

(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5月23日(23.05.2019)



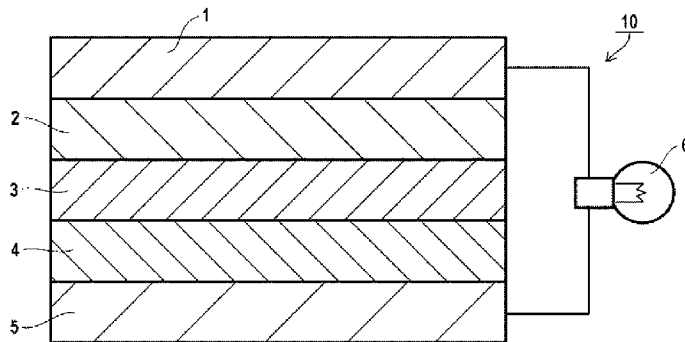
(10) 国際公開番号

WO 2019/097903 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01B 1/20 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/037617
- (22) 国際出願日: 2018年10月9日(09.10.2018)
- (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 2017-221843 2017年11月17日(17.11.2017) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 牧野 雅臣 (MAKINO Masaomi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三村 智則 (MIMURA Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕 (MOCHIZUKI Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID-ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, PRODUCTION METHOD FOR SOLID-ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, AND PRODUCTION METHOD FOR 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: Provided are: a solid electrolyte composition that makes it possible to form a layer that has more uniform thickness and that also has excellent ion conductivity; a solid-electrolyte-containing sheet, an all-solid-state secondary battery electrode sheet, and an all-solid-state secondary battery that use the solid electrolyte composition; and production methods for the solid-electrolyte-containing sheet, the all-solid-state secondary battery electrode sheet, and the all-solid-state secondary battery. A solid electrolyte composition that includes an inorganic solid electrolyte (A) that can conduct ions of a metal that belongs to group one or group two on the periodic table, a binder (B), and a dispersion medium (C). The binder (B) includes: a first binder (B1) that settles when centrifuged in the dispersion medium (C) for one hour at 25 ° C and a centrifugal force of 610,000 G; and a second binder (B2) that does not settle. The first binder (B1) content X and the second binder (B2) content Y satisfy $0.01 \leq Y/(X+Y) < 0.10$. A solid-electrolyte-containing sheet, an all-solid-state secondary battery electrode sheet, and an all-solid-state secondary battery that use the solid electrolyte composition. Production methods for the solid-electrolyte-containing sheet, the all-solid-state secondary battery electrode sheet, and the all-solid-state secondary battery.



WO 2019/097903 A1

柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6 F Kanagawa (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))

(57) 要約: 厚さがより均一でイオン伝導性にも優れる層形成を可能とする固体電解質組成物、これを用いた固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びにこれらの製造方法を提供する。周期律表第一族若しくは第二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) とバインダー (B) と分散媒 (C) とを含み、上記バインダー (B) は、分散媒 (C) 中で温度25℃、遠心力61000Gで1時間の遠心分離処理に付した場合に沈降する第1バインダー (B1) と、沈降しない第2バインダー (B2) とを含み、第1バインダー (B1) の含有量Xと第2バインダー (B2) の含有量Yが下記式を満たす固体電解質組成物、この固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、これらの製造方法。 $0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$

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、両極間で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、安全性と信頼性の更なる向上が求められている。

このような状況下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は負極、電解質及び正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池において課題とされる安全性と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。更に、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積層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、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] このような全固体二次電池の実用化に向けて、固体電解質層、正極側又は負極側の電極活物質層等の形成材料の検討が盛んに進められている。

例えば特許文献1には、固体電解質層及び電極活物質層を形成するための各スラリー中に、粒子構造を有するポリマーと水溶性ポリマーとを含有する複合粒子バインダーを添加し、このスラリーを用いて全固体二次電池を製造

したことが記載されている。特許文献1記載の技術によれば、全固体二次電池の出力特性と充放電サイクルとを改善できるとされる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/088486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 全固体二次電池の高エネルギー密度化には、固体電解質層、電極活物質層の積層化が必要とされる。この積層化は通常、加圧条件下で行われる。そのため、層を構成する固体粒子間の密着性が十分でないと、割れ等の欠陥が生じやすい。

固体電解質層及び電極活物質層を構成する固体粒子間の結着性の向上のために、各層の形成材料に、樹脂で構成されたバインダーを添加することが検討されている。しかし、バインダーは一般にイオン伝導性を有しない。それゆえ、バインダーを添加すると抵抗が上昇し、所望のイオン伝導性を示す二次電池を得ることが難しくなる。

また、固体電解質層及び電極活物質層の形成材料には、無機固体電解質、活物質等の固体粒子が含まれているため、形成した層の厚さにばらつきが生じやすい。層厚のばらつきは、電池性能のばらつきの原因となる。また、形成する層の面積にも制約が生じ、例えば大型電池への適用に問題が生じるおそれがある。

そこで本発明は、無機固体電解質とバインダーと分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、この組成物を用いて層を形成することにより、厚さがより均一な層形成が可能となり、また、この層が優れたイオン伝導性を示す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、より均一な層厚を実現でき、また優れたイオン伝導性を示す固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート、及び全固体二次

電池、並びにこれらの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた。その結果、全固体二次電池を構成する固体電解質層及び電極活物質層の形成に用いる固体電解質組成物において、バインダーとして粒子状ポリマーに加え、組成物の分散媒中において、超遠心分離処理によっても沈降せずに上澄み中に存在する物性のポリマー（組成物の分散媒に対し溶解性であるか又はこの分散媒中において極小粒径の微粒子状態にあるポリマー）を特定量組み合わせて用いることにより、上記課題が解決できることを見出した。本発明はこれら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。

[0007] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

[1]

周期律表第一族若しくは第二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、バインダー（B）と、分散媒（C）とを含む固体電解質組成物であって、

上記バインダー（B）は、上記分散媒（C）中で温度25℃、遠心力610000Gで1時間の遠心分離処理に付した場合に沈降する第1バインダー（B1）と、上記遠心分離処理に付しても沈降しない第2バインダー（B2）とを含み、

上記第1バインダー（B1）の含有量Xと上記第2バインダー（B2）の含有量Yが、質量基準で下記式を満たす、固体電解質組成物。

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

[2]

上記分散媒（C）が有機溶媒である、[1]記載の固体電解質組成物。

[3]

上記第1バインダー（B1）が粒子状バインダーである、[1]又は[2]記載の固体電解質組成物。

[4]

上記バインダー（B）を構成するポリマーが、ポリアルキレンオキサイド鎖を有する構成成分を含むポリマーを含む、〔1〕～〔4〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔5〕

上記バインダー（B）を構成するポリマーが、ニトリル基を有する構成成分を含むポリマーを含む、〔1〕～〔4〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔6〕

上記分散媒（C）が炭化水素溶媒を含む、〔1〕～〔5〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔7〕

活物質（D）をさらに含有する、〔1〕～〔6〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔8〕

導電助剤（E）をさらに含有する、〔1〕～〔7〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔9〕

上記無機固体電解質（A）が硫化物系無機固体電解質である、〔1〕～〔8〕のいずれか記載の固体電解質組成物。

〔10〕

〔1〕～〔9〕のいずれか記載の固体電解質組成物を用いて形成した固体電解質含有シート。

〔11〕

周期律表第一族若しくは第二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、バインダー（B）と、溶媒（C1）とを含む固体電解質含有シートであって、

上記バインダー（B）は、上記溶媒（C1）中で温度25℃、遠心力610000Gで1時間の遠心分離処理に付した場合に沈降する第1バインダー

(B 1) と、上記遠心分離処理に付しても沈降しない第 2 バインダー (B 2) とを含み、

上記第 1 バインダー (B 1) の含有量 X と上記第 2 バインダー (B 2) の含有量 Y が、質量基準で下記式を満たす、固体電解質含有シート。

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

[12]

[10] 又は [11] 記載の固体電解質含有シートを含む、全固体二次電池用電極シート。

[13]

正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層及び上記負極活物質層の間の固体電解質層とを含む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 1 層が、[10] 又は [11] 記載の固体電解質含有シートで構成された全固体二次電池。

[14]

[1] ~ [9] のいずれか記載の固体電解質組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成する工程を含む、固体電解質含有シートの製造方法。

[15]

上記塗布膜を乾燥する工程を含む、[14] 記載の固体電解質含有シートの製造方法。

[16]

[14] 又は [15] 記載の固体電解質含有シートの製造方法を含む全固体二次電池の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質と、特定組成のバインダーと、分散媒とを含有し、全固体二次電池の層形成材料として用いることにより、厚さがより均一な層形成を可能とし、また、この層は優れたイオン伝導性を示す。

本発明の固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池は、より均一な層厚を実現でき、また、優れたイオン伝導性を示す。

本発明の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よれば、上述した本発明の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

[0009] [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全固体二次電池（コイン電池）を模式的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の説明において、「～」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。

[0011] [固体電解質組成物]

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第一族若しくは第二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と、バインダー（B）と、分散媒（C）とを含む。

バインダー（B）は、分散媒（C）中に含有させた状態で超遠心分離処理したときに沈降するものと、沈降しないもの（上澄みに残留するもの）とを、特定の比で含んでいる。すなわちバインダー（B）は、バインダー（B）を分散媒（C）中に分散又は溶解し、温度25℃、遠心力610000Gで1時間の遠心分離処理（超遠心分離処理）に付した場合に、沈降する物性のバインダー（第1バインダー（B1））と、沈降せずに上澄み中に残留する物性のバインダー（第2バインダー（B2））とを含む。

本発明の固体電解質組成物中、第1バインダー（B1）の含有量Xと、第2バインダー（B2）の含有量Yとの関係が、質量基準で下記式を満たす。

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

本発明の固体電解質組成物は、所望により後述する活物質（D）を含むことができる。また、導電助剤（E）を含んでいてもよい。これらを含む固体電解質組成物は、電極活物質層の形成材料とすることができる。

[0012] 本発明の固体電解質組成物は、本発明で規定する各成分を含んでいれば、各成分との混合状態は特に制限されない。本発明の固体電解質組成物は、少なくとも使用前若しくは使用時に、分散媒中に各成分が略均一に分散された状態にあることが好ましい。

[0013] 本発明の固体電解質組成物は、バインダー（B）が上記構成からなり、この組成物を用いて層を形成することにより、厚さがより均一な層の形成が可能となる。また、この層はイオン伝導性にも優れる。

[0014] 本発明の固体電解質組成物を構成し、又は構成し得る各成分について説明する。

[0015] <無機固体電解質（A）>

本発明において、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、又は、ポリマー中でカチオン及びアニオンが解離若しくは遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第一族若しくは第二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制限されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0016] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン伝導性を有する。無機固体電解質は、この種の製品に適用

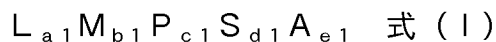
される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は、(i) 硫化物系無機固体電解質と、(ii) 酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられ、高いイオン伝導度と粒子間界面接合の容易さの点で、硫化物系無機固体電解質が好ましい。

本発明の全固体二次電池が全固体リチウムイオン二次電池である場合、無機固体電解質はリチウムイオンのイオン伝導度を有することが好ましい。

[0017] (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、周期律表第一族若しくは第二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。

[0018] 硫化物系無機固体電解質としては、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硫化物系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2.5~10が好ましく、3.0~8.5がより好ましい。e1は0~5が好ましく、0~3がより好ましい。

[0019] 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。

[0020] 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 (Li_2S)、硫化リン (例えば五硫化二磷 (P_2S_5))、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl) 及び上記Mで表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。

[0021] Li-P-S系ガラス及びLi-P-S系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 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して混合することにより、リチウムイオン伝導度が高い硫化物系無機固体電解質を得ることができる。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。上限は特にはないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0022] 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。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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。これらの非晶質化法によれば、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。

[0023] (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、周期律表第一族若しくは第二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。

[0024] 具体的な化合物例としては、例えば $Li_{x_a}La_{y_a}TiO_3$ ($0.3 \leq x_a \leq 0.7$, $0.3 \leq y_a \leq 0.7$) (LLT)、 $Li_{x_b}La_{y_b}Zr_{z_b}M^{b_b}O_{n_b}$ (M^{b_b} はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり、 $5 \leq x_b \leq 10$, $1 \leq y_b \leq 4$, $1 \leq z_b \leq 4$, $0 \leq m_b \leq 2$, $5 \leq n_b \leq 20$)、 $Li_{x_c}B_{y_c}M^{c_c}O_{n_c}$ (M^{c_c} はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq x_c \leq 5$, $0 \leq y_c \leq 1$, $0 \leq z_c \leq 1$, $0 \leq n_c \leq 6$)、 $Li_{x_d}(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ ($1 \leq x_d \leq 3$, $0 \leq y_d \leq 1$, $0 \leq z_d \leq 2$, $0 \leq a_d \leq 1$, $1 \leq m_d \leq 7$, $3 \leq n_d \leq 13$)、 $Li_{(3-2x_e)}M^{e_e}O_{x_e}D^{e_e}$ ($0 \leq x_e \leq 0.1$, 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。)、 $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$, $0 < y_f \leq 3$, $1 \leq z_f \leq 10$)、 $Li_{x_g}S_{y_g}O_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$, $0 < y_g \leq 2$, $1 \leq z_g \leq 10$)、 $Li_3BO_3-Li_2SO_4$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ ($w < 1$)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有するLiT

$\text{Li}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_3$
 $_{-y_h}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$)、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、LiPOD¹ (D¹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、LiA¹ON (A¹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。

[0025] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、無機固体電解質の粒径は特に制限されない。イオン伝導度、更には加工性及び界面形成性の点では、無機固体電解質の粒径は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、無機固体電解質の粒径は、 $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以下がさらにより好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

無機固体電解質粒子の粒径は平均粒径を意味し、以下の通り決定することができる。

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（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、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。

[0026] 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。

無機固体電解質の、固体電解質組成物中の含有量は、特に制限されない。全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減及び低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、組成物中の固形成分100質量部中、無機固体電解質が5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることが特に好ましい。また同様の観点から、組成物中の固形成分100質量部中、無機固体電解質が99.9質量部以下であることが好ましく、99.5質量部以下であることがより好ましく、99質量部以下であることが特に好ましい。

本発明において、固形分（固形成分）とは、固体電解質組成物を、1 mm Hgの気圧下、窒素雰囲気下120℃で6時間乾燥処理したときに、揮発又は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。

[0027] <バインダー（B）>

本発明の固体電解質組成物は、バインダー（B）を含有する。組成物に含まれるバインダー（B）は、各種の高分子（ポリマー）で構成することができる。バインダー（B）は、粒子状のものを含んでもよいし、非粒子状のものを含んでもよい。本発明の固体電解質組成物は後述のように、特定条件下における超遠心分離処理において、沈降成分となる物性のものと、上澄み成分となる物性のものを特定比で含む。

[0028] まず、バインダー（B）を構成し得る高分子について説明する。バインダー（B）は、例えば、以下に述べる有機樹脂で構成することができる。

[0029] （含フッ素樹脂）

含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニルジフルオリド（PVdF）、ポリビニルジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（PVdF-HFP）が挙げられる。

[0030] （炭化水素系熱可塑性樹脂）

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム（SBR）、水素添加スチレンブタジエンゴム（HSBR）、ブチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレンが挙げられる。

[0031] （（メタ）アクリル樹脂）

（メタ）アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルアミドモノマー、及びこれらモノマーの2種以上の共重合体が挙げられる。

また、その他のビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、（メタ）アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本願明細書において、コポリマーは、統計コポリマー及び周期コポリマーのいずれでもよく、ランダムコポリマーが好ましい。

[0032] （その他の樹脂）

その他の樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース誘導体樹脂等が挙げられる。

[0033] 上記の中でも、含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂及びセルロース誘導体樹脂が好ましく、無機固体電解質との親和性が良好であり、また、樹脂自体の柔軟性が良好で、固体粒子とのより強固な結着性を示し得る点で、（メタ）アクリル樹脂又はポリウレタン樹脂が特に好ましい。

上記各種の樹脂は、市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

なお、上記で説明した有機樹脂は一例であり、本発明におけるバインダー（B）はこれらの形態に限定されるものではない。

[0034] 本発明において、高分子の重量平均分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。その測定値は下記条件により測定した値とする。ただし、高分子の種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いることができる。

（条件）

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

[0035] 本発明の固体電解質組成物中に含まれるバインダー（B）は、固体電解質組成物を構成する後述の分散媒中に分散させた状態で（一部が溶解してもよい）、温度25℃、遠心力610000Gで1時間の遠心分離処理（以下、単に「超遠心分離処理」と称す。）に付した場合に、沈降する物性のバインダー（第1バインダー（B1））と、沈降せずに上澄み中に残留する物性のバインダー（第2バインダー（B2））とを、後述する特定比で含む。この超遠心分離処理に当たり、分散媒中のバインダーの含有量は、0.1～10質量%とする。この含有量の範囲内であれば、バインダーの含有量を変動させても、沈降成分であったものが上澄みに存在したり、上澄み成分であったものが沈降成分となるような現象は、事実上生じない。また、超遠心分離処理に基づくバインダーの物性の決定に当たっては、分散媒中にはバインダーのみを分散又は溶解させた状態で行うものとする。

[0036] 本発明の固体電解質組成物中、第1バインダー（B1）の含有量Xと、第

2 バインダー（B 2）の含有量 Y との関係は、質量基準で下記式を満たす。

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

つまり、固体電解質組成物に含まれるバインダー（B）を構成する高分子中、超遠心分離処理では沈降せずに上澄みに存在する物性の高分子の割合は、1 質量%以上 10 質量%未満である。換言すれば、バインダー（B）を構成する高分子中、超遠心分離処理によっても、分散媒中に溶解し、及び／又は、極小粒径の樹脂微粒子として分散媒中に存在する物性の高分子の割合は、1 質量%以上 10 質量%未満である。

他方、第 1 バインダー（B 1）は、分散媒中において、通常は樹脂微粒子として存在する。

本発明の固体電解質組成物中において、第 1 バインダー（B 1）と第 2 バインダー（B 2）は、独立して存在していてもよいし、互いに相互作用（吸着等）した状態で存在していてもよい。

第 1 バインダー（B 1）の含有量 X と、第 2 バインダー（B 2）の含有量 Y との関係は、質量基準で下記式を満たすことが好ましく、

$$0.015 \leq Y / (X + Y) \leq 0.09$$

下記式を満たすことがより好ましく、

$$0.02 \leq Y / (X + Y) \leq 0.08$$

下記式を満たすことがさらに好ましい。

$$0.025 \leq Y / (X + Y) \leq 0.075$$

[0037] 固体電解質組成物において、バインダーが分散媒中に溶解した状態にあると、これを用いて形成した層において、固体粒子表面の略全体をバインダーが覆ってしまう。この状態は固体粒子間の結着性を高めることはできるが、通常は界面抵抗が上昇し、イオン伝導性は低下する。そこで、例えば特開 2015-088486 号公報に記載のように、分散媒中に溶解しない樹脂を用いてバインダーを粒子状に存在させ、形成した層中において、固体粒子間の結着性を高めながら、界面抵抗の上昇も抑制する技術が報告されている。

これに対し、本発明の固体電解質組成物では、分散媒に難溶性で超遠心分

離処理により沈降成分となる第1バインダー（B1）に加え、分散媒中に溶解し又は極小サイズの粒子状として存在し、超遠心分離処理により上澄み成分となる第2バインダー（B2）を特定量含有させる。つまり、単に微粒子ポリマーをバインダーとして用いる技術とは発想を異にする。これにより、この組成物を用いて形成した層は界面抵抗の上昇が効果的に抑えられ、イオン伝導度に優れたものとなる。また、このようなバインダー組成を採用することにより、この固体電解質組成物を用いて形成した層は、層全体の厚さがより均一化されたものとなる。この理由は定かではないが、第1バインダー（B1）が固体粒子表面を被覆せずに部分的に覆うことにより、イオン伝導性の低下を生じることなく固体粒子間の結着性を高めることができること、また、第2バインダー（B2）が固体粒子の分散剤のようにも働き、スラリー中の固体粒子の凝集を抑制することなどが複合的に作用していると考えられる。

[0038]（第1バインダー（B1））

第1バインダー（B1）は超遠心分離処理によって上記の挙動を示す。本発明の固体電解質組成物中において、第1バインダー（B1）は通常は粒子状である。第1バインダー（B1）の粒径は10～10000nmが好ましく、50～1000nmがより好ましく、100～500nmがさらに好ましい。バインダー粒子の粒径は一次粒子の平均粒径を意味する。バインダー粒子の平均粒径の測定は無機固体電解質の粒径と同様にして決定することができる。バインダー粒子の粒径が上記装置の測定限界以下の場合は、必要によりバインダー樹脂粒子を乾固した後に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により粒径を測定する。

[0039] 第1バインダー（B1）を構成する高分子の数平均分子量は、固体粒子間の結着性向上の観点から、10000～1000000であることが好ましく、30000～500000であることがより好ましい。第1バインダー（B1）は、上記範囲の重量平均分子量を有する高分子の架橋物からなる態様も好ましい。

[0040] (第2バインダー (B2))

第2バインダー (B2) は超遠心分離処理によって上記の挙動を示す。第2バインダー (B2) は、組成物を構成する分散媒に溶解性であるか、あるいは組成物を構成する分散媒中において極小粒径の粒子状として存在する高分子である。また、第2バインダー (B2) は第1バインダー (B1) と相互作用 (吸着等) した状態で存在してもよい。

第2バインダー (B2) を構成する高分子の数平均分子量は、固体粒子への吸着率向上の観点から1000~100000が好ましく、3000~50000がより好ましい。

[0041] バインダー (B) を構成するポリマーは、高極性化による固体粒子に対する吸着量の向上の観点から、ポリアルキレンオキサイド鎖を有する構成成分を含むポリマーを含むことが好ましい。

また、バインダー (B) は、凝集力向上によるラテックス粒子の塗布溶剤に対する膨潤の抑制の観点から、バインダー (B) を構成するポリマーが、ニトリル基 (シアノ基) を有する構成成分を含むポリマーを含むことも好ましい。

[0042] 本発明の固体電解質組成物中、第1バインダー (B1) と第2バインダー (B2) の含有量の合計は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減及び低減された界面抵抗の維持を考慮すると、固形成分100質量部中、0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましく、1質量部以上が更に好ましい。また、電池性能の観点から、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、5質量部以下が更に好ましい。

また、本発明の固体電解質組成物において、バインダー (B) の含有量に対する、固体粒子 (無機固体電解質と活物質の合計) の含有量の質量比 [(無機固体電解質の質量 + 活物質の質量) / バインダー樹脂粒子の質量] は、1000~1の範囲が好ましく、500~2がより好ましく、100~10がさらに好ましい。

[0043] 本発明の固体電解質組成物に含まれるバインダー (B) は、構成成分の種

類と構成成分比率が同一のポリマー１種で構成されていてもよいが、その場合には分子量分布が広いものを用いるなどして、超遠心分離処理により沈降成分と上澄み成分とにポリマーが分離する形態とする。バインダー（Ｂ）は通常は、互いに構成成分の異なる（構成成分の構成比率が異なることを含む）２種以上のポリマーを含む。バインダー（Ｂ）は、互いに構成成分の異なる２～１０種のポリマーを含むことが好ましく、互いに構成成分の異なる２～５種のポリマーを含むことがより好ましく、互いに構成成分の異なる２～４種のポリマーを含むことがさらに好ましい。

[0044] <活物質（Ｄ）>

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第一族若しくは第二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を含有してもよい。活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。活物質を含む固体電解質組成物は、全固体二次電池の電極活物質層の形成に好適に用いることができる。

[0045] 活物質の形状は、特に制限されないが、粒子状が好ましい。また、活物質の粒径は、上記粒径比を満足する限り、特に制限されない。活物質の粒径は、分散性向上、固体粒子間の接触面積向上、界面反応性低減の点で、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、活物質の粒径は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。活物質の粒径は平均粒径を意味し、無機固体電解質の粒径と同様にして決定することができる。活物質の粒径が粒径測定装置の測定限界以下の場合には、必要により活物質を乾固した後に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により粒径を測定する。

[0046] 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（正極活物質又は負極活物質）を含有する固体電

解質組成物を、電極用組成物（正極用組成物又は負極用組成物）ということがある。

[0047] （正極活物質）

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。M^bの混合量としては、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。

[0048] （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、LiCoO₂（コバルト酸リチウム [LCO]）、LiNi₂O₂（ニッケル酸リチウム）、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA]）、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]）及びLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂（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、LiM

n_2O_4 (LMO)、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$ 及び $Li_2NiMn_3O_8$ が挙げられる。

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 $LiFePO_4$ 及び $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 $LiFeP_2O_7$ 等のピロリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類並びに $Li_3V_2(PO_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 Li_2FePO_4F 等のフッ化リン酸鉄塩、 Li_2MnPO_4F 等のフッ化リン酸マンガン塩及び Li_2CoPO_4F 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 及び Li_2CoSiO_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。

[0049] 正極活物質を所望の粒子径にするには、通常の粉砕機又は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。

[0050] 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) は特に制限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。

[0051] 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制限されず、固形分100質量部中、10~95質量部が好ましく、30~90質量部がより好ましく、50~85質量部がさらに好ましく、55~80質量部が特に好ましい。

[0052] (負極活物質)

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複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵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／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0053] 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）系の樹脂若しくは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。更に、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並びに平板状の黒鉛等を挙げることもできる。

[0054] 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、更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ト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。

[0055] 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、並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、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $Sb_2O_8Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_8Si_2O_3$ 、 Bi_2O_4 、 $SnSiO_3$ 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 及び $SnSiS_3$ が挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 であってもよい。

[0056] 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 $Li_4Ti_5O_{12}$ （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。

[0057] 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。

[0058] 負極活物質を所定の粒子径にするには、通常粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル及び巡回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。

[0059] 焼成法により得られた化合物の化学式は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法により測定でき、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0060] 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) は特に制限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。

[0061] 負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に制限されず、固形分100質量部中、10~80質量部が好ましく、20~80質量部がより好ましい。

[0062] ー 活物質の表面被覆 ー

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。

更に、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。

[0063] <導電助剤 (E)>

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有してもよい。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、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、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よい。

本発明において、負極活物質と導電助剤とを併用する場合、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際にLiの挿入と放出が起きず、負極活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に負極活物質層中において負極活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく負極活物質に分類する。電池を充放電した際に負極活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、負極活物質との組み合わせにより決定される。

導電助剤は、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

中でも、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、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類が好ましい。

[0064] 導電助剤の粒径は特に制限されず、導電パスの形成、固体電解質組成物の分散性の点からは、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、上限としては、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

導電助剤の粒径は平均粒径を意味し、無機固体電解質の粒径と同様の方法で行う。粒径が上記装置の測定限界以下の場合、必要により導電助剤を乾固した後にTEM観察により粒径を決定する。

[0065] 導電助剤の固体電解質組成物中の含有量は、固形分100質量部に対して、 $0.1\sim 5$ 質量部が好ましく、 $0.5\sim 3$ 質量部がより好ましい。

[0066] <分散媒 (C) >

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質、活物質、導電助剤、バインダー粒子等を分散させる媒体である分散媒を含有する。

分散媒は、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、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物、アミン化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、ニトリル化合物、エステル化合物等が挙げられる。

[0067] アルコール化合物としては、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。

[0068] エーテル化合物としては、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。

[0069] アミド化合物としては、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クトリアミドなどが挙げられる。

[0070] アミン化合物としては、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。

ケトン化合物としては、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、イソブチルプロピルケトン、*sec*-ブチルプロピルケトン、ペンチルプロピルケトン、ブチルプロピルケトンなどが挙げられる。

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

脂肪族化合物としては、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、デカリン、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油などが挙げられる。

ニトリル化合物としては、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。

エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ペンタン酸ブチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

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。

[0071] 本発明の固体電解質組成物に用いる分散媒は、なかでも炭化水素化合物を含むことが好ましい。炭化水素化合物は上述の芳香族化合物と脂肪族化合物のうち、炭化水素で構成された化合物である。分散媒中に占める炭化水素化合物の割合は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上がさらにより好ましく、90質量%以上が特に好ましい。分散媒は炭化水素化合物からなることも好ましい。

固体電解質組成物に含有される分散媒は、1種であっても、2種以上であってもよい。分散媒が2種以上の化合物（溶媒）で構成される場合、これら

は互いに相分離せずに相溶することが好ましい。

[0072] 分散媒を構成する化合物の炭素数は特に制限されず、2～30が好ましく、4～20がより好ましく、6～15が更に好ましく、7～12が特に好ましい。

[0073] 分散媒を構成する化合物は、 $CLogP$ 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以下であることが実際的である。

本発明において、 $CLogP$ 値とは、1-オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $LogP$ を計算によって求めた値である。 $CLogP$ 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。

[0074] このような分散媒を上記したものの中から挙げると、トルエン ($CLogP=2.5$)、ヘキサン ($CLogP=3.9$)、ヘプタン ($CLogP=4.4$)、オクタン ($CLogP=4.9$)、シクロヘキサン ($CLogP=3.4$)、シクロオクタン ($CLogP=4.5$)、デカリン ($CLogP=4.8$)、ジブチルケトン ($CLogP=3.0$)、ジブチルエーテル ($CLogP=3.0$)、酪酸ブチル ($CLogP=2.8$)、トリブチルアミン ($CLogP=4.8$) などがある。

[0075] 分散媒の固体電解質組成物中の含有量は、特に制限されず、20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましく、40～60質量%が特に好ましい。

[0076] <分散剤>

本発明の固体電解質組成物は分散剤を含有することも好ましい。分散剤を添加することで導電助剤、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／又は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においても、その凝集を更に抑制し、より均一な活物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／又は静電反発を意図した化合物が好適に使用される。

[0077] <他の添加剤>

本発明の固体電解質組成物は、上記各成分以外の他の成分として、所望により、リチウム塩、イオン液体、増粘剤、架橋剤（ラジカル重合、縮合重合又は開環重合により架橋反応するもの等）、重合開始剤（酸又はラジカルを熱又は光によって発生させるものなど）、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含有することができる。

[0078] [固体電解質組成物の製造方法]

本発明の固体電解質組成物は、第1バインダー（B1）と第2バインダー（B2）と無機固体電解質と、所望により活物質、導電助剤、添加剤等を、分散媒（C）の存在下で混合する（分散媒に分散させる）ことにより、調製することができる。本発明の固体電解質組成物において、第2バインダー（B2）は分散媒中に溶解させてもよい。本発明の固体電解質組成物は、好ましくはスラリーとして調製される。

固体電解質組成物のスラリーは、各種の混合機（分散機）を用いて上記各成分を混合することにより、調製することができる。混合機としては、特に制限されないが、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、薄膜旋回型高速ミキサー、高速回転型攪拌機及びディスクミルが挙げられる。混合（分散）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1～24時間混合することが好ましい。分散機は2つの分散機を2回以上の工程にわたって用いてもよい。

[0079] 本発明において、上記各成分の混合順は、特に制限されず、一度に混合してもよく、順次混合してもよい。

導電助剤、バインダーは、粒子状のまま混合されてもよいが、分散媒に予め分散させた分散液（バインダーの一部は分散媒に溶解していてもよい。）として混合されることが好ましい。これにより、導電助剤の二次凝集を防ぎ

、粒径をコントロールすることができる。

[0080] 本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池に好ましく用いられる固体電解質含有シート、及び、全固体二次電池の固体電解質層又は電極活物質層を形成する材料として好ましく用いられる。

[0081] [固体電解質含有シート]

本発明の固体電解質含有シートは、シート状成形体であって、無機固体電解質（A）と、バインダー（B）と、溶媒（C1）と、必要により活物質（D）、導電助剤（E）、各種添加剤等を含有する。無機固体電解質（A）、バインダー（B）、活物質（D）、導電助剤（E）、添加剤等は、本発明の固体電解質組成物において説明したものと同義である。

また溶媒（C1）は、本発明の固体電解質組成物における分散媒（C）と同義である。すなわち、本発明の固体電解質含有シートにおいて、バインダー（B）は、固体電解質含有シートを構成する溶媒（C1）中に分散させた状態で（一部が溶解してもよい）、温度25℃、遠心力610000Gで1時間の遠心分離処理（以下、単に「超遠心分離処理」とも称す。）に付した場合に、沈降する物性のバインダー（第1バインダー（B1））と、沈降せずに上澄み中に残留する物性のバインダー（第2バインダー（B2））とを、後述する特定比で含む。この超遠心分離処理に当たり、溶媒（C1）中のバインダーの含有量は、0.1～10質量%とする。

[0082] 本発明の固体電解質含有シート中、第1バインダー（B1）の含有量Xと、第2バインダー（B2）の含有量Yとの関係は、質量基準で下記式を満たし、

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

下記式を満たすことが好ましく、

$$0.015 \leq Y / (X + Y) \leq 0.09$$

下記式を満たすことがより好ましく、

$$0.02 \leq Y / (X + Y) \leq 0.08$$

下記式を満たすことがさらに好ましい。

$$0.025 \leq Y / (X + Y) \leq 0.075$$

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を用いて形成されることが好ましい。この場合、固体電解質含有シートを構成する溶媒（C1）は、固体電解質組成物を構成する分散媒（C）が、固体電解質含有シートの形成において揮発せずに残留した残留溶媒である。

本発明の固体電解質含有シートにおいて、固形分を構成する各成分の含有比の好ましい範囲は、本発明の固体電解質組成物における固形分を構成する各成分の好ましい含有比と同じである。また、本発明の固体電解質含有シート中、溶媒（C1）の含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

[0083] 本発明の固体電解質含有シートは、層厚の均一性を所望のレベルへと高めることができ、また固体粒子間の界面抵抗も十分に抑えたものとすることができる。そのため、本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池の固体電解質層又は電極活物質層として適用することにより、得られる全固体二次電池を、性能のばらつきが少なく、また、イオン伝導度にも優れた特性とすることができる。

[0084] 本発明の固体電解質含有シートは、好ましくは加圧成形される。

本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池の固体電解質層又は電極活物質層として好適に用いることができる。

本発明の固体電解質含有シートは、基材、剥離シート等の他の部材を有していてもよい。また、本発明の固体電解質含有シートが活物質を含む場合、この固体電解質含有シートは金属箔上に形成された形態とすることができる。この場合、この固体電解質含有シートを用いて形成した全固体二次電池において、金属箔を集電体として機能させる形態とすることができる。すなわち、金属箔と、その上に形成された固体電解質含有シートとにより、全固体二次電池用電極シートを構成することができる。

さらに、上記の全固体二次電池用電極シートは、活物質を含む固体電解質含有シート上に、活物質を含まない本発明の固体電解質含有シートを有して

もよい。このように、金属箔、活物質を含む固体電解質含有シート、及び活物質を含まない固体電解質含有シートにより構成された3層構造の積層体を、全固体二次電池用電極シートとして用いることもできる。

さらに、上記の全固体二次電池用電極シートは、上記の3層構造の積層体の、活物質を含まない固体電解質含有シート上に、活物質を含む固体電解質含有シート形成した形態とすることもできる。この場合、活物質を含まない固体電解質含有シートを挟んで形成された2つの固体電解質含有シートは、一方が正極活物質を含み、他方が負極活物質を含む形態とする。

なお、この3層又は4層構造の全固体二次電池用電極シートにおいて、活物質を含む固体電解質含有シート、及び活物質を含まない固体電解質含有シートの少なくとも一層を、本発明の固体電解質含有シートとは異なる構成とすることもできる。

また、全固体二次電池用電極シートは、例えば、基材（集電体を除く。）
、保護層（剥離シート）、集電体、コート層等の他の層を備えていてもよい。

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する各層の層厚と同じである。

[0085] [固体電解質含有シートの製造方法]

本発明の固体電解質含有シートの製造方法は、特に制限されない。例えば、本発明の固体電解質組成物を基材若しくは集電体上（他の層を介していてもよい。）に製膜（塗布乾燥）して、基材若しくは集電体上に活物質層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、基材若しくは集電体と塗布乾燥層とを有する固体電解質含有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媒を揮発させた組成からなる層）をいう。ただし、分散媒のすべてを除去するのではなく、塗布乾燥層には残留溶媒が含まれている。

本発明の固体電解質含有シートの製造方法において、塗布、乾燥等の各工程については、下記全固体二次電池の製造方法において説明する。

[0086] 本発明の固体電解質含有シートの製造方法においては、上記のようにして得られた塗布乾燥層を加圧することもできる。加圧条件等については、後述する、全固体二次電池の製造方法において説明する。

また、本発明の固体電解質含有シートの製造方法においては、所望により、基材、保護層（特に剥離シート）等を剥離する工程を含んでもよい。

[0087] [全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、この正極活物質層に、固体電解質層を挟んで対向する負極活物質層とを有する。正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層の少なくとも1層は、本発明の固体電解質含有シートで構成される。すなわち、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のうち1層が本発明の固体電解質含有シートで構成されている形態、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のうち2層が本発明の固体電解質含有シートで構成されている形態、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のうち3層が本発明の固体電解質含有シートで構成されている形態のいずれの形態も、本発明の全固体二次電池に包含される。

[0088] 負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の各層厚は特に制限されない。各層の厚さは、一般的な全固体二次電池の寸法を考慮すると、それぞれ、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

[0089] 本発明の全固体二次電池は通常、正極活物質層及び負極活物質層がそれぞれ、固体電解質層と接する面とは反対側の面に集電体を備えている。

[0090] (筐体)

本発明の全固体二次電池は、用途によっては、上記構造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更に適当な筐体

に封入して用いることが好ましい。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、ステンレス鋼等を構成材料とする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。

[0091] 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。

[0092] 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、負極に蓄積されたリチウムイオン（ 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、活物質層の成形材料、特に負極活物質層の成形材料として、好ましく用いることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、負極活物質層及び正極活物質層として好適である。

本明細書において、正極活物質層と負極活物質層をあわせて活物質層と称することがある。

[0093] 図1に示す層構成を有する全固体二次電池を、例えば2032型コインケースに入れる場合、この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。

[0094] (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4、固体電解質層3及び負極活物質層2の少なくとも一層が本発明の固体電解質組成物で形成され、又は本発明の固体電解質含有シートで構成されている。

正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2が含有する各成分は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0095] 全固体二次電池10においては、負極活物質層をリチウム金属層とすることができる。リチウム金属層としては、リチウム金属の粉末を堆積又は成形してなる層、リチウム箔及びリチウム蒸着膜等が挙げられる。リチウム金属層の厚さは、上記負極活物質層の上記厚さにかかわらず、例えば、1~500 μm とすることができる。

[0096] 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したもの(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したものが好ましく、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。

[0097] 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、特に制限されないが、1~500 μm 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。

[0098] 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又は配設してもよい。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。

[0099] [全固体二次電池の製造方法]

全固体二次電池は、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層の少なくとも一層を本発明の固体電解質組成物で形成し、又は本発明の固体電解質含有シートで構成すること以外は、常法により製造できる。本発明の全固体二次電池の製造の一例について、以下に説明する。

[0100] 本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）上に塗布し、塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥する工程を含む。すなわち、上述した本発明の固体電解質含有シートの製造方法を介して製造することができる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、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乾燥することにより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層形成用組成物を塗布して乾燥することにより、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、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乾燥することにより、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。なお、上記の乾燥は、各層ごとに行う必要はなく、組成物を重層塗布した後に乾燥してもよい。全固体二次電池は必要によりこれを筐体に封入して所望の形態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。

[0101] 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。更に、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、固体電解質層形成用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含有シートを作製する。更に、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。

[0102] 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含有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、全固体二次電池用正極シートと貼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貼り合わせることもできる。

[0103] <各層の形成（成膜）>

全固体二次電池の層形成における固体電解質組成物の塗布方法は、特に制限されず、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。

この場合、固体電解質組成物等は、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。乾燥温度は特に制限されず、好ましくは30℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。また、乾燥温度は300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒を十分に揮発させ、固体状態（塗布乾燥層）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。

[0104] 全固体二次電池の作製において形成される各層は、層形成後に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、特に制限されず、上記成分、例えば無機固体電解質が粒子形状を損なう圧力であってもよい。上述のように、固体粒子の上記接触状態及び結着状態は、本発明の固体電解質組成物を成膜することにより実現でき、その後に圧力が作用しても大きく損なわれることはない。例えば、加圧力として、50～150 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、特に制限されず、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。

[0105] 加圧中の雰囲気としては、特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点-20℃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）などで加圧することができる。

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。また、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。

[0106] <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することが好ましい。初期化は、特に制限されず、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。

[0107] [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。

実施例

[0108] 実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの形態に限定して解釈されるものではない。

[0109] [硫化物系無機固体電解質Li-P-S系ガラスの合成]

硫化物系無機固体電解質として、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. HamGa, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873 (いずれも非特許文献)を参照し、Li-P-S系ガラスを合成した。

[0110] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ）2.42g及び五硫化ニリン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化ニリンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度 25°C で、回転数510rpm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（Li-P-Sガラス、Li-P-Sと表記することがある。）6.20gを得た。

[0111] [バインダー溶液の調製]

<バインダーE-1溶液の調製>

300mL3つ口フラスコにトルエン53.7gを入れ、攪拌しながら 80°C に昇温した（溶液A）。別途、100mLメスシリンダーにM-90G（商品名、新中村化学社製、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、分子量400）15.2g、アクリロニトリル2.0g、メタクリル酸2-エチルヘキシル29.7g、3-メルカプトイソ酪酸0.47g、V-601（商品名、和光純薬社製）0.47gを加えて攪拌し、均一に溶解させた

(溶液B)。溶液Aに溶液Bを80℃で2時間かけて滴下し、その後さらに80℃で2時間、95℃で2時間攪拌後、室温まで冷却した。この重合溶液をメタノールに流し入れて重合物を析出させ、溶媒を除く作業を2回繰り返した。その後、析出物にヘプタン52gを加えてヘプタン溶液を調製した。このヘプタン溶液をバインダーE-1溶液とした。バインダーE-1溶液の固形分濃度は48wt%であり、重量平均分子量(Mw)は11000、重量平均分子量(Mn)は6000であった。

[0112] <バインダーE-2溶液の調製>

メタクリル酸2-エチルヘキシル29.7gに代えて、メタクリル酸ブチル4.3gおよびメタクリル酸2-エチルヘキシル23.8gを使用した以外は、バインダーE-1溶液の調製と同様にして、バインダーE-2溶液を得た。固形分濃度は47wt%であり、Mwは9000、Mnは4000であった。

[0113] <バインダーE-3溶液の調製>

M-90G(商品名、新中村化学社製、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、分子量400)に代えて、メタクリル酸ブチルを使用した以外はバインダーE-1溶液の調製と同様にして、バインダーE-3溶液を得た。固形分濃度は48wt%であり、Mwは13000、Mnは7000であった。

[0114] <バインダーE-4溶液の調製>

アクリロニトリルに代えて、アクリル酸エチルを用いたこと以外は、バインダーE-1の調製と同様にして、バインダーE-4溶液を得た。固形分濃度は46wt%であり、Mwは14000、Mnは9000であった。

[0115] [バインダー混合液の調製]

<バインダーB-1混合液の調製>

200mL3つ口フラスコにバインダーE-1溶液を12.5gとヘプタン17.5gを入れ、攪拌しながら80℃に昇温した(溶液A)。別途、50mLメスシリンダーにアクリル酸2-メトキシエチルを10.0g、アロ

ニックスM-5300（商品名、東亜合成社製）を1.67g、V-601（商品名、和光純薬社製）0.53gを加えて攪拌し、均一に溶解させた（溶液B）。溶液Aに溶液Bを80℃で2時間かけて滴下し、その後さらに80℃で2時間、90℃で2時間攪拌して重合した後、室温まで冷却した。こうして、バインダーの一部がヘプタン中に分散してなる分散液を得た。この分散液をバインダーB-1混合液とした。バインダーB-1混合液の分散質を構成する粒子状バインダーの体積平均粒子径は220nmであった。

このバインダーB-1混合液中には、種々の性状又は特性のポリマーが種々の状態で混在して存在する。例えば、バインダーB-1混合液において、バインダーE-1は分散媒（ヘプタン）中に溶解して存在したり、バインダーB-1混合液の調製における重合反応物の3次元構造の内部又は表面に吸着等して存在したりしている。また、バインダーB-1混合液において、バインダーB-1混合液の調製における重合反応物は多くが粒子状（分散状態）で存在する。しかし、低分子量の重合反応物などは、分散媒中に溶解して存在したり、極小粒径の微粒子として分散媒中に存在しているものもある。

すなわち、バインダーB-1混合液中に存在するポリマーは、溶解していたり、種々のサイズの粒子状で存在していたり、溶解性であっても粒子内部又は表面に吸着していたりする。また、バインダーB-1混合液中に存在するポリマーは分子量分布も広い。

このことは、後述のバインダーB-2～B-5混合液についても同様である。

[0116] <バインダーB-2混合液の調製>

バインダーE-1溶液に代えてバインダーE-2溶液を用いたこと以外は、上記バインダーB-1混合液の調製と同様にして、バインダーB-2混合液を得た。バインダーB-2混合液の分散質を構成する粒子状バインダーの体積平均粒子径は190nmであった。

[0117] <バインダーB-3混合液の調製>

M-5300に代えてアクリル酸2-エチルヘキシルを用いたこと以外は

、上記バインダーB-1混合液の調製と同様にして、バインダーB-3混合液を得た。バインダーB-3混合液は、黄色に濁りを呈する高粘性の液であった。

[0118] <バインダーB-4混合液の調製>

バインダーE-1溶液に代えてバインダーE-3溶液を用いたこと以外は、上記バインダーB-1混合液の調製と同様にして、バインダーB-4混合液を得た。バインダーB-4混合液の分散質を構成する粒子状バインダーの体積平均粒子径は200nmであった。

[0119] <バインダーB-5分散液の調製>

バインダーE-1溶液に代えてバインダーE-4溶液を用いたこと以外は、上記バインダーB-1混合液の調製と同様にして、バインダーB-5混合液を得た。バインダーB-5混合液の分散質を構成する粒子状バインダーの体積平均粒子径は190nmであった。

[0120] [バインダー混合液の超遠心分離処理]

上記で調製したバインダーB-1～B-5混合液をヘプタンで希釈し、重合体を総量で0.8質量%含有する希釈混合液を得た。この希釈混合液16g（重合体を0.128g含有する）をポリプロピレン製チューブ（日立工機社製）内に入れ、チューブシーラー（日立工機社製）で密封した。次いで、このチューブを小型超遠心機（商品名：himac CS-150FNX、日立工機製）のローターにセットし、100000rpm、25℃の条件で1時間、超遠心分離処理に付した。この超遠心分離処理の遠心力は610000Gとなる（この遠心力は、チューブの底にかかる遠心力である）。この処理により沈降したバインダーと、沈降せずに上澄み中に残留したバインダーとを分離した。

[0121] [バインダー（B）含有液の調製]

<バインダーS-1含有液の調製>

バインダーB-1混合液を上記 [バインダー混合液の超遠心分離処理] に付して得た、沈降したバインダーa1（第1バインダー（B1））と、上澄

み中に残留したバインダー a 2（第2バインダー（B 2））と、ヘプタンとを混合し、バインダー S - 1 含有液とした。具体的には、バインダー a 1 の量が 0. 1 2 6 4 6 g、バインダー a 2 の量が 0. 0 0 1 5 3 6 g、ヘプタンの量が 1. 1 5 2 g となるように 3 成分をバイアル管に入れ、ミックスローターを用いて 3 0 分間攪拌することにより、バインダー S - 1 含有液を調製した。バインダー S - 1 含有液において、第 1 バインダー（B 1）は、粒径 1 0 0 ~ 1 3 0 n m 程度の粒子状となった。

[0122] <バインダー S - 2 含有液の調製>

バイアル管に入れたバインダー a 1 の量を 0. 1 2 4 1 6 g、バインダー a 2 の量を 0. 0 0 3 8 4 g としたこと以外は、バインダー S - 1 含有液の調製と同様にして、バインダー S - 2 含有液を調製した。

[0123] <バインダー S - 3 含有液の調製>

バイアル管に入れたバインダー a 1 の量を 0. 1 1 9 0 4 g、バインダー a 2 の量を 0. 0 0 8 9 6 g を用いたこと以外は、バインダー S - 1 含有液の調製と同様にして、バインダー S - 3 含有液を調製した。

[0124] <バインダー S - 4 含有液の調製>

バイアル管に入れたバインダー a 1 の量を 0. 1 1 6 4 8 g、バインダー a 2 の量を 0. 0 1 1 5 2 g を用いたこと以外は、バインダー S - 1 含有液の調製と同様にして、バインダー S - 4 含有液を調製した。

[0125] <バインダー S - 5 含有液の調製>

バインダー B - 2 混合液を上記 [バインダーの超遠心分離処理] に付して得た、沈降したバインダー b 1（第 1 バインダー（B 1））と、上澄み中に残留したバインダー b 2（第 2 バインダー（B 2））と、ヘプタンとを混合し、バインダー S - 5 含有液とした。具体的には、バインダー b 1 の量が 0. 1 1 9 0 4 g、バインダー b 2 の量が 0. 0 0 8 9 6 g、ヘプタンの量が 1. 1 5 2 g となるように 3 成分をバイアル管に入れ、ミックスローターを用いて 3 0 分間攪拌することにより、バインダー S - 5 含有液を調製した。バインダー S - 5 含有液において、第 1 バインダー（B 1）は、粒径 1 5 0

～190nm程度の粒子状となった。

[0126] <バインダーS-6含有液の調製>

バインダーB-3混合液を上記「バインダーの超遠心分離処理」に付して得た、沈降したバインダーc1（第1バインダー（B1））と、上澄み中に残留したバインダーc2（第2バインダー（B2））と、ヘプタンとを混合し、バインダーS-6含有液とした。具体的には、バインダーc1の量が0.11904g、バインダーc2の量が0.00896g、ヘプタンの量が1.152gとなるように3成分をバイアル管に入れ、ミックスローターを用いて30分間攪拌することにより、バインダーS-6含有液を調製した。バインダーS-6含有液において、第1バインダー（B1）は、粒径160～210nm程度の粒子状となった。

[0127] <バインダーS-7含有液の調製>

バインダーB-4混合液を上記「バインダーの超遠心分離処理」に付して得た、沈降したバインダーd1（第1バインダー（B1））と、上澄み中に残留したバインダーd2（第2バインダー（B2））と、ヘプタンとを混合し、バインダーS-7含有液とした。具体的には、バインダーd1の量が0.11904g、バインダーd2の量が0.00896g、ヘプタンの量が1.152gとなるように3成分をバイアル管に入れ、ミックスローターを用いて30分間攪拌することにより、バインダーS-7含有液を調製した。バインダーS-7含有液において、第1バインダー（B1）は、粒径120～150nm程度の粒子状となった。

[0128] <バインダーS-8含有液の調製>

バインダーB-5混合液を上記「バインダーの超遠心分離処理」に付して得た、沈降したバインダーe1（第1バインダー（B1））と、上澄み中に残留したバインダーe2（第2バインダー（B2））と、ヘプタンとを混合し、バインダーS-8含有液とした。具体的には、バインダーe1の量が0.11904g、バインダーe2の量が0.00896g、ヘプタンの量が1.152gとなるように3成分をバイアル管に入れ、ミックスローターを

用いて30分間攪拌することにより、バインダーS-8含有液を調製した。バインダーS-8含有液において、第1バインダー(B1)は、粒径140~200nm程度の粒子状となった。

[0129] <バインダーT-1含有液の調製>

バイアル管に入れたバインダーa1の量を0.12710g、バインダーa2の量を0.000896gとしたこと以外は、バインダーS-1含有液の調製と同様にして、バインダーT-1含有液を調製した。

[0130] <バインダーT-2含有液の調製>

バイアル管に入れたバインダーa1の量を0.11264g、バインダーa2の量を0.01536gとしたこと以外は、バインダーS-1含有液の調製と同様にして、バインダーT-2含有液を調製した。

[0131] <バインダーT-3含有液の調製>

上記で調製したバインダーB-1混合液をヘプタンで希釈し、重合体を総量で0.8質量%含有する希釈混合液を得た。この希釈混合液16g(重合体を0.128g含有する)をポリプロピレン製チューブ(日立工機社製)に入れ、チューブシーラー(日立工機社製)で密封した。次いで、このチューブを小型超遠心機(商品名:himac CS-150FNX、日立工機製)のローターにセットし、50000rpm、25℃の条件で1時間、超遠心分離処理に付した。この超遠心分離処理の遠心力は305000Gとなる(この遠心力は、チューブの底にかかる遠心力である)。この処理により沈降したバインダーa1-2と、沈降せずに上澄み中に残留したバインダーa2-2とを分離した。

バインダーa1に代えてバインダーa1-2を用い、バイアル管に入れたバインダーa1-2の量を0.11904gとし、またバインダーa2に代えてバインダーa2-2を用い、バインダーa2-2の量を0.00896gとしたこと以外は、バインダーS-1含有液の調製と同様にして、バインダーT-3含有液を調製した。

[0132] 上記で調製したバインダー(B)含有液のバインダー組成を下表にまとめ

て示す。

[0133] [表1]

表 1

バインダー(B)含有液 種類	第1バインダー(B1)		第2バインダー(B2)		Y/(X+Y)
	種類	量	種類	量	
S-1	a1	0.12646g	a2	0.001536g	0.012
S-2	a1	0.12416g	a2	0.00384g	0.030
S-3	a1	0.11904g	a2	0.00896g	0.070
S-4	a1	0.11648g	a2	0.01152g	0.090
S-5	b1	0.11904g	b2	0.00896g	0.070
S-6	c1	0.11904g	c2	0.00896g	0.070
S-7	d1	0.11904g	d2	0.00896g	0.070
S-8	e1	0.11904g	e2	0.00896g	0.070
T-1	a1	0.12710g	a2	0.000896g	0.007
T-2	a1	0.11264g	a2	0.01536g	0.12
T-3	a1-2	0.11904g	a2-2	0.00896g	0.070

[0134] [調製例1] 固体電解質組成物の調製

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、下表に示す無機固体電解質と、上記で調製したバインダー（B）含有液と、分散媒としてのヘプタンとを投入した後に、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、室温下、回転数300rpmで2時間混合して固体電解質組成物を調製した。

また、固体電解質組成物が導電助剤を含有する場合は、上記無機固体電解質と、上記で調製したバインダー（B）含有液と、導電助剤と、分散媒としてのヘプタンとを合わせてボールミルP-7により混合し、固体電解質組成物を調製した。

なお、固体電解質組成物が活物質を含有する場合は、活物質を投入してさらに室温下、回転数150rpmで5分間混合し、固体電解質組成物を調製した。

[0135] [調製例2] 固体電解質含有シートの調製

上記で調製した各固体電解質組成物を、集電体である厚み20 μ mのステンレス鋼（SUS）箔上にバーコーダーにより塗工した。SUS箔を下面としてホットプレート上に設置し、80 $^{\circ}$ Cで1時間加熱して分散媒を揮発させ

て除去し（この除去によっても、分散媒の一部は残留溶媒として残留する）、さらに300MPaで加圧プレスして、固体電解質含有シートを作製した。

[0136] [試験例1] 層厚均一性の評価

上記調製例2で得た各固体電解質含有シートを3cm×5cmの長方形に切り出した。切り出したシートを、長軸方向には端から順に0.5cm、1.5cm、2.5cm、3.5cm、4.5cmの各距離で区切り、短軸方向には端から順に0.5cm、1.5cm、2.5cmの各距離で区切り、長軸方向と短軸方向の各区切りの交点におけるシートの厚さを測定した。測定には、定圧厚さ測定器（テフロック社製、PG-02J）を用いた。得られた15点の厚さのうち、最大値と最小値の差を求め、求めた値を下記評価基準に当てはめ、層厚均一性を評価した。

[0137] <層厚均一性の評価基準>

- A：最大層厚と最小層厚の差が5μm未満
- B：最大層厚と最小層厚の差が5μm以上、10μm未満
- C：最大層厚と最小層厚の差が10μm以上、15μm未満
- D：最大層厚と最小層厚の差が15μm以上、20μm未満
- E：最大層厚と最小層厚の差が20μm以上、25μm未満
- F：最大層厚と最小層厚の差が25μm以上、30μm未満
- G：最大層厚と最小層厚の差が30μm以上

結果を下表に示す。

[0138] [試験例2] イオン伝導度

上記調製例2で得た各固体電解質含有シートを直径14.5mmの円板状に2枚切り出した。切り出した2枚のシートの固体電解質層（活物質を含む場合には電極層）を貼り合わせてイオン伝導度測定用シートとし、スペーサーとワッシャー（図2に示していない。）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、8ニュートン（N）の力で締め付けられた、図2に示す構成のイ

オン伝導度測定用試験体を作製した。

上記で得たイオン伝導度測定用試験体を用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、30℃の恒温槽中、1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名、SOLARTRON社製）を用いて、電圧振幅5mV、周波数1MHz～1Hzまで交流インピーダンス測定した。これにより、貼り合わせた固体電解質含有シート（イオン伝導度測定用シート）の膜厚方向の抵抗を求め、下記式（1）により計算して、イオン伝導度を求めた。得られたイオン伝導度を下記評価基準に当てはめ、評価した。

$$\text{イオン伝導度 } \sigma \text{ (mS/cm)} = 1000 \times \text{試料膜厚 (cm)} / (\text{抵抗 } (\Omega) \times \text{試料面積 (cm}^2)) \dots \text{式 (1)}$$

式（1）において、試料膜厚は固体電解質層又は電極層の厚さを意味する。

[0139] <イオン伝導度評価基準>

$$A : 0.60 \leq \sigma$$

$$B : 0.50 \leq \sigma < 0.60$$

$$C : 0.40 \leq \sigma < 0.50$$

$$D : 0.30 \leq \sigma < 0.40$$

$$E : 0.20 \leq \sigma < 0.30$$

$$F : \sigma < 0.20$$

結果を下表に示す。

なお、下表に示す組成は、調製例1で得た固体電解質組成物の組成（質量基準）である。

[0140]

[表2]

表2

No.	無機固体電解質 (A)		含有液 (B)		分散媒 (C)		活物質 (D)		導電助剤 (E)		試験膜厚 (μm)	層厚均一性評価結果	付与濃度評価結果	備考
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量				
11	Li-P-S	29	S-1	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	78	B	A	本発明
12	Li-P-S	29	S-2	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	81	A	A	本発明
13	Li-P-S	29	S-3	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	78	A	A	本発明
14	Li-P-S	29	S-4	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	83	B	B	本発明
15	Li-P-S	29	S-5	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	84	B	A	本発明
16	Li-P-S	29	S-6	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	81	C	B	本発明
17	Li-P-S	29	S-7	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	75	B	B	本発明
18	Li-P-S	29	S-8	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	85	C	C	本発明
19	LLT	29	S-4	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	89	B	C	本発明
20	Li-P-S	7	S-1	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	71	B	B	本発明
21	Li-P-S	7	S-2	5	▽▽▽	46	NMC	40	V6CF	3	87	A	A	本発明
22	Li-P-S	7	S-3	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	77	A	A	本発明
23	Li-P-S	7	S-4	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	85	B	A	本発明
24	Li-P-S	7	S-5	5	▽▽▽	46	NCA	40	-	0	72	A	C	本発明
25	Li-P-S	7	S-6	5	▽▽▽	46	NCA	40	-	0	85	B	A	本発明
26	LLT	7	S-7	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	88	B	C	本発明
27	LLT	7	S-8	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	81	C	B	本発明
c11	Li-P-S	29	T-1	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	83	E	E	比較例
c12	Li-P-S	29	T-2	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	74	E	G	比較例
c13	Li-P-S	7	T-1	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	73	E	F	比較例
c14	Li-P-S	7	T-2	5	▽▽▽	46	NMC	40	AB	3	74	E	F	比較例
c15	Li-P-S	7	T-3	7	▽▽▽	63	-	0	-	0	74	E	F	比較例

f 量1 : 質量部

[0141] <表の注>

(A) : 無機固体電解質

LLT : $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ (平均粒径3.25 μm 豊島製作所製

)

Li-P-S : 上記で合成したLi-P-S系ガラス

(D) : 活物質

NMC : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム)

NCA : $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム)

(E) : 導電助剤

AB : アセチレンブラック

VGCF : 商品名、昭和電工社製カーボンナノファイバー

[0142] 上記表2に示されるように、固体電解質組成物に含まれるバインダー(B)の成分組成が本発明の規定を満たさない場合には、この組成物を用いて形成した固体電解質含有シートは、いずれも層厚のばらつきが大きかった。また、これらの固体電解質含有シートはイオン伝導度に劣る結果となった(No. c11~c15)。

ここで、バインダーT-3含有液は、バインダーB-1混合液を超遠心で分離する際の超遠心条件が本発明の規定と異なる。この超遠心によってバインダーB-1混合液を処理した際に生じる沈降成分の量は、本発明で規定する超遠心分離条件でバインダー混合液B-1を処理した場合の沈降成分の量と、見た目には変わらず、上澄み成分の透明感も変わらなかった。しかし、上記表2に示すように評価結果は劣っていた。つまり、本発明の効果を奏するためには、本発明で規定する特定の超遠心分離処理によりバインダーを2つの物性のものに分けて、各バインダーの配合量を特定比とすることが重要であることがわかる。

これに対し、固体電解質組成物に含まれるバインダー(B)の成分組成が本発明の規定を満たす場合には、この組成物を用いて形成した固体電解質含有シートは、いずれも層厚のばらつきが小さく、また、イオン伝導度にも優れていた(No. 11~27)。

符号の説明

- [0143] 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 1 0 全固体二次電池
- 1 1 2 0 3 2 型コインケース
- 1 2 全固体二次電池用電極シート
- 1 3 全固体二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 周期律表第一族若しくは第二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、バインダー（B）と、分散媒（C）とを含む固体電解質組成物であって、
- 前記バインダー（B）は、前記分散媒（C）中で温度25℃、遠心力61000Gで1時間の遠心分離処理に付した場合に沈降する第1バインダー（B1）と、前記遠心分離処理に付しても沈降しない第2バインダー（B2）とを含み、
- 前記第1バインダー（B1）の含有量Xと前記第2バインダー（B2）の含有量Yが、質量基準で下記式を満たす、固体電解質組成物。
- $$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$
- [請求項2] 前記分散媒（C）が有機溶媒である、請求項1記載の固体電解質組成物。
- [請求項3] 前記第1バインダー（B1）が粒子状バインダーである、請求項1又は2記載の固体電解質組成物。
- [請求項4] 前記バインダー（B）を構成するポリマーが、ポリアルキレンオキサイド鎖を有する構成成分を含むポリマーを含む、請求項1～3のいずれか1項記載の固体電解質組成物。
- [請求項5] 前記バインダー（B）を構成するポリマーが、ニトリル基を有する構成成分を含むポリマーを含む、請求項1～4のいずれか1項記載の固体電解質組成物。
- [請求項6] 前記分散媒（C）が炭化水素溶媒を含む、請求項1～5のいずれか1項記載の固体電解質組成物。
- [請求項7] 活物質（D）をさらに含有する、請求項1～6のいずれか1項記載の固体電解質組成物。
- [請求項8] 導電助剤（E）をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項記載の固体電解質組成物。
- [請求項9] 前記無機固体電解質（A）が硫化物系無機固体電解質である、請求

項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の固体電解質組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の固体電解質組成物を用いて形成した固体電解質含有シート。

[請求項11] 周期律表第一族若しくは第二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、バインダー (B) と、溶媒 (C 1) とを含む固体電解質含有シートであって、

前記バインダー (B) は、前記溶媒 (C 1) 中で温度 25℃、遠心力 610000G で 1 時間の遠心分離処理に付した場合に沈降する第 1 バインダー (B 1) と、前記遠心分離処理に付しても沈降しない第 2 バインダー (B 2) とを含み、

前記第 1 バインダー (B 1) の含有量 X と前記第 2 バインダー (B 2) の含有量 Y が、質量基準で下記式を満たす、固体電解質含有シート。

$$0.01 \leq Y / (X + Y) < 0.10$$

[請求項12] 請求項 10 又は 11 記載の固体電解質含有シートを含む、全固体二次電池用電極シート。

[請求項13] 正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層及び前記負極活物質層の間の固体電解質層とを含む全固体二次電池であって、

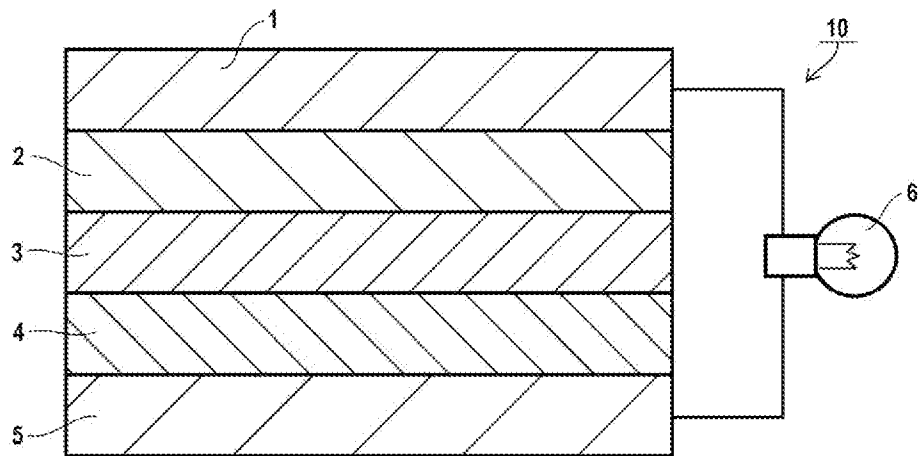
前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記固体電解質層の少なくとも 1 層が、請求項 10 又は 11 記載の固体電解質含有シートで構成された全固体二次電池。

[請求項14] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の固体電解質組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成する工程を含む、固体電解質含有シートの製造方法。

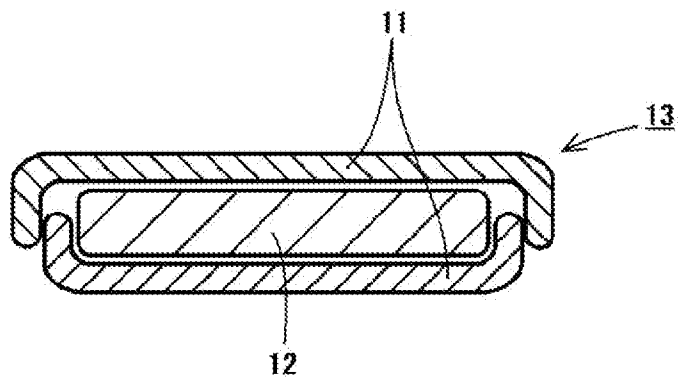
[請求項15] 前記塗布膜を乾燥する工程を含む、請求項 14 記載の固体電解質含有シートの製造方法。

[請求項16] 請求項 14 又は 15 記載の固体電解質含有シートの製造方法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/JP2018/037617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01B1/06(2006.01) i, H01B1/10(2006.01) i, H01B1/20(2006.01) i, H01B5/14(2006.01) i, H01B13/00(2006.01) i, H01M4/13(2010.01) i, H01M4/139(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/0562(2010.01) i, H01M10/0585(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. H01B1/06, H01B1/10, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0585

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	JP 2013-008611 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 10 January 2013, claims, paragraph [0019], examples (Family: none)	1-16
A	WO 2016/152262 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 29 September 2016, claims, paragraphs [0040], [0041], examples 4-8 & US 2018/0062162 A1, claims, paragraphs [0052]-[0054], examples & EP 3276734 A1 & CN 107210482 A & KR 10-2017-0129691 A	1-16
P, A	WO 2017/213156 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 14 December 2017, claims, paragraphs [0044], [0045], examples (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04.12.2018

Date of mailing of the international search report
18.12.2018

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 (IPC))

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/06, H01B1/10, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2013-008611 A (日本ゼオン株式会社) 2013.01.10, 特許請求の範囲、段落 [0019]、実施例 (ファミリーなし)	1-16

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	の日の後に公表された文献
「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 04.12.2018	国際調査報告の発送日 18.12.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松原 宜史 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/152262 A1 (日本ゼオン株式会社) 2016.09.29, 請求の範囲、段落 [0040] - [0041]、 実施例 4 - 8 & US 2018/0062162 A1 , 請求の範囲、段落 [0052] - [0054]、実施例 & EP 3276734 A1 & CN 107210482 A & KR 10-2017-0129691 A	1-16
P, A	WO 2017/213156 A1 (日本ゼオン株式会社) 2017.12.14, 請求の範囲、段落 [0044] - [0045]、 実施例 (ファミリーなし)	1-16