バインダー組成物を調製した。

＜全固体二次電池用スラリー組成物の調製＞

固体電解質としての酸化物系無機固体電解質（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、平均一次粒子径：1.2 μm ）100 部と、上記バインダー組成物 2 部（固形分相当量）と、酪酸ブチルとを、自転公転ミキサーを用いて一括混合し、固形分濃度 50% の全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0107】

（比較例 4）

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を 40 部、 n -ブチルアクリレートの量を 50 部、スチレンの量を 10 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0108】

（比較例 5）

バインダー組成物の調製時に、アクリロニトリルの量を 0 部、 n -ブチルアクリレートの量を 90 部、スチレンの量を 10 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0109】

（比較例 6）

バインダー組成物およびスラリー組成物の調製時に、酪酸ブチルに代えて N -メチル-2-ピロリドンを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池用スラリー組成物を調製した。

そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0110】

なお、以下に示す表 1 および 2 中、

「硫化物」は、硫化物ガラスを示し、

「酸化物」は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を示し、

「AN」は、アクリロニトリル単位を示し、

「BA」は、 n -ブチルアクリレート単位を示し、

「EA」は、エチルアクリレート単位を示し、

「ST」は、スチレン単位を示し、

「H-BD」は、1, 3-ブタジエン水素化物単位を示し、

「CPME」は、シクロペンチルメチルエーテルを示し、

「DIK」は、ジイソブチルケトンを示し、

「NMP」は、 N -メチル-2-ピロリドンを示し、

「一括」は、一括混合を示す。

【0111】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
固体 電解質	種類	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物
	分散度 [μm]	4	5	5	16	5	5	8	16	12	5	5
	平均一次粒子径 [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合体	分散度/平均一次粒子径 [—]	4.0	5.0	5.0	16.0	5.0	5.0	8.0	16.0	12.0	5.0	5.0
	シアン化ビニル 単量体単位	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN
	割合 [質量%]	10	10	10	10	10	10	28	3	5	10	15
	種類	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA
	(メタ) アクリル酸 エステル単量体単位	75	75	75	75	75	75	62	80	90	50	40
	割合 [質量%]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	EA	—
溶媒	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SP値 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—
	その他の 繰り返し単位	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	H-BD
	割合 [質量%]	15	15	15	15	15	15	10	17	5	15	45
調製方法	SP値 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	8.1	8.5	8.9	7.3	6.5	8.4	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
	種類	酪酸 ブチル	キシレン	トルエン	ヘキサン	デカン	CPME	酪酸 ブチル	酪酸 ブチル	酪酸 ブチル	酪酸 ブチル	酪酸 ブチル
	混合処理の回数 [回]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
流動性 保存安定性 イオン伝導性	混合処理の回数 [回]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	種類	A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A
	割合 [質量%]	A	A	A	B	B	A	B	A	B	A	A
イオン伝導性	種類	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A
	割合 [質量%]	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A
	混合処理の回数 [回]	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A

【0 1 1 2】

【表 2】

	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
固体 電解質	種類	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物
	分散度 [μm]	5	5	29	8	80	76	60	40	44	36
	平均一次粒子径 [μm]	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0
	分散度／平均一次粒子径 [—]	5.0	5.0	29.0	6.7	80.0	76.0	50.0	40.0	44.0	36.0
重合体	種類	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	—	AN
	シアニ化ビニル 単量体単位	15	25	10	15	10	10	10	40	—	10
	割合 [質量%]	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA
	(メタ) アクリル酸 エステル単量体単位	40	40	75	40	75	75	75	50	90	75
溶媒	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	割合 [質量%]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	その他の 繰り返し単位	H—BD	H—BD	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST
	SP値 [$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]	45	35	15	15	15	15	15	10	10	15
調製方法	種類	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン
	混合処理の回数 [回]	3	3	2	3	3	一括	一括	3	3	3
	連続処理の回数 [回]	3	3	1	3	3	一括	一括	3	3	3
	流動性	A	A	B	A	D	D	D	C	C	C
保存安定性	種類	A	A	B	A	D	D	D	C	C	C
	割合 [質量%]	A	A	B	A	D	D	D	C	C	C
イオン伝導性	種類	A	A	B	A	D	D	C	C	C	C
	割合 [質量%]	A	A	B	A	D	D	C	C	C	C

【0113】

表 1～2 より、実施例 1～17 の全固体二次電池用スラリー組成物は、流動性および保存安定性に優れており、且つ、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成可能であることが分かる。

一方、表 2 より、分散度／平均一次粒子径が所定の範囲外である比較例 1～6 の全固体二次電池用スラリー組成物は、流動性および保存安定性に劣っており、且つ、イオン伝導性に優れた固体電解質含有層を形成できないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0114】

10

20

30

40

50

本発明によれば、流動性および保存安定性に優れており、且つ、イオン伝導性に優れる固体電解質含有層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物およびその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、イオン伝導性に優れる固体電解質含有層およびイオン伝導性に優れる固体電解質含有層を備える全固体二次電池を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開2008-110899 (JP, A)
特開平03-020906 (JP, A)
国際公開第2017/033600 (WO, A1)
国際公開第2011/105574 (WO, A1)
特開2014-041723 (JP, A)
特開2018-008843 (JP, A)
国際公開第2012/026583 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 4/00- 4/62
H01B 1/06