(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
2021年12月30日(30.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/261361 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01B 1/06* (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/JP2021/022959

(22) 国際出願日： 2021年6月16日(16.06.2021)

(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 2020-107996 2020年6月23日(23.06.2020) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者:大島 龍也(**OSHIMA Tatsuya**). 西尾 勇祐(**NISHIO Yusuke**). 西山 誠司(**NISHIYAMA Seiji**). 宮武 和史(**MIYATAKE Kazufumi**). 宮崎 晃暢(**MIYAZAKI Akinobu**).

(74) 代理人:鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

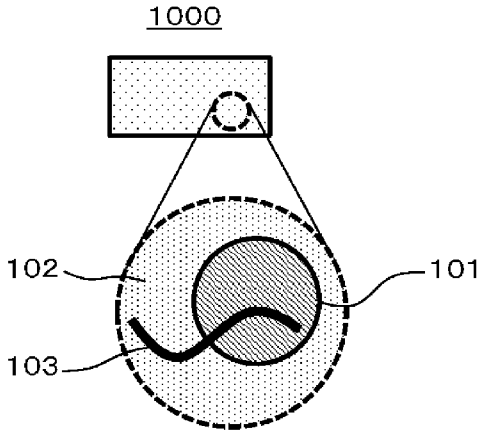
添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2021/261361 A1

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING SOLID ELECTROLYTE SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電解質組成物、固体電解質シートの製造方法、および電池の製造方法



(57) **Abstract:** A solid electrolyte composition 1000 according to the present disclosure contains a solvent 102 and a solid electrolyte 101 dispersed in the solvent 102. The solid electrolyte 101 includes a halide solid electrolyte. The Hansen solubility parameter polarity term δp of the solvent 102 is greater than 0 and less than 5.9.

(57) 要約：本開示の固体電解質組成物１０００は、溶媒１０２と、溶媒１０２に分散した固体電解質１０１と、を含む。固体電解質１０１は、ハロゲン化物固体電解質を含む。溶媒１０２のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０より大きく、５．９より小さい。

明　細　書

発明の名称 ：

固体電解質組成物、固体電解質シートの製造方法、および電池の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質組成物、固体電解質シートの製造方法、および電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１には、硫化物固体電解質と、溶媒とを含む固体電解質組成物が開示されている。溶媒のハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ）の極性項δｐが１．６以上５．６以下である溶媒を含む固体電解質組成物が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１９－１０２４１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来技術においては、高いエネルギー密度の電池の実現に向け、固体電解質シートの表面平滑性を向上させることが望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様における固体電解質組成物は、

溶媒と、

前記溶媒に分散した固体電解質と、

を含み、

前記固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質を含み、

前記溶媒のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０より大きく、５．９より小さい。

発明の効果

[0006] 本開示は、高い表面平滑性を有する固体電解質シートとその固体電解質シートを用いた高いエネルギー密度の電池とを提供しうる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、実施の形態１における固体電解質組成物１０００の模式図である。

[図2]図２は、降伏応力の求め方を示す図である。

[図3]図３は、実施の形態２における固体電解質シート２０１の製造方法を示すフローチャートである。

[図4]図４は、実施の形態２における電極２００１の断面図である。

[図5]図５は、実施の形態２における転写シート２００２の断面図である。

[図6]図６は、実施の形態３における電池３０００の断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] （本開示の基礎となった知見）

従来の二次電池の分野では、有機溶媒に電解質塩を溶解させることによって得られた有機電解液が主に用いられている。有機電解液を用いる二次電池では、液漏れの懸念がある。短絡等が生じた場合の発熱量が大きい点も指摘されている。

[0009] 一方、有機電解液の代わりに無機固体電解質を用いる全固体二次電池が注目されつつある。全固体二次電池は、液漏れを起こさない。無機固体電解質の熱安定性が高いため、短絡等が生じた場合の発熱も抑制されると期待されている。

[0010] 無機固体電解質として、硫黄を主成分として含む硫化物固体電解質と、金属酸化物を主成分として含む酸化物固体電解質とが知られている。しかし、硫化物固体電解質は、水分と反応した場合に毒性を有する硫化水素を発生させることがある。酸化物固体電解質のイオン伝導度は低い。そのため、高いイオン伝導度を有する新たな固体電解質の開発が望まれている。

[0011] 新たな固体電解質として、ハロゲン化物固体電解質が期待されている。ハ

ロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素を含む固体電解質である。ハロゲン化物固体電解質は、例えば、リチウム元素と、金属または半金属元素と、少なくとも１種類のハロゲン元素とを含む。

[0012] ところで、固体電解質を用いた全固体二次電池を実用化するためには、固体電解質を含む流動性を有する固体電解質組成物を調製することが必要である。電極および基材などの表面に固体電解質組成物を塗布して固体電解質シートを形成する。固体電解質シートは、電池の隔膜の役割を果たす。電池のエネルギー密度を向上させるためには、正極と負極との接触を防ぎつつ、隔膜としての固体電解質シートを薄くする必要がある。

[0013] 隔膜に用いられる固体電解質シートを薄くするには、固体電解質シートに十分な表面平滑性が求められる。固体電解質シートの表面粗さが大きい場合、固体電解質シートの厚さのバラつきも大きい。正極と負極との接触を確実に防ぐには、固体電解質シートの全ての位置で一定の厚さが必要である。そのため、厚さのバラつきが大きいことが予測される場合には、安全性の観点から、設計上の厚さを減らすことが難しい。逆に言えば、固体電解質シートが優れた表面平滑性を有し、かつ、厚さのバラつきも小さい場合には、設計上の厚さを減らしても安全性を確保できる。また、固体電解質シートの表面が平滑である場合、電極と固体電解質シートとの密着性が向上することによって、電池の特性が向上することも期待できる。そのため、表面平滑性に優れ、かつ薄い固体電解質シートを形成するための技術が求められている。

[0014] 流動性を有する固体電解質組成物を調製するには、固体電解質と有機溶媒とを混合する必要がある。本発明者らは、様々な有機溶媒にハロゲン化物固体電解質を混合して固体電解質組成物を調製するとともに、それらの固体電解質組成物を用いて固体電解質シートを作製し、その表面平滑性を調べた。その結果、特定の有機溶媒とハロゲン化物固体電解質とを混合すると、固体電解質組成物の流動性が損なわれ、固体電解質シートの表面平滑性が低下することが判明した。例えば、硫化物固体電解質に適した有機溶媒であっても、ハロゲン化物固体電解質には適していない場合がある。以上の着眼点から

、本開示の構成を想到するに至った。

[0015] （本開示に係る一態様の概要）

本開示の第１態様に係る固体電解質組成物は、

溶媒と、

前記溶媒に分散した固体電解質と、

を含み、

前記固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質を含み、

前記溶媒のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０より大きく、５．９より小さい。

[0016] 第１態様に係る固体電解質組成物を用いて固体電解質シートを製造すると、表面平滑性に優れた固体電解質シートが得られる。表面平滑性に優れた固体電解質シートは、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0017] 本開示の第２態様において、例えば、第１態様に係る固体電解質組成物では、前記溶媒のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０．６以上５．７以下であってもよい。

[0018] 第２態様に係る固体電解質組成物を用いて固体電解質シートを製造すると、より表面平滑性に優れた固体電解質シートが得られる。表面平滑性に優れた固体電解質シートは、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0019] 本開示の第３態様において、例えば、第１又は第２態様に係る固体電解質組成物では、前記ハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、およびＸ１を含んでいてもよく、前記Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも１種であり、前記Ｘ１は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。固体電解質がリチウムを有するハロゲン化物固体電解質を含むとき、得られた固体電解質シートを用いてリチウム二次電池を製造することができる。

[0020] 本開示の第４態様において、例えば、第３態様に係る固体電解質組成物では、前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式（１）により表されてもよく、ここで、α、β、およびγは、それぞれ独立して、０より大きい値で

ある。第３態様によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度が向上するので、固体電解質組成物より製造された固体電解質シートのイオン伝導度が向上しうる。

[0021] $Li_{\alpha}M1_{\beta}X1_{\gamma}$ ・・・式（１）

[0022] 本開示の第５態様において、例えば、第３または第４態様に係る固体電解質組成物では、前記Ｍ１は、イットリウムを含んでもよい。第４態様によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度が向上するので、固体電解質組成物より製造された固体電解質シートのイオン伝導度が向上しうる。

[0023] 本開示の第６態様において、例えば、第１から第５態様のいずれか１つに係る固体電解質組成物は、樹脂バインダーをさらに含んでいてもよい。樹脂バインダーは、溶媒への固体電解質の分散性および固体電解質の粒子間の密着性を向上させる。

[0024] 本開示の第７態様において、例えば、第６態様に係る固体電解質組成物では、前記樹脂バインダーは、エラストマーを含んでいてもよい。エラストマーは、柔軟性および弾力性に優れているので、固体電解質シートの樹脂バインダーとして適している。

[0025] 本開示の第８態様において、例えば、第７態様に係る固体電解質組成物では、前記エラストマーは、スチレンに由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。スチレンに由来する繰り返し単位を含むエラストマーは、柔軟性および弾力性により優れているので、固体電解質シートの樹脂バインダーとして特に適している。

[0026] 本開示の第９態様に係る固体電解質シートの製造方法は、

第１から第８態様のいずれか１つに係る固体電解質組成物を電極または基材に塗布して塗布膜を形成することと、

前記塗布膜から前記溶媒を除去することと、

を含む。

[0027] 第９態様によれば、均質かつ均一な厚さを有する固体電解質シートが製造されうる。

[0028] 本開示の第１０態様に係る電池の製造方法は、

正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置された電解質層とを備える電池の製造方法であって、

第９態様に係る方法によって製造された固体電解質シートを準備することと、

前記固体電解質シートが前記電解質層として前記正極と前記負極との間に配置されるように、前記正極および前記負極を組み合わせることと、

を含む。

[0029] 第１０態様によれば、高いエネルギー密度を有する電池が製造されうる。

[0030] 本開示の第１１態様に係る固体電解質シートは、

ハロゲン化物固体電解質と、

前記ハロゲン化物固体電解質に付着した樹脂バインダーと、

を含み、

前記固体電解質シートの厚さが１μｍ以上２０μｍ以下であり、

前記固体電解質シートの主表面の算術平均高さＳａが０．３７μｍ以下である。

[0031] 第１１態様に係る固体電解質シートは、優れた表面平滑性を有している。表面平滑性に優れた固体電解質シートは、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0032] 本開示の第１２態様に係る電池は、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、

を備え、

前記電解質層は、第１１態様に係る固体電解質シートを含む。

[0033] 第１２態様に係る電池は、高いエネルギー密度を有しうる。

[0034] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0035] （実施の形態１）

図１は、実施の形態１における固体電解質組成物１０００を示す模式図である。固体電解質組成物１０００は、固体電解質１０１および溶媒１０２を含む。固体電解質１０１は、溶媒１０２に分散または溶解している。固体電解質１０１は、ハロゲン化物固体電解質を含む。溶媒１０２において、溶媒１０２のハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ）の極性項δｐが０より大きく５．９より小さい。

[0036] 固体電解質組成物１０００を用いて固体電解質シートを製造すると、表面平滑性に優れた固体電解質シートが得られる。表面平滑性に優れた固体電解質シートは、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0037] 固体電解質１０１は、ハロゲン化物固体電解質を含む。ハロゲン化物固体電解質は、例えば、Ｌｉ、Ｍ１、およびＸ１を含む。ここで、Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも１種であり、Ｘ１は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。固体電解質１０１がリチウムを有するハロゲン化物固体電解質を含むとき、得られた固体電解質シートを用いてリチウム二次電池を製造することができる。

[0038] 本発明者らは、固体電解質と溶媒とを含む固体電解質組成物について検討した。その結果、本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質とＨＳＰの極性項δｐが５．９以上の溶媒とが混合された場合、固体電解質組成物の流動性が損なわれ、その結果、固体電解質組成物より製造される固体電解質シートの表面平滑性が低下するという課題が生じることを見出した。この課題は、ハロゲン化物固体電解質と高極性の溶媒との強い相互作用によって生じると考えられる。より詳しく説明すると、ハロゲン化物固体電解質は、Ｍ１－Ｘ１のようなイオン結合性が高い結合部位を有する。ＨＳＰの極性項δｐが５．９以上の溶媒は、電荷の偏りが比較的高い溶媒である。ハロゲン化物固体電解質のイオン結合性が高い結合部位と電荷の偏りが高い溶媒とが強く相互作用することによって、上記の課題が顕在化すると考えられる。

[0039] 本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質とＨＳＰの極性項δｐが０である溶媒とが混合された場合にも、固体電解質組成物の流動性が損なわれ、その結果、固体電解質組成物より製造される固体電解質シートの表面平滑性が低下するという課題が生じることを見出した。この課題は、ハロゲン化物固体電解質の粒子間における強い相互作用によって生じると考えられる。より詳しく説明すると、ハロゲン化物固体電解質は、Ｍ１－Ｘ１のようなイオン結合性が高い結合部位を有する。ＨＳＰの極性項δｐが０である溶媒では、電荷の偏りが比較的弱い溶媒である。ハロゲン化物固体電解質のイオン結合性が高い結合部位による粒子間の強い相互作用を電荷の偏りが弱い溶媒では緩和することができないため、上記の課題が顕在化すると考えられる。

[0040] このような現象は、硫化物固体電解質が有するＰ－Ｓ結合、および、酸化物固体電解質が有するＭ－Ｏ結合のような、共有結合性が高い結合部位では生じ難いと考えられる。すなわち、上記の課題は、ハロゲン化物固体電解質に特有の課題であると考えられる。

[0041] 本発明者らは、上記の知見に基づいて、さらに検討を進めた。その結果、溶媒の極性を制御すること、具体的には、ＨＳＰの極性項δｐが０より大きく５．９より小さい値である溶媒を用いることにより、ハロゲン化物固体電解質を含む固体電解質組成物の流動性が損なわれる現象を抑制できることを見出した。上記のとおり、固体電解質組成物１０００において、溶媒１０２のＨＳＰの極性項δｐは０より大きく５．９より小さい値である。これにより、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートの表面平滑性が向上しうる。

[0042] 溶媒１０２のＨＳＰの極性項δｐは０．６以上５．７以下であってもよい。これにより、固体電解質組成物１０００より固体電解質シートを製造する場合、より表面平滑性に優れた固体電解質シートが得られる。表面平滑性に優れた固体電解質シートは、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

また、極性項δｐは０．６以上５．０以下であってもよい。

[0043] Ｍ－Ｘのようなイオン結合性が高い結合部位を有する限り、上記の課題が顕在化する可能性がある。そのため、本開示の技術の適用範囲は、特定の組成のハロゲン化物固体電解質に限定されない。本開示の技術は、ハロゲン化物固体電解質を含む固体電解質組成物１０００に広く適用されうる。

[0044] 「固体電解質シート」は、自立性を有するシート部材であってもよく、電極または基材によって支持された固体電解質層であってもよい。

[0045] 固体電解質組成物１０００は、流動性を有するスラリーでありうる。固体電解質組成物１０００が流動性を有していると、塗布法などの湿式法によって固体電解質シートを形成することが可能である。

[0046] 固体電解質１０１は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質などのハロゲン化物固体電解質以外の固体電解質を含んでいてもよい。あるいは、固体電解質１０１は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。言い換えれば、固体電解質１０１は、ハロゲン化物固体電解質のみを含んでいてもよい。

[0047] 固体電解質組成物１０００は、樹脂バインダー１０３をさらに含んでいてもよい。樹脂バインダー１０３は、溶媒１０２に分散または溶解している。樹脂バインダー１０３は、得るべき固体電解質シートの柔軟性を向上させうる。柔軟性に優れた固体電解質シートは、電極に密着しやすい。これにより、固体電解質シートと電極との間の抵抗を下げることができる。

[0048] 本開示において、「半金属元素」は、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、ＳｂおよびＴｅである。

[0049] 本開示において、「金属元素」は、水素を除く周期表１族から１２族に含まれる全ての元素、ならびに、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｃ、Ｎ、Ｐ、Ｏ、Ｓ、およびＳｅを除く周期表１３族から１６族に含まれる全ての元素である。

[0050] 本開示において、「半金属元素」および「金属元素」は、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。

[0051] 以下に、実施の形態１に係る固体電解質組成物１０００が詳しく説明される。以下、固体電解質１０１は、「ハロゲン化物固体電解質」と記載される

ことがある。

[0052] 本開示において、「ハロゲン化物固体電解質」とは、ハロゲン元素を含み、かつ、硫黄を含まない固体電解質を意味する。本開示において、硫黄を含まない固体電解質とは、硫黄元素が含まれない組成式で表される固体電解質を意味する。したがって、ごく微量の硫黄成分、例えば硫黄の含有量が０．１質量％以下である固体電解質は、硫黄を含まない固体電解質に分類される。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素以外のアニオンとして、酸素を含んでもよい。

[0053] ［固体電解質組成物］

実施の形態１における固体電解質組成物１０００は、ハロゲン化物固体電解質１０１、溶媒１０２および樹脂バインダー１０３を含む。以下に、ハロゲン化物固体電解質１０１、溶媒１０２、および樹脂バインダー１０３が、詳細に説明される。

[0054] ＜ハロゲン化物固体電解質＞

ハロゲン化物固体電解質１０１は、Ｌｉ、Ｍ１、およびＸ１を含む材料である。元素Ｍ１および元素Ｘ１は、上記したとおりである。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質１０１のイオン伝導度がより向上するので、固体電解質組成物１０００より製造された固体電解質シートのイオン伝導度がより向上しうる。これにより、固体電解質シートは、電池に用いられた場合に、当該電池の出力特性を向上させることができる。また、ハロゲン化物固体電解質１０１は高い熱安定性を有するので、固体電解質組成物１０００より製造された固体電解質シートは、電池に用いられた場合に、当該電池の安全性を向上させることができる。また、ハロゲン化物固体電解質１０１は硫黄を含まないので、固体電解質組成物１０００より製造された固体電解質シートは、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0055] ハロゲン化物固体電解質１０１は、下記の組成式（１）により表される材料であってもよい。組成式（１）において、α、βおよびγは、それぞれ独立して、０より大きい値である。γは、例えば、４または６でありうる。

[0056] $Li_{\alpha}M1_{\beta}X1_{\gamma}$ ・・・式（１）

[0057] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質１０１のイオン伝導度が向上するので、固体電解質組成物１０００より製造された固体電解質シートのイオン伝導度が向上しうる。これにより、固体電解質シートは、電池に用いられた場合に、当該電池の出力特性をより向上させることができる。

[0058] 上記組成式（１）において、元素Ｍ１は、Ｙ（＝イットリウム）を含んでもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質１０１は、金属元素としてＹを含んでもよい。

[0059] Ｙを含むハロゲン化物固体電解質１０１は、例えば、下記の組成式（２）で表されてもよい。

[0060] $Li_aMe_bY_cX_6$ ・・・式（２）

[0061] 組成式（２）において、ａ、ｂ、およびｃは、ａ＋ｍｂ＋３ｃ＝６、および、ｃ＞０を満たしてもよい。元素Ｍｅは、ＬｉおよびＹ以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも１種である。ｍは、元素Ｍｅの価数を表す。なお、元素Ｍｅが複数種の元素を含む場合、ｍｂは、各元素の組成比に当該元素の価数をかけた値の合計となる。例えば、Ｍｅが、元素Ｍｅ１と元素Ｍｅ２とを含む場合であって、元素Ｍｅ１の組成比がb_1で元素Ｍｅ１の価数がm_1、元素Ｍｅ２の組成比がb_2で元素Ｍｅ２の価数がm_2である場合、$mb = m_1b_1 + m_2b_2$となる。組成式（２）において、元素Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0062] 元素Ｍｅは、例えば、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、ＧｄおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。

[0063] ハロゲン化物固体電解質１０１としては、例えば、以下の材料が用いられうる。以下の材料によれば、ハロゲン化物固体電解質１０１のイオン伝導度がより向上するので、実施の形態１における固体電解質組成物１０００より製造された固体電解質シートのイオン伝導性がより向上しうる。これにより

、固体電解質シートは、電池に用いられた場合に、当該電池の出力特性をより向上させることができる。

[0064] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ１）により表される材料であってもよい。

[0065] $Li_{6-3d}Y_dX1_6$ ・・・式（Ａ１）

[0066] 組成式（Ａ１）において、元素Ｘ１は、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。組成式（Ａ１）において、ｄは、０＜ｄ＜２を満たす。

[0067] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ２）により表される材料であってもよい。

[0068] Li_3YX1_6 ・・・式（Ａ２）

[0069] 組成式（Ａ２）において、元素Ｘ１は、Ｃｌ、ＢｒおよびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0070] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ３）により表される材料であってもよい。

[0071] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Cl_6$ ・・・式（Ａ３）

[0072] 組成式（Ａ３）において、δは、０＜δ≦０．１５を満たす。

[0073] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ４）により表される材料であってもよい。

[0074] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Br_6$ ・・・式（Ａ４）

[0075] 組成式（Ａ４）において、δは、０＜δ≦０．２５を満たす。

[0076] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ５）により表される材料であってもよい。

[0077] $Li_{3-3\delta+a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式（Ａ５）

[0078] 組成式（Ａ５）において、元素Ｍｅは、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、およびＺｎからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0079] また、上記組成式（Ａ５）は、

$-1<\delta<2$、

０＜ａ＜３、

０＜（３－３δ＋ａ）、

０＜（１＋δ－ａ）、

０≦ｘ≦６、

０≦ｙ≦６、および

（ｘ＋ｙ）≦６、

を満たす。

[0080] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ６）により表される材料であってもよい。

[0081] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式（Ａ６）

[0082] 組成式（Ａ６）において、元素Ｍｅは、Ａｌ、Ｓｃ、Ｇａ、およびＢｉからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0083] また、上記組成式（Ａ６）は、

－１＜δ＜１、

０＜ａ＜２、

０＜（１＋δ－ａ）、

０≦ｘ≦６、

０≦ｙ≦６、および

（ｘ＋ｙ）≦６、

を満たす。

[0084] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ７）により表される材料であってもよい。

[0085] $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式（Ａ７）

[0086] 組成式（Ａ７）において、元素Ｍｅは、Ｚｒ、ＨｆおよびＴｉからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0087] また、上記組成式（Ａ７）は、

－１＜δ＜１、

０＜ａ＜１．５、

$0<(3-3\delta-a)$、

$0<(1+\delta-a)$、

$0\leqq x\leqq 6$、

$0\leqq y\leqq 6$、および

$(x+y)\leqq 6$、

を満たす。

[0088] ハロゲン化物固体電解質１０１は、以下の組成式（Ａ８）により表される材料であってもよい。

[0089] $Li_{3-3\delta-2a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式（Ａ８）

[0090] 組成式（Ａ８）において、元素Ｍｅは、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0091] また、上記組成式（Ａ８）は、

$-1<\delta<1$、

$0<a<1.2$、

$0<(3-3\delta-2a)$、

$0<(1+\delta-a)$、

$0\leqq x\leqq 6$、

$0\leqq y\leqq 6$、および

$(x+y)\leqq 6$、

を満たす。

[0092] ハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ２、Ｏ（酸素）およびＸ２を含む化合物であってもよい。元素Ｍ２は、例えば、ＮｂおよびＴａからなる群より選択される少なくとも１種を含む。また、Ｘ２は、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0093] Ｌｉ、Ｍ２、Ｘ２およびＯ（酸素）を含む化合物は、例えば、組成式：$Li_xM2O_yX2_{5+x-2y}$により表わされてもよい。ここで、ｘは、０．１＜ｘ＜７．０を満たしてもよい。ｙは、０．４＜ｙ＜１．９を満たしてもよい。

[0094] ハロゲン化物固体電解質１０１として、より具体的には、例えば、Li_3Y

$X3_6$、Li_2MgX3_4、Li_2FeX3_4、Li（Al，Ga，In）$X3_4$、Li_3（Al，Ga，In）$X3_6$、Li_3（Ca，Y，Gd）$X3_6$、Li_3（Ti，Al）$X3_6$、$Li_{2.7}$（Ti，Al）$X3_6$、$LiTaOCl_4$などが用いられうる。ここで、これらの材料において、元素Ｘ３は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である。なお、本開示において、式中の元素を「（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）」のように表すとき、この表記は、括弧内の元素群より選択される少なくとも１種の元素を示す。すなわち、「（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）」は、「Ａｌ、Ｇａ、およびＩｎからなる群より選択される少なくとも１種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0095] また、ハロゲン化物固体電解質１０１の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、ハロゲン化物固体電解質１０１の形状は、粒子状であってもよい。

[0096] ハロゲン化物固体電解質１０１の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質の粒子径（メジアン径）は、１μｍ以上１００μｍ以下であってもよく、１μｍ以上１０μｍ以下であってもよい。ハロゲン化物固体電解質１０１の粒子径が１μｍ以上１００μｍ以下である場合、ハロゲン化物固体電解質１０１が溶媒１０２中に容易に分散しうる。

[0097] ハロゲン化物固体電解質１０１の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質の粒子径は、０．１μｍ以上１μｍ以下であってもよい。ハロゲン化物固体電解質１０１の粒子径が０．１μｍ以上１μｍ以下である場合、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、より高い表面平滑性を有し、より緻密な構造を有しうる。

[0098] メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が５０％となる粒子径をいう。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザ回折散乱法によって求められる。以下の他の材料についても同様である。

[0099] 次に、ハロゲン化物固体電解質１０１の製造方法について説明する。ここでは、上記の組成式（１）で表されるハロゲン化物固体電解質の製造方法について例示する。

[0100] まず、目的の組成に応じて、二元系ハロゲン化物の原料粉を複数種用意する。二元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む２種の元素からなる化合物のことをいう。例えば、Li_3YCl_6を作製する場合には、原料粉ＬｉＣｌと原料粉YCl_3とを３：１のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式（１）における「Ｍ」および「Ｘ」の元素種を決定することができる。また、原料粉の種類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式（１）における「α」、「β」および「γ」の値を調整できる。

[0101] 原料粉を混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。もしくは、原料粉を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。例えば、１００℃から５５０℃の範囲内で、１時間以上の焼成を行ってもよい。これらの方法により、上記の組成式（１）で表されるハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0102] ＜溶媒＞

溶媒１０２は、ＨＳＰの極性項δpが０．６以上５．７以下であってもよい。極性項δpが５．７以下であれば、固体電解質組成物１０００の良好な流動性を実現でき、ひいては固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートの表面平滑性が向上しうる。極性項δpが０．６以上であれば固体電解質１０１の良好な分散性を実現し、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートの表面平滑性がより向上しうる。

[0103] ハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ）とは、溶媒の溶解パラメータを定義する方法の一種である。ＨＳＰは、分散項δd、極性項δpおよび水素結合項δhからなる。極性項δpは、溶媒の誘電率および双極子モーメントと相関があるパラメータであるため、電荷の偏り具合を示す。ＨＳＰのデータベースが構築されており、例えば、Hansen Solubility Parameters in Practice（ＨＳＰｉＰ）のようなソフトウエアに搭載されたデータベースを参照することで溶媒のＨＳＰの値を取得できる。複数の溶媒を含む混合溶媒のＨＳＰは、各溶媒のＨＳＰに各溶媒の体積含有率を乗じた値の和によって求めるこ

とができる。

[0104] 溶媒１０２は、有機溶媒であってもよい。有機溶媒とは、炭素を含む化合物であり、例えば、炭素、水素、窒素、酸素、硫黄、ハロゲンなどの元素を含む化合物である。

[0105] 溶媒１０２は、炭化水素、ハロゲン基を有する化合物、およびエーテル結合を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。

[0106] 炭化水素は、炭素および水素のみからなる化合物である。炭化水素は、脂肪族炭化水素であってもよい。炭化水素は、飽和炭化水素であってもよく、不飽和炭化水素であってもよい。炭化水素は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。炭化水素に含まれる炭素の数は、特に限定されず、７以上であってもよい。炭化水素を使用することによって、固体電解質１０１の分散性に優れた固体電解質組成物１０００を得ることができる。また、溶媒１０２との混合による固体電解質１０１のイオン伝導度の低下を抑制できる。

[0107] 炭化水素は、環構造を有していてもよい。環構造は、脂環式炭化水素であってもよく、芳香族炭化水素であってもよい。環構造は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。炭化水素が環構造を有することによってハロゲン化物固体電解質１０１は、溶媒１０２に容易に分散しうる。固体電解質組成物１０００におけるハロゲン化物固体電解質１０１の分散性を高める観点から、炭化水素は、芳香族炭化水素を含んでもいてもよい。炭化水素は、芳香族炭化水素であってもよい。

[0108] ハロゲン基を有する化合物は、ハロゲン基以外の部分が炭素および水素のみから構成されていてもよい。すなわち、ハロゲン基を有する化合物とは、炭化水素に含まれている水素原子の少なくとも１つをハロゲン基に置換した化合物を意味する。ハロゲン基として、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩが挙げられる。ハロゲン基として、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種が用いられてもよい。ハロゲン基を有する化合物は、高

い極性を有しうる。ハロゲン基を有する化合物を溶媒１０２に使用することによって、ハロゲン化物固体電解質１０１は溶媒１０２に容易に分散しうるため、分散性に優れた固体電解質組成物１０００を得ることができる。その結果、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、優れたイオン伝導度を有し、かつ、より緻密な構造を有しうる。

[0109] ハロゲン基を有する化合物に含まれる炭素の数は、特に限定されず、７以上であってもよい。これにより、ハロゲン基を有する化合物は、揮発しにくいため、固体電解質組成物１０００を安定して製造できる。また、ハロゲン基を有する化合物は、大きな分子量を有しうる。すなわち、ハロゲン基を有する化合物は、高い沸点を有しうる。

[0110] ハロゲン基を有する化合物は、環構造を有していてもよい。環構造は、脂環式炭化水素であってもよく、芳香族炭化水素であってもよい。環構造は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。ハロゲン基を有する化合物が環構造を有することによってハロゲン化物固体電解質１０１は、溶媒１０２に容易に分散しうる。固体電解質組成物１０００におけるハロゲン化物固体電解質１０１の分散性を高める観点から、ハロゲン基を有する化合物は、芳香族炭化水素を含んでもいてもよい。ハロゲン基を有する化合物は、芳香族炭化水素であってもよい。

[0111] ハロゲン基を有する化合物は、官能基として、ハロゲン基のみを有していてもよい。この場合、ハロゲン基を有する化合物に含まれるハロゲンの数は、特に限定されない。ハロゲン基として、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種が用いられてもよい。このような化合物を溶媒１０２に使用することによって、ハロゲン化物固体電解質１０１は溶媒１０２に容易に分散しうるため、分散性に優れた固体電解質組成物１０００を得ることができる。その結果、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、優れたイオン伝導度を有し、かつ、より緻密な構造を有しうる。このような化合物を溶媒１０２に使用することによって、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、ピンホール、凸

凹等の少ない緻密な構造を容易に有しうる。

[0112] ハロゲン基を有する化合物は、ハロゲン化炭化水素であってもよい。ハロゲン化炭化水素は、炭化水素に含まれている全ての水素がハロゲン基に置換された化合物を意味する。ハロゲン化炭化水素を溶媒１０２に使用することによって、ハロゲン化物固体電解質１０１は溶媒１０２に容易に分散しうるため、分散性に優れた固体電解質組成物１０００を得ることができる。その結果、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、優れたイオン伝導度を有し、かつ、より緻密な構造を有しうる。このような化合物を溶媒１０２に使用することによって、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、例えば、ピンホール、凸凹等の少ない緻密な構造を容易に有しうる。

[0113] エーテル結合を有する化合物は、エーテル結合以外の部分が炭素および水素のみから構成されていてもよい。すなわち、エーテル結合を有する化合物とは、炭化水素に含まれているＣ－Ｃ結合の少なくとも１つをＣ－Ｏ－Ｃ結合に置換した化合物を意味する。エーテル結合を有する化合物は、高い極性を有しうる。エーテル結合を有する化合物を溶媒１０２に使用することによって、ハロゲン化物固体電解質１０１は溶媒１０２に容易に分散しうる。そのため、分散性に優れた固体電解質組成物１０００を得ることができる。その結果、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートは、優れたイオン伝導度を有し、かつ、より緻密な構造を有しうる。

[0114] エーテル結合を有する化合物は、環構造を有していてもよい。環構造は、脂環式炭化水素であってもよく、芳香族炭化水素であってもよい。環構造は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。エーテル結合を有する化合物が環構造を有することによってハロゲン化物固体電解質１０１は、溶媒１０２に容易に分散しうる。固体電解質組成物におけるハロゲン化物固体電解質１０１の分散性を高める観点から、エーテル結合を有する化合物は、芳香族炭化水素を含んでもいてもよい。エーテル結合を有する化合物は、芳香族炭化水素であってもよい。

[0115] 溶媒１０２としては、エチルベンゼン（δｐ＝０．６）、メシチレン（δｐ＝０．６）、プソイドクメン（δｐ＝１．０）、ｏ－キシレン（δｐ＝１．０）、ｐ－キシレン（１．０）、クメン（δｐ＝１．２）、トルエン（δｐ＝１．４）、テトラリン（δｐ＝２．０）、ｍ－キシレン（δｐ＝２．６）、ジブチルエーテル（δｐ＝３．４）、１，２，４－トリクロロベンゼン（δｐ＝４．２）、クロロベンゼン（δｐ＝４．３）、２，４－ジクロロトルエン（δｐ＝４．３）、アニソール（δｐ＝４．４）、ｏ－クロロトルエン（δｐ＝４．９）、ｍ－ジクロロベンゼン（δｐ＝５．１）、ｐ－クロロトルエン（δｐ＝６．２）、ｏ－ジクロロベンゼン（δｐ＝６．３）、１，４－ジクロロブタン（δｐ＝７．７）、および３，４－ジクロロトルエン（δｐ＝９．８）などが挙げられる。これらは、１種が単独で用いられてもよいし、２種類以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0116] コストの観点より、溶媒１０２として、市販されているキシレン（混合キシレン）を用いてもよい。例えば、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、およびエチルベンゼンが２４：４２：１８：１６の質量比率で混合された混合キシレン（δｐ＝１．６）を用いてもよい。

[0117] 溶媒１０２の沸点は、１００℃以上２５０℃以下であってもよい。溶媒１０２は、常温（２５℃）で液体であってもよい。このような溶媒は、常温で揮発しにくいため、固体電解質組成物１０００を安定して製造できる。そのため、電極または基材の表面に容易に塗布できる固体電解質組成物１０００が得られる。また、固体電解質組成物１０００に含まれる溶媒１０２は後述の乾燥によって容易に除去されうる。

[0118] 溶媒１０２の水分量は、１０質量ｐｐｍ以下であってもよい。水分量を減らすことで固体電解質１０１の反応によるイオン伝導度の低下を抑制できる。水分量を減らす方法としては、モレキュラーシーブを用いた脱水方法、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスを用いたバブリングによる脱水方法などが挙げられる。水分と同時に脱酸素できる観点より、不活性ガスを用いたバブリングによる脱水方法が推奨される。水分量は、カールフィッシャー

水分測定装置で測定することができる。

[0119] 溶媒１０２は、ハロゲン化物固体電解質１０１を分散しうる液体でありうる。ハロゲン化物固体電解質１０１が溶媒１０２に溶解していなくてもよい。ハロゲン化物固体電解質１０１を溶解しないことでハロゲン化物固体電解質１０１の製造時に形成したイオン伝導相を保った状態の固体電解質組成物１０００を作製することができる。そのため、その固体電解質組成物１０００を用いて製造される固体電解質シートのイオン伝導度の低下を抑制できる。

[0120] 溶媒１０２は、ハロゲン化物固体電解質１０１を一部、または完全に溶解してもよい。ハロゲン化物固体電解質１０１を溶解することで、その固体電解質組成物１０００を用いて製造される固体電解質シートの緻密性が向上しうる。

[0121] 固体電解質組成物１０００に含まれる溶媒１０２のＨＳＰの極性項δｐは、化学的な分析方法によって特定されてもよい。例えば、核磁気共鳴（ＮＭＲ）、フーリエ変換赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）、質量分析法（ＭＳ）、または元素分析法により、溶媒１０２の組成および構造を特定し、ＨＳＰの極性項δｐを求めることができる。また、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートについても、残存した溶媒を上記の方法で分析することで、製造に用いた固体電解質組成物１０００の極性項δｐを求めることができる。

[0122] ＜樹脂バインダー＞

固体電解質組成物１０００は、溶媒１０２への固体電解質１０１の分散性および固体電解質１０１の粒子間の密着性を向上させる目的で、樹脂バインダー１０３を含んでいてもよい。樹脂バインダー１０３としては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシル

エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、およびエチルセルロースなどが挙げられる。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸エステル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される２種以上をモノマーとして含む共重合体も樹脂バインダー１０３として用いられうる。これらは、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0123] バインダー１０３は、結着性に優れる観点から、エラストマーを含んでいてもよい。エラストマーとは、ゴム弾性を有するポリマーを意味する。バインダー１０３として用いられるエラストマーは、熱可塑性エラストマーであってもよく、熱硬化性エラストマーであってもよい。バインダー１０３は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。エラストマーとしては、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレン－エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレン－エチレン／エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＥＰＳ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、スチレン－ブチレンゴム（ＳＢＲ）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、水素化イソプレンゴム（ＨＩＲ）、水素化ブチルゴム（ＨＩＩＲ）、水素化ニトリルゴム（ＨＮＢＲ）、水素化スチレン－ブチレンゴム（ＨＳＢ

Ｒ）などが挙げられる。バインダー１０３として、これらのうちから選択された２種以上を含む混合物が使用されてもよい。

[0124] バインダー１０３に含まれるエラストマーは、スチレンに由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。繰り返し単位は、モノマーに由来する分子構造を意味し、構成単位と呼ばれることもある。本開示では、スチレンに由来する繰り返し単位を含むエラストマーをスチレン系エラストマーと呼ぶことがある。スチレン系エラストマーは、より柔軟性および弾力性に優れているため、固体電解質シートのバインダーに適している。

[0125] スチレン系エラストマーとしては、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレン－エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレン－エチレン／エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体（ＳＥＥＰＳ）、スチレン－ブチレンゴム（ＳＢＲ）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、水素化スチレン－ブチレンゴム（ＨＳＢＲ）などが挙げられる。バインダー１０３は、スチレン系エラストマーとしてＳＢＲ、またはＳＥＢＳを含んでいてもよい。バインダー１０３として、これらのうちから選択された２種以上を含む混合物が使用されてもよい。スチレン系エラストマーが柔軟であるため、スチレン系エラストマーを含むバインダー１０３によれば、固体電解質組成物１０００より製造される固体電解質シートに柔軟性を付与することができる。その結果、固体電解質シートを用いた電池の電解質層の薄層化を実現でき、電池のエネルギー密度をより向上させることができる。

[0126] 樹脂バインダー１０３は、変性基を含んでいてもよい。変性基は、ポリマー鎖の繰り返し単位の全部、ポリマー鎖の繰り返し単位の一部、または、ポリマー鎖の末端を置換または付加などにより化学的に修飾している官能基である。変性基としては、例えば、電気陰性度が比較的高いＯまたはＮや比較的低い電気陰性度を有するＳｉなどの元素を含む官能基が挙げられる。このような官能基を樹脂バインダー１０３が持つことで樹脂バインダー１０３に極

性が付与されうる。変性基としては、カルボン酸基、無水マレイン酸基、アシル基、ヒドロキシ基、スルホ基、スルファニル基、リン酸基、ホスホン酸基、イソシアネート基、エポキシ基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、およびニトロ基などが挙げられる。樹脂バインダー１０３が変性基を含む場合、固体電解質組成物１０００に含まれる固体電解質１０１の分散性がより向上しうる。バインダー１０３は、変性基が導入されたＳＢＲを含んでいてもよい。

[0127] 実施の形態１におけるバインダー１０３に含まれるポリマーの重量平均分子量（M_w）は、例えば、１，０００以上１，０００，０００以下であってもよく、１０，０００以上５００，０００以下であってもよい。バインダー１０３に含まれるポリマーの重量平均分子量が１，０００以上であることにより、固体電解質１０１の粒子同士が十分な接着強度で接着できる。バインダー１０３に含まれるポリマーの重量平均分子量が１，０００，０００以下であることにより、固体電解質１０１の粒子間でのイオン伝導がバインダー１０３によって阻害されにくく、電池の充放電特性を向上させることができる。バインダー１０３に含まれるポリマーの重量平均分子量は、例えば、ポリスチレンを標準試料として用いたゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定によって特定することができる。言い換えると、重量平均分子量は、ポリスチレンによって換算された値である。ＧＰＣ測定では、溶離液としてクロロホルムを用いてもよい。

[0128] 固体電解質１０１の質量に対するバインダー１０３の質量の比率は、例えば、０．５質量％であり、１質量％以上であってもよく、２質量％以上であってもよく、３質量％以上であってもよく、５質量％以上であってもよく、８質量％以上であってもよい。固体電解質１０１の質量に対するバインダー１０３の質量の比率の上限値は、例えば１０質量％である。

[0129] 固体電解質組成物１０００は、ペースト状であってもよく、分散液の状態であってもよい。固体電解質１０１は、例えば、粒子である。固体電解質組成物１０００において、固体電解質１０１の粒子は、溶媒１０２と混ぜ合わ

されている。固体電解質組成物１０００の製造における固体電解質１０１と溶媒１０２と樹脂バインダー１０３との混合方法は、特に限定されない。攪拌式、振とう式、および回転式などの混合装置を用いる混合方法が挙げられる。例えば、高速ホモジナイザー、薄膜旋回型高速ミキサ、超音波ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサ、サンドミル、ロールミル、ニーダーなどの分散混練装置を用いた混合方法が挙げられる。これらの混合方法は、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0130] 固体電解質組成物１０００は、例えば、以下の方法によって製造される。まず、固体電解質１０１と溶媒１０２とを混合し、ボールミル、または、ビーズミル装置を用いて湿式で粉砕および分散を行う。このような工程で固体電解質１０１を粒子径１μｍ以下の微粒子化し、かつ、溶媒１０２に固体電解質１０１を均一に分散させることができる。次に、得られた分散液をホモジナイザー、または、高速せん断ミキサー装置を用いてせん断による分散を行いつつ、樹脂バインダー溶液を添加して固体電解質組成物１０００を調製する。このような工程で固体電解質１０１の微粒子を溶媒１０２に分散および安定化させ、流動性により優れた固体電解質組成物１０００を製造できる。

[0131] 樹脂バインダー溶液は、樹脂バインダー１０３と溶媒１０２とを含む溶液である。樹脂バインダー溶液に含まれた溶媒の組成は、固体電解質１０１の分散液に含まれた溶媒の組成と同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0132] 固体電解質組成物１０００の固形分濃度は、固体電解質１０１の粒子径、溶媒１０２の種類、樹脂バインダー１０３の種類に応じて適宜決定される。固形分濃度は、１０質量％以上６０質量％以下であってもよく、２０質量％以上４０質量％以下であってもよい。固形分濃度を２０質量％以上にすることで固体電解質組成物１０００の粘度を高め、固体電解質組成物１０００を基材に塗布する際のタレを抑制できる。固形分濃度を４０質量％以下にすることで固体電解質組成物１０００を基材に塗布して塗布膜を形成する際のウ

ェット膜厚を高めることができるため、より均一な膜厚の固体電解質シートを製造できる。

[0133] 固体電解質組成物１０００のレオロジーは、粘度・粘弾性測定装置を用いることで粘度、降伏応力、貯蔵弾性率Ｇ’および損失正接ｔａｎδの値として定量化されうる。固体電解質組成物１０００の粘度、降伏応力、貯蔵弾性率および損失正接の値は、固体電解質１０１、溶媒１０２、樹脂バインダー１０３、各成分の構成比率、固形分濃度、製造方法を制御することで調整することができる。

[0134] 固体電解質組成物１０００において、粘度・粘弾性測定装置を用いて、２５℃、せん断速度１／ｓの条件で測定される粘度は、１Ｐａ・ｓ以上１５Ｐａ・ｓ以下であってもよい。粘度を１Ｐａ・ｓ以上にすることで固体電解質組成物１０００を基材に塗布する際のタレを抑制できる。粘度を１５Ｐａ・ｓ以下にすることで、より均一な厚さの塗布膜を製造できる。２５℃、せん断速度１／ｓの条件で測定される粘度は、２．４Ｐａ・ｓ以上１６．３Ｐａ・ｓ以下であってもよい。

[0135] 固体電解質組成物１０００において、粘度・粘弾性測定装置を用いて、２５℃、せん断速度１０００／ｓの条件で測定される粘度は、１０ｍＰａ・ｓ以上であってもよい。粘度を１０ｍＰａ・ｓ以上にすることで、固体電解質１０１と溶媒１０２との親和性を高めることができる。その結果、固体電解質１０１と溶媒１０２との分離を抑制し、固体電解質組成物１０００を効率よく送液および塗布することができる。２５℃、せん断速度１０００／ｓの条件で測定される粘度は、２１．６ｍＰａ・ｓ以上であってもよい。

[0136] 低せん断速度１／ｓの条件で測定された粘度が高すぎず、高せん断速度１０００／ｓの条件で測定された粘度が低すぎないことが理想である。そのため、低せん断速度１／ｓの条件で測定された粘度の上限値と高せん断速度１０００／ｓの条件で測定された粘度の下限値との組み合わせによって、粘度の範囲が規定されてもよい。

[0137] 固体電解質組成物１０００において、粘度・粘弾性測定装置を用いて、２

５℃の条件で測定される降伏応力は２５Ｐａ以下であってもよい。降伏応力を２５Ｐａ以下にすることでより均一な塗布膜を製造できる。降伏応力は、３．８Ｐａ以上２２．０Ｐａ以下であってもよい。

[0138] 図２は、降伏応力の求め方を示す図である。横軸のせん断応力を制御しながら、縦軸のひずみ量を測定する。低ひずみの弾性変形領域の接線と高ひずみの塑性変形領域の接線との交点が降伏応力を表す。

[0139] 固体電解質組成物１０００において、粘度・粘弾性測定装置を用いて、２５℃、周波数１Ｈｚ、ひずみ量１０％から２５％の条件で測定される貯蔵弾性率Ｇ’は１Ｐａ以上４０Ｐａ以下であってもよい。また、同条件で測定される損失正接ｔａｎδは０．８以上３．０以下であってもよい。貯蔵弾性率Ｇ’および損失正接ｔａｎδの少なくとも１つを上記範囲内に調整することで、固体電解質組成物１０００の良好な流動性を実現できる。これにより、より均一な塗布膜を製造できる。貯蔵弾性率Ｇ’は、２．５Ｐａ以上３２．４Ｐａ以下、かつ損失正接ｔａｎδは、０．８０以上２．９９以下であってもよい。

[0140] （実施の形態２）

以下、実施の形態２が説明される。実施の形態１と重複する説明は、適宜、省略される。

[0141] 以下、固体電解質シートの製造方法が図３を参照しながら説明される。図３は、固体電解質シートの製造方法を示すフローチャートである。

[0142] 固体電解質シートの製造方法は、工程Ｓ０１、工程Ｓ０２、および工程Ｓ０３を含んでいてもよい。図３における工程Ｓ０１は、実施の形態１において説明された。固体電解質シートの製造方法は、実施の形態１における固体電解質組成物１０００を塗布する工程Ｓ０２と乾燥する工程Ｓ０３を含む。工程Ｓ０１、工程Ｓ０２、工程Ｓ０３がこの順番で実施されてもよい。以上の工程より、実施の形態１における固体電解質組成物１０００を用いて表面平滑性に優れた固体電解質シート２０１を製造できる。

[0143] 図４は、実施の形態２における電極２００１の断面図である。工程Ｓ０２

として電極２０２上に固体電解質組成物１０００を塗布する工程を含むことで電極２００１を製造できる。

[0144] 図５は、実施の形態２における転写シート２００２の断面図である。工程Ｓ０２として基材２０３上に固体電解質組成物１０００を塗布する工程を含むことで転写シート２００２を製造できる。

[0145] 工程Ｓ０２では、固体電解質組成物１０００が電極２０２、または基材２０３上に塗布される。これにより、固体電解質組成物１０００の塗布膜が電極２０２または基材２０３上に形成される。

[0146] 電極２０２は、正極または負極であってもよく、もしくは、正極または負極上に固体電解質を塗布することによって得られた部材であってもよい。正極または負極は、集電体と、集電体上に配置された活物質層とを含む。電極２０２上に固体電解質組成物１０００を塗布し、後述の工程Ｓ０３を経ることで電極２０２と固体電解質シート２０１との積層体からなる電極２００１が製造される。

[0147] 基材２０３に用いられる材料としては、金属箔および樹脂フィルムが挙げられる。金属箔の材料としては、銅（Ｃｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、それらの合金などが挙げられる。樹脂フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などが挙げられる。基材２０３上に固体電解質組成物１０００を塗布し、後述の工程Ｓ０３を経ることで基材２０３と固体電解質シート２０１の積層体からなる転写シート２００２が製造される。

[0148] 塗布方法としては、ダイコート法、グラビアコート法、ドクターブレード法、バー塗布法、スプレー塗布法、静電塗布法などが挙げられる。量産性の観点より、ダイコート法で塗布してもよい。

[0149] 工程Ｓ０３では、基材２０３上に塗布された固体電解質組成物１０００が乾燥される。固体電解質組成物１０００が乾燥されることにより、例えば、溶媒１０２が固体電解質組成物１０００の塗布膜から除去され、固体電解質

シートが製造される。

[0150] 固体電解質組成物１０００から溶媒１０２を除去する乾燥方法としては、温風・熱風乾燥、赤外線加熱乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、高周波誘電加熱乾燥、高周波誘導加熱乾燥などの方法が挙げられる。これらは、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0151] 溶媒１０２は、減圧乾燥により固体電解質組成物１０００から除去されてもよい。すなわち、大気圧よりも低い圧力雰囲気中で固体電解質組成物１０００から溶媒１０２が除去されてもよい。大気圧よりも低い圧力雰囲気は、ゲージ圧で、例えば－０．０１ＭＰａ以下であってもよい。減圧乾燥は、５０℃以上かつ２５０℃以下で行われてもよい。

[0152] 溶媒１０２は、真空乾燥により固体電解質組成物１０００から除去されてもよい。すなわち、溶媒１０２の沸点よりも低い温度で、かつ溶媒１０２の平衡蒸気圧以下の雰囲気中で固体電解質組成物１０００から溶媒１０２が除去されてもよい。

[0153] 溶媒１０２は、製造コストの観点より、温風・熱風乾燥により固体電解質組成物１０００から除去されてもよい。温風・熱風の設定温度は、５０℃以上かつ２５０℃以下であってもよく、８０℃以上１５０℃以下であってもよい。

[0154] 溶媒１０２の除去は、例えば、フーリエ変換赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、またはガスクロマトグラフィー質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）によって確認できる。なお、乾燥後の固体電解質シート２０１がイオン伝導性を有していればよく、溶媒１０２は、完全に除去されていなくてもよい。溶媒１０２の一部が固体電解質シート２０１に残留していてもよい。

[0155] 固体電解質シート２０１のイオン伝導性は、０．１ｍＳ／ｃｍ以上であってもよい。イオン伝導度を０．１ｍＳ／ｃｍ以上にすることで電池の出力特性が向上しうる。また、固体電解質シート２０１のイオン伝導度を向上する目的でプレス機などを用いて加圧成形してもよい。

[0156] （実施の形態３）

以下、実施の形態３が説明される。実施の形態１または実施の形態２と重複する説明は、適宜、省略される。

[0157] 図６は、実施の形態３における電池３０００の断面図である。

[0158] 実施の形態３における電池３０００は、正極３０１と、負極３０３と、電解質層３０２と、を備える。

[0159] 電解質層３０２は、正極３０１と負極３０３との間に配置される。

[0160] 電解質層３０２が、実施の形態２における固体電解質シート２０１を含む。

[0161] 電池３０００は、表面平滑性に優れる固体電解質シート２０１を含む。固体電解質シート２０１の表面が平滑であることは、固体電解質シート２０１の厚さのバラつきが小さいことを意味する。厚さのバラつきが小さい固体電解質シート２０１は、面内の全ての位置で設計値に近い厚さを有しうる。そのため、電解質層３０２をより薄くした場合においても、正極３０１と負極３０３との接触（短絡）の可能性を低くし、エネルギー密度を向上させることができる。また、熱安定性の高い固体電解質１０１を含む固体電解質シート２０１を含むことで電池３０００の安全性を高めることができる。

[0162] 電池３０００は、例えば、実施の形態２における電極２００１と、電極２００１の極性とは反対の極性を有する電極とを組み合わせることによって製造されうる。この方法は、部品点数の削減の観点で優れている。電極２００１が正極のとき、電極２００１の極性とは反対の極性を有する電極は負極である。電極２００１が負極のとき、電極２００１の極性とは反対の極性を有する電極は正極である。正極または負極は、集電体と、集電体上に配置された活物質層とを含む。正極の活物質層の上または負極の活物質層の上に固体電解質を含む層が設けられていてもよい。

[0163] 電池３０００は、実施の形態２における転写シート２００２を用いて製造されてもよい。すなわち、電池３０００は、転写シート２００２から第１電極に固体電解質シート２０１を転写し、転写された固体電解質シート２０１

が第１電極と第２電極との間に配置されるように、第１電極と第２電極とを組み合わせることによって製造されうる。転写シート２００２から第１電極に固体電解質シート２０１を転写するために、固体電解質シート２０１と第１電極とが接するように第１電極に転写シートを重ね、その後、基材２０３を除去する。これにより、第１電極に固体電解質シート２０１が転写される。第１電極が正極のとき、第２電極が負極である。第１電極が負極のとき、第２電極が正極である。正極および負極は、集電体と、集電体上に配置された活物質層を含む。正極の活物質層の上または負極の活物質層の上に固体電解質を含む層が設けられていてもよい。

[0164] 転写シート２００２を用いる方法によれば、固体電解質シート２０１が正極および負極とは別工程で作製されるので、固体電解質シート２０１を作製する際に使用される溶媒の正極または負極への影響を考慮せずに済む。そのため、溶媒の選択肢が拡大する。

[0165] 電解質層３０２は電解質材料を含む層である。当該電解質材料は、例えば、固体電解質である。すなわち、電解質層３０２は、固体電解質層であってもよい。電解質層３０２に含まれる固体電解質としては、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質などが用いられうる。固体電解質は、例えば、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0166] 本開示において「酸化物固体電解質」とは、酸素を含む固体電解質をいう。ここで、酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでもよい。

[0167] 「ハロゲン化物固体電解質」は、実施の形態１で説明したとおりであって、実施の形態１における固体電解質組成物１０００に含まれる固体電解質１０１に相当する。

[0168] 硫化物固体電解質としては、$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$などが用いられうる。これらに、ＬｉＸ、$Li_2O$、$MO_q$、および／または$Li_pMO_q$

などが添加されてもよい。「ＬｉＸ」における元素Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒおよびｌからなる群より選択される少なくとも１種である。「MO_q」および「Li_pMO_q」における元素Ｍは、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｆｅ、およびＺｎからなる群より選択される少なくとも１種である。「MO_q」および「Li_pMO_q」におけるｐおよびｑは、それぞれ独立な自然数である。

[0169] 酸化物固体電解質としては、$LiTi_2(PO_4)_3$およびその元素置換体を代表とするＮＡＳＩＣＯＮ型固体電解質、（ＬａＬｉ）TiO_3系のペロブスカイト型固体電解質、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$およびその元素置換体を代表とするＬＩＳＩＣＯＮ型固体電解質、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、Li_3PO_4およびそのＮ置換体、$LiBO_2$、Li_3BO_3などのＬｉ－Ｂ－Ｏ化合物を含むベース材料に、Li_2SO_4、Li_2CO_3などの材料が添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられうる。

[0170] 高分子固体電解質としては、高分子化合物とリチウム塩との化合物を用いうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン伝導率をより高めることができる。リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$などを用いうる。リチウム塩は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0171] 錯体水素化物固体電解質としては、$LiBH_4$－ＬｉＩ、$LiBH_4$－P_2S_5などが用いられうる。

[0172] 電解質層３０２は、固体電解質を、主成分として含んでもよい。すなわち、電解質層３０２は、固体電解質を、例えば、電解質層３０２の全体に対する質量割合で７０％以上（７０質量％以上）含んでもよい。

[0173] 以上の構成によれば、電池３０００の出力特性をより向上させることができる。

[0174] 電解質層３０２は、固体電解質を主成分として含みながら、さらに、不可避的な不純物を含んでいてもよい。不可避的な不純物としては、固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物、分解生成物などが挙げられる。

[0175] 電解質層３０２は、固体電解質を、例えば、混入が不可避な不純物を除いて、電解質層３０２の全体に対する質量割合で１００％含んでもよい。

[0176] 以上の構成によれば、電池３０００の出力特性を、より向上させることができる。

[0177] 電解質層３０２は、固体電解質として挙げられた材料のうちの２種類以上を含んでもよい。例えば、電解質層３０２は、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでもよい。

[0178] 電解質層３０２は、固体電解質シート２０１を用いた層と、固体電解質シート２０１に含まれる固体電解質１０１の組成とは異なる組成の固体電解質を含む層とを積層することによって作製された層であってもよい。電解質層３０２は、固体電解質シート２０１からなる単層でもよく、それ以外の固体電解質からなる２層以上でもよい。

[0179] 電解質層３０２は、固体電解質シート２０１を用いた層と負極３０３との間に配置され、固体電解質シート２０１に含まれる固体電解質１０１よりも還元電位が卑な固体電解質を含む層を有していてもよい。以上の構成によれば、固体電解質１０１と負極活物質材料との接触によって生じうる固体電解質１０１の還元分解を抑制することができるため、電池の出力特性を向上させることができる。固体電解質１０１よりも還元電位が卑な固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質が挙げられる。

[0180] 電解質層３０２の厚さは、１μｍ以上かつ３００μｍ以下であってもよい。電解質層３０２の厚さが１μｍ以上の場合には、正極３０１と負極３０３とが短絡する可能性が低くなる。また、電解質層３０２の厚さが３００μｍ以下の場合には、高出力での動作が容易となる。すなわち、電解質層３０２の厚さが適切に調整されていると、電池３０００の十分な安全性を確保でき

るとともに、電池３０００を高出力で動作させることができる。

[0181] 電解質層３０２に含まれる固体電解質シート２０１の厚さは、１μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよい。固体電解質シート２０１の厚さが１μｍ以上の場合には、正極３０１と負極３０３とが短絡する可能性が低くなる。また、電解質層３０２の厚さが２０μｍ以下の場合には、電池の内部抵抗を下げることで高出力での動作が可能となり、電池３０００のエネルギー密度を向上させることができる。固体電解質シートの厚さは、例えば、厚さ方向に平行な断面における任意の複数点（例えば、３点）の平均値によって定義される。

[0182] 固体電解質シート２０１の表面平滑性は、算術平均高さＳａおよび最大高さＳｚの少なくとも１つによって評価されうる。例えば、形状解析レーザ顕微鏡（キーエンス社製、ＶＫ－Ｘ１０００）の対物レンズ倍率５０倍で測定され得る固体電解質シート２０１の主表面の算術平均高さＳａは、０．４０μｍ以下であってもよい。固体電解質シート２０１の主表面がこのような範囲の算術平均高さＳａを示すとき、先に説明した効果を十分に得ることができる。算術平均高さＳａの下限は特に限定されず、例えば、０．２０μｍである。「主表面」は、最も広い面積を有する面である。

[0183] 固体電解質シート２０１の主表面の最大高さＳｚは、７．０μｍ以下であってもよい。最大高さＳｚの下限は特に限定されず、例えば、３．０μｍである。

[0184] 算術平均高さＳａは、算術平均粗さＲａ（線の算術平均高さ）を面に拡張したパラメータである。最大高さＳｚは、最大高さＲｚ（線の最大高さ）を面に拡張したパラメータである。算術平均高さＳａおよび最大高さＳｚは、それぞれ、ＩＳＯ ２５１７８に規定されている。

[0185] 電池３０００に含まれる固体電解質の形状は、限定されない。固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。固体電解質の形状は、例えば、粒子状であってもよい。

[0186] 正極３０１および負極３０３の少なくとも一方は、電解質材料を含んでも

よく、例えば固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、電解質層３０２を構成する材料として例示された固体電解質が用いられうる。以上の構成によれば、正極３０１または負極３０３内部のイオン伝導性（例えば、リチウムイオン伝導性）が高くなり、高出力での動作が可能となる。

[0187] 正極３０１は、例えば、正極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、Ｌｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2、Ｌｉ（ＮｉＣｏＭｎ）O_2、$LiCoO_2$などが挙げられる。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられた場合、電極の製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。Ｌｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2は、Ｎｉ、ＣｏおよびＡｌを任意の比率で含むことを意味する。Ｌｉ（ＮｉＣｏＭｎ）O_2は、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎを任意の比率で含むことを意味する。

[0188] 正極３０１に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質のメジアン径は、１００μｍ以下であってもよい。固体電解質のメジアン径が１００μｍ以下である場合、正極活物質と固体電解質とが正極３０１において良好に分散しうる。これにより、電池３０００の充放電特性が向上する。

[0189] 正極３０１に含まれる固体電解質のメジアン径は、正極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、固体電解質と正極活物質とが良好に分散しうる。

[0190] 正極活物質のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。正極活物質のメジアン径が０．１μｍ以上である場合、正極３０１において、正極活物質と固体電解質とが良好に分散しうる。この結果、電池３０００の充放電特性が向上する。正極活物質のメジアン径が１００μｍ以下である場合、正極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電

池３０００が高出力で動作しうる。

[0191] 正極３０１に含まれる正極活物質と固体電解質の体積分率を「ｖ１：１００－ｖ１」とするとき、３０≦ｖ１≦９５が満たされてもよい。ここで、ｖ１は、正極３０１に含まれる正極活物質および固体電解質の合計体積を１００としたときの正極活物質の体積分率を示す。３０≦ｖ１を満たす場合、十分な電池３０００のエネルギー密度を確保しやすい。ｖ３≦９５を満たす場合、電池３０００の高出力での動作がより容易となる。

[0192] 正極３０１の厚さは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。正極３０１の厚さが１０μｍ以上の場合、十分な電池３０００のエネルギー密度の確保が容易となる。正極３０１の厚さが５００μｍ以下の場合、電池３０００の高出力での動作がより容易となる。

[0193] 負極３０３は、例えば、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。負極活物質としては、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などが挙げられる。金属材料は、単体の金属であってもよく、合金であってもよい。金属材料としては、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。珪素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）、珪素化合物、または錫化合物などが用いられることによって、電池の容量密度を向上させることができる。活物質１１２として、チタン（Ｔｉ）またはニオブ（Ｎｂ）を含む酸化物化合物を用いることによって、電池の安全性を向上させることができる。

[0194] 負極活物質のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が０．１μｍ以上である場合、負極３０３において、負極活物質と固体電解質とが良好に分散しうる。これにより、電池３０００の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が１００μｍ以下である場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池３０００が高出力で動作しうる。

[0195] 負極活物質のメジアン径は、固体電解質のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、固体電解質と負極活物質とが良好に分散しうる。

[0196] 負極３０３に含まれる負極活物質と固体電解質の体積分率を「ｖ２：１００－ｖ２」とするとき、３０≦ｖ２≦９５が満たされてもよい。ここで、ｖ２は、負極３０３に含まれる負極活物質および固体電解質の合計体積を１００としたときの負極活物質の体積分率を示す。３０≦ｖ２を満たす場合、十分な電池３０００のエネルギー密度を確保しやすい。ｖ２≦９５を満たす場合、電池３０００の高出力での動作がより容易となる。

[0197] 負極３０３の厚さは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。負極３０３の厚さが１０μｍ以上である場合、十分な電池３０００のエネルギー密度の確保が容易となる。負極３０３の厚さが５００μｍ以下である場合、電池３０００の高出力での動作がより容易となる。

[0198] 正極活物質および負極活物質は、各活物質と固体電解質との界面抵抗を低減するために被覆材料により被覆されていてもよい。被覆材料としては、電子伝導性が低い材料が用いられうる。被覆材料としては、酸化物材料および酸化物固体電解質などが用いられうる。

[0199] 被覆材料に用いられる酸化物材料としては、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、B_2O_3、Nb_2O_5、WO_3、およびZrO_2などが挙げられる。

[0200] 被覆材料に用いられる酸化物固体電解質としては、例えば、$LiNbO_3$などのＬｉ－Ｎｂ－Ｏ化合物、$LiBO_2$、Li_3BO_3などのＬｉ－Ｂ－Ｏ化合物、$LiAlO_2$などのＬｉ－Ａｌ－Ｏ化合物、Li_4SiO_4などのＬｉ－Ｓｉ－Ｏ化合物、Li_2SO_4、$Li_4Ti_5O_{12}$などのＬｉ－Ｔｉ－Ｏ化合物、Li_2ZrO_3などのＬｉ－Ｚｒ－Ｏ化合物、Li_2MoO_3などのＬｉ－Ｍｏ－Ｏ化合物、LiV_2O_5などのＬｉ－Ｖ－Ｏ化合物、Li_2WO_4などのＬｉ－Ｗ－Ｏ化合物などが挙げられる。酸化物固体電解質は、イオン伝導率が高く、高電位安定性が高い。このため、酸化物固体電解質が被覆材料として用いられることで、電池の充放電効率がより向上しうる。

[0201] 正極３０１、電解質層３０２、および負極３０３からなる群より選択され

る少なくとも１つには、粒子同士の密着性を向上させる目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤としては、バインダー１０３について上述したものが挙げられる。結着剤がエラストマーを含む場合、電池３０００に含まれる正極３０１、電解質層３０２、および負極３０３の各層について優れた柔軟性および弾力性を示すため、電池の耐久性を向上することができる。

[0202] 正極３０１、電解質層３０２、および負極３０３からなる群より選択される少なくとも１つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池３０００の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体が含まれてもよい。

[0203] 非水電解液は、非水溶媒および非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、およびフッ素溶媒などが用いられうる。環状炭酸エステル溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテル溶媒としては、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、および１，３－ジオキソランなどが挙げられる。鎖状エーテル溶媒としては、１，２－ジメトキシエタン、および１，２－ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステル溶媒としては、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステル溶媒としては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、およびフルオロジメチレンカーボネートなどが挙げられる。非水溶媒として、これらから選択される１種の非水溶媒が単独で使用されてもよいし、これらから選択される２種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0204] 非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、およびフ

ルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0205] リチウム塩としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＳＯ$_3$ＣＦ$_3$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）、およびＬｉＣ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_3$などが挙げられる。リチウム塩として、これらから選択される１種のリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／リットル以上かつ２ｍｏｌ／リットル以下であってもよい。

[0206] ゲル電解質としては、ポリマー材料に非水電解液を含ませた材料が用いられうる。ポリマー材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、およびエチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。

[0207] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、およびテトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状４級カチオン、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、およびピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、およびイミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、ＰＦ$_6^-$、ＢＦ$_4^-$、ＳｂＦ$_6^-$、ＡｓＦ$_6^-$、ＳＯ$_3$ＣＦ$_3^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）$^-$、およびＣ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_3^-$などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0208] 正極３０１および負極３０３の少なくとも一方は、電子伝導性を高める目的で導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、およびケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボンおよびアルミニウムなどの導電性粉末類、酸化亜鉛およびチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニ

リン、ポリピロール、およびポリチオフェンなどの導電性高分子などを用いうる。導電助剤として炭素材料を用いると、低コスト化を図ることができる。

[0209] 電池の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型などが挙げられる。

実施例

[0210] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。なお、本開示の固体電解質組成物、固体電解質シートおよび電池は、以下の実施例に限定されない。

[0211] ＜実施例１－１＞

［ハロゲン化物固体電解質の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末としてＹＣｌ$_3$とＬｉＣｌとＬｉＢｒとを、ＹＣｌ$_3$：ＬｉＣｌ：ＬｉＢｒ＝１：１：２のモル比で秤量した。その後、これらの原料粉末を混合した。得られた混合物を、電気炉を用いて、２時間、５２０℃で焼成した。これにより、ハロゲン化物固体電解質であるＬｉ$_3$ＹＢｒ$_2$Ｃｌ$_4$（以下、「ＬＹＢＣ」と記載する）を得た。

[0212] ［溶媒］

以下の全ての工程において、市販の脱水溶媒、または、窒素バブリングにより脱水した水分量１０質量ｐｐｍ以下の溶媒を用いた。

[0213] ［樹脂バインダー溶液の作製］

樹脂バインダーの濃度が５質量％以上６質量％以下となるように樹脂バインダーに溶媒を加え、溶媒に樹脂バインダーを溶解または分散させた。その後、樹脂バインダー溶液の水分量が１０質量ｐｐｍ以下になるまで窒素バブリングにより脱水処理を行った。

[0214] 実施例１－１では、樹脂バインダー溶液の溶媒として、メシチレンを使用した。樹脂バインダーとして、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーであるＳＥＢＳ（旭化成社製、タフテック（登録商標）Ｎ５０４）を使用した

。

[0215] ［固体電解質組成物の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固形分濃度が３５質量％となるようにＬＹＢＣにメシチレンを加えた。遊星型ボールミル（フリッチェ社製、Ｐ－７型）を用いてＬＹＢＣを湿式で粉砕し、ＬＹＢＣをメシチレンに分散させた。これにより、ＬＹＢＣ分散液を得た。ＬＹＢＣの粒子径（メジアン径）は０．７μｍであった。

[0216] 次に、ホモジナイザー（アズワン社製、ＨＧ－２００）とジェネレーター（アズワン社製、Ｋ－２０Ｓ）とを用いてせん断による分散を行いつつ、約２０ｃｍ^{3}のＬＹＢＣ分散液に樹脂バインダー溶液を加えた。これにより、ＬＹＢＣと樹脂バインダーとを含む混合分散液を得た。ＬＹＢＣ：ＳＥＢＳ＝１００：３の質量比率となるように、樹脂バインダー溶液の量を調整した。さらに、固形分濃度が３０質量％となるように混合分散液にメシチレンを加え、３０００ｒｐｍ、１０分間の条件で混合分散液を混練した。一日後、自転・公転ミキサ（ＴＨＩＮＫＹ社製、ＡＲＥ－３１０）を用いて１６００ｒｐｍ、３分間の条件で混合分散液を混練した。これにより、実施例１－１の固体電解質組成物を得た。

[0217] 実施例１－１の固体電解質組成物において、ハロゲン化物固体電解質はＬＹＢＣであった。溶媒はメシチレン（δｐ＝０．６）であった。樹脂バインダーはＳＥＢＳであった。

[0218] 加熱乾燥式水分計（エー・アンド・デイ社製、ＭＸ－５０）を用いて実施例１－１の固体電解質組成物の固形分濃度を測定した。固形分濃度は３２．２質量％であった。

[0219] ［固体電解質シートの作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、厚さ７０μｍのメタルマスクとスキージとを用いて実施例１－１の固体電解質組成物を銅箔上に塗布した。塗布膜を真空中、１００℃、１時間の条件で乾燥させた。これにより、実施例１－１の固体電解質シートを得た。

[0220] 実施例１－１の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、０．６であった。

[0221] ＜実施例１－２＞

固体電解質組成物の作製において、溶媒として、混合キシレンを用いた。このことを除き、実施例１－１と同じ方法で実施例１－２の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。混合キシレンは、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレンおよびエチルベンゼンを２４：４２：１８：１６の質量比率で含む混合溶媒であった。実施例１－２の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．２質量％であった。実施例１－２の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、１．６であった。

[0222] ＜実施例１－３＞

固体電解質組成物の作製において、溶媒として、テトラリンを用いた。このことを除き、実施例１－１と同じ方法で実施例１－３の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－３の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．３質量％であった。実施例１－３の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、２．０であった。

[0223] ＜実施例１－４＞

遊星型ボールミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、テトラリンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。これらを除き、実施例１－１と同じ方法で実施例１－４の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－４の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、テトラリンとｐ－クロロトルエンとの比率は、質量比にて、テトラリン：ｐ－クロロトルエン＝７５：２５であった。実施例１－４の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．０質量％であった。実施例１－４の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、３．０であった。

[0224] ＜実施例１－５＞

［固体電解質組成物の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固形分濃度が３５質量％となるようにＬＹＢＣにｏ－クロロトルエンを加えた。ビーズミル装置の湿式微粉砕・分散機（アシザワ・ファインテック社製、ＬＭＺ０１５）を用いてＬＹＢＣを湿式で粉砕し、溶媒に分散させ、ＬＹＢＣ分散液を得た。ＬＹＢＣの粒子径は、０．４μｍであった。

[0225] その後、以下の相違点を除き、実施例１－１と同じ方法で実施例１－５の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。相違点は、樹脂バインダー溶液における溶媒として、混合キシレンを用いたこと、および、ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、混合キシレンを用いたことであった。混合キシレンの組成は、実施例１－２に記載の通りであった。実施例１－５の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｏ－クロロトルエンと混合キシレンとの比率は、質量比にて、ｏ－クロロトルエン：混合キシレン＝７８：２２であった。実施例１－５の固体電解質組成物の固形分濃度は、３０．９質量％であった。実施例１－５の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、４．０であった。

[0226] ＜実施例１－６＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、トルエンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、トルエンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で実施例１－６の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－６の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとトルエンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：トルエン＝７４：２６であった。実施例１－６の固体電解質組成物の固形分濃度は、３２．５質量％であった。実施例１－６の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、４．７であった。

[0227] ＜実施例１－７＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、混合キシレンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、混合キシレンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で実施例１－７の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－７の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンと混合キシレンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：混合キシレン＝７４：２６であった。実施例１－７の固体電解質組成物の固形分濃度は、３０．２質量％であった。実施例１－７の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、４．８であった。

[0228] ＜実施例１－８＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｏ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、クロロベンゼンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、クロロベンゼンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で実施例１－８の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－８の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｏ－クロロトルエンとクロロベンゼンとの比率は、質量比にて、ｏ－クロロトルエン：クロロベンゼン＝７８：２２であった。実施例１－８の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．５質量％であった。実施例１－８の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、４．８であった。

[0229] ＜実施例１－９＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、テトラリンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、テトラリンを用いた。これらを除き、実施例１

－５と同じ方法で実施例１－９の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－９の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとテトラリンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：テトラリン＝７４：２６であった。実施例１－９の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．３質量％であった。実施例１－９の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．０であった。

[0230] ＜実施例１－１０＞

［固体電解質組成物の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固形分濃度が３５質量％となるようにＬＹＢＣにｐ－クロロトルエンを加えた。ビーズミル装置の湿式微粉砕・分散機を用いてＬＹＢＣを湿式で粉砕し、溶媒に分散させ、ＬＹＢＣ分散液を得た。ＬＹＢＣの粒子径は、０．４μｍであった。

[0231] 次に、卓上型クイックホモミキサー（みづほ工業社製、ＬＲ－１Ｆ）と交換羽根（みづほ工業社製、ウルトラφ３６ｍｍ）とを用いてせん断による分散を行いつつ、約２００ｃｍ^{3}のＬＹＢＣ分散液に樹脂バインダー溶液を加えた。これにより、ＬＹＢＣと樹脂バインダーとを含む混合分散液を得た。ＬＹＢＣ：ＳＥＢＳ＝１００：３の質量比率となるように、樹脂バインダー溶液の量を調整した。樹脂バインダー溶液において、溶媒は、テトラリンであった。さらに、固形分濃度が３０質量％となるように混合分散液にテトラリンを加え、１２００ｒｐｍ、６０分間の条件で混合分散液を混練した。一日後、自転・公転ミキサを用いて１６００ｒｐｍ、３分間の条件で混合分散液を混練した。これにより、実施例１－１０の固体電解質組成物を得た。実施例１－１０の固体電解質組成物を用い、実施例１－１と同じ方法で実施例１－１０の固体電解質シートを作製した。

[0232] 実施例１－１０の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとテトラリンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：テトラリン＝７６：２４であった。実施例１－１０の固体電解質組成物の固形分濃度は、３０．８質量％であった。実施例１－１０の固体電解質組成物に含

まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．１であった。

[0233] ＜実施例１－１１＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、テトラリンとｐ－クロロトルエンとを４５：５５の質量比率で含む混合溶媒を用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒を使用しなかった。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で実施例１－１１の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－１１の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとテトラリンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：テトラリン＝９０：１０であった。実施例１－１１の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．３質量％であった。実施例１－１１の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．７であった。

[0234] ＜実施例１－１２＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、アニソールを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、アニソールを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で実施例１－１２の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例１－１２の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとアニソールとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：アニソール＝７６：２４であった。実施例１－１２の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．２質量％であった。実施例１－１２の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．７であった。

[0235] ＜比較例１－１＞

固体電解質組成物の作製において、溶媒として、ヘプタンを用いた。このことを除き、実施例１－１と同じ方法で比較例１－１の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。比較例１－１の固体電解質組成物の固形

分濃度は、３５．８質量％であった。比較例１－１の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、０であった。

[0236] ＜比較例１－２＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、ｏ－クロロトルエンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、ｏ－クロロトルエンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で比較例１－２の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。比較例１－２の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとｏ－クロロトルエンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：ｏ－クロロトルエン＝７４：２６であった。比較例１－２の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．８質量％であった。比較例１－２の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．９であった。

[0237] ＜比較例１－３＞

固体電解質組成物の作製において、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。このことを除き、実施例１－５と同じ方法で比較例１－３の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。比較例１－３の固体電解質組成物の固形分濃度は、３２．２質量％であった。比較例１－３の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、６．２であった。

[0238] ＜比較例１－４＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、ｏ－ジクロロベンゼンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、ｏ－ジクロロベンゼンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で比較例１－４の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。比較例１－４の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとｏ－ジクロロベンゼンとの比率は

、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：ｏ－ジクロロベンゼン＝７６：２４であった。比較例１－４の固体電解質組成物の固形分濃度は、３２．０質量％であった。比較例１－４の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、６．２であった。

[0239] ＜比較例１－５＞

ビーズミルを用いてＬＹＢＣ分散液を調製する際、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。樹脂バインダー溶液における溶媒として、３，４－ジクロロトルエンを用いた。ホモジナイザーを用いてＬＹＢＣ分散液と樹脂バインダー溶液とを混合する際、溶媒として、３，４－ジクロロトルエンを用いた。これらを除き、実施例１－５と同じ方法で比較例１－５の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。比較例１－５の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンと３，４－ジクロロトルエンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：３，４－ジクロロトルエン＝７４：２６であった。比較例１－５の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．９質量％であった。比較例１－５の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、７．０であった。

[0240] ＜参考例１－１＞

［固体電解質組成物の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固形分濃度が３５質量％となるように硫化物固体電解質$Li_2S-P_2S_5$（以下、「ＬＰＳ」と記載する）にｐ－クロロトルエンを加えた。ホモジナイザー（アズワン社製、ＨＧ－２００）とジェネレーター（アズワン社製、Ｋ－２０Ｓ）を用い、ＬＰＳをｐ－クロロトルエンに分散させた。これにより、ＬＰＳ分散液を得た。

[0241] 次に、ホモジナイザーを用いてせん断による分散を行いつつ、約２０cm^3のＬＰＳ分散液に樹脂バインダー溶液を加えた。これにより、ＬＰＳと樹脂バインダーとを含む混合分散液を得た。ＬＰＳ：ＳＥＢＳ＝１００：３の質量比率となるように、樹脂バインダー溶液の量を調整した。樹脂バインダー溶液において、溶媒は、テトラリンであった。さらに、固形分濃度が３０質

量％となるように混合分散液にテトラリンを加え、３０００ｒｐｍ、１０分間の条件で混合分散液を混練した。一日後、自転・公転ミキサを用いて１６００ｒｐｍ、３分間の条件で混合分散液を混練した。これにより、参考例１－１の固体電解質組成物を得た。参考例１－１の固体電解質組成物を用い、実施例１－１と同じ方法で参考例１－１の固体電解質シートを作製した。

[0242] 参考例１－１の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンとテトラリンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：テトラリン＝８０：２０であった。参考例１－１の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．３であった。

[0243] ＜参考例１－２＞

固体電解質組成物の作製において、溶媒として、ｐ－クロロトルエンを用いた。このことを除き、参考例１－１と同じ方法で参考例１－２の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。参考例１－２の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、６．２であった。

[0244] ＜固体電解質組成物の評価＞

［レオロジー測定］

実施例１－１から実施例１－１１、比較例１－１から比較例１－５、参考例１－１、および参考例１－２の固体電解質組成物について、以下の条件で、レオロジー測定を実施した。

[0245] 露点－４０℃以下のドライルーム内で、固体電解質組成物のレオロジー測定を実施した。測定には、粘度・粘弾性測定装置（Thermo Fisher Scientific社製、ＨＡＡＫＥ ＭＡＲＳ４０）と、直径３５ｍｍ、角度2°のコーンプレート（Thermo Fisher Scientific社製、Ｃ３５／２ Ｔｉ）とを用いた。２５℃かつ速度制御モード（ＣＲ）でせん断速度０．１／ｓから１０００／ｓまで粘度を測定し、せん断速度１／ｓおよび１０００／ｓにおける粘度を取得した。２５℃かつストレス制御モード（ＣＳ）でせん断応力０．１Ｐａから２００Ｐａまでひずみγを測定し、上記した方法で降伏応力を求めた。２５℃、歪制御モード（ＣＤ）、かつ周波数１Ｈｚでひずみ０．０１％から１

０００００％まで貯蔵弾性率Ｇ’と損失正接ｔａｎδとを測定し、ひずみ１０％から２５％における貯蔵弾性率Ｇ’と損失正接ｔａｎδとを取得した。

[0246] ＜固体電解質シートの評価＞

［面粗さ測定］

実施例１－１から１－１１、比較例１－１から１－５、参考例１－１および参考例１－２の固体電解質シートの面粗さを測定した。測定は、露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、形状解析レーザ顕微鏡（キーエンス社製、ＶＫ－Ｘ１０００）を用いて実施した。５０倍の対物レンズ倍率で固体電解質シートの表面の画像を取得し、画像を解析することによって、算術平均高さＳａおよび最大高さＳｚを求めた。

[0247] 以上の測定の結果を表１に示す。

[0248]

[表1]

	固体電解質	溶媒のHSP極性項δp	固体電解質組成物のレオロジー						固体電解質シートの特性	
			粘度		降伏応力[Pa]	動的粘弾性			面粗さ	
			せん断速度1／s条件[Pa・s]	せん断速度1000／s条件[mPa・s]		ひずみγ[%]	貯蔵弾性率G'[Pa]	損失正接tanδ	算術平均高さSa[μm]	最大高さSz[μm]
実施例1－1	LYBC	0.6	6.1	22.1	10.2	13.4	14.5	1.60	0.30	4.6
実施例1－2	LYBC	1.6	5.3	24.1	10.2	16.5	16.5	2.28	0.30	4.3
実施例1－3	LYBC	2.0	11.4	55.8	17.7	16.9	23.0	2.22	0.33	4.5
実施例1－4	LYBC	3.0	12.3	56.2	22.0	14.4	32.4	2.99	0.25	3.5
実施例1－5	LYBC	4.0	3.5	22.5	5.2	16.3	8.3	1.74	0.33	4.2
実施例1－6	LYBC	4.7	8.1	36.3	17.4	13.9	27.7	1.51	0.23	4.5
実施例1－7	LYBC	4.8	5.6	22.6	6.2	18.3	10.9	1.37	0.35	4.8
実施例1－8	LYBC	4.8	10.3	46.9	5.4	14.4	2.5	0.96	0.30	3.9
実施例1－9	LYBC	5.0	5.6	27.9	3.9	15.0	8.7	1.73	0.34	4.3
実施例1－10	LYBC	5.1	4.7	29.1	5.2	16.1	10.3	1.69	0.37	5.0
実施例1－11	LYBC	5.7	5.5	29.6	7.5	16.5	13.2	2.47	0.36	6.1
実施例1－12	LYBC	5.7	16.3	142.5	16.2	14.6	28.8	18.3	0.38	4.4
比較例1－1	LYBC	0	43.8	7.6	76.4	19.0	443.0	1.27	1.81	29.9
比較例1－2	LYBC	5.9	173.8	94.4	38.4	15.0	82.0	0.26	0.63	9.6
比較例1－3	LYBC	6.2	137.3	85.6	45.2	18.1	79.5	0.32	1.04	11.1
比較例1－4	LYBC	6.2	18.1	41.5	25.3	14.3	47.8	0.19	0.47	7.3
比較例1－5	LYBC	7.0	258.9	61.3	36.5	14.7	68.2	0.23	0.46	7.5
参考例1－1	LPS	5.3	4.0	30.4	11.5	13.2	12.4	2.13	0.89	9.5
参考例1－2	LPS	6.2	4.7	30.2	14.9	15.2	12.5	2.24	0.89	9.3

[0249] 表１に示すように、固体電解質としてＬＹＢＣを用いた場合、ＨＰＳの極性項δｐと固体電解質シートの面粗さとの間に相関関係が見られた。ＨＰＳの極性項δｐが０より大きく、５．９より小さい溶媒を含む固体電解質組成物を用いたとき、固体電解質シートの面粗さは小さく、固体電解質シートの表面平滑性は高かった。ＨＰＳの極性項δｐが０．６以上５．７以下の溶媒を含む固体電解質組成物を用いたとき、固体電解質シートの面粗さはより小さく、固体電解質シートの表面平滑性はより高かった。

[0250] 参考例１－１および参考例１－２の結果から理解できるように、固体電解質としてＬＰＳを用いた場合、固体電解質シートの面粗さは、溶媒のＨＳＰの極性項δｐの値に依存しなかった。

[0251] ＜実施例２－１＞

［固体電解質組成物の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固形分濃度が３５質量％となるようにＬＹＢＣにｐ－クロロトルエンを加えた。ビーズミル装置の湿式微粉砕・分散機を用いてＬＹＢＣを湿式で粉砕し、溶媒に分散させ、ＬＹＢＣ分散液を得た。ＬＹＢＣの平均粒径は、０．４μｍであった。

[0252] 樹脂バインダーおよび溶媒を混合して樹脂バインダー溶液を調製した。樹脂バインダー溶液の溶媒として、混合キシレンを使用した。混合キシレンは、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレンおよびエチルベンゼンを２４：４２：１８：１６の質量比率で含む混合溶媒であった。樹脂バインダーとして、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーであるＳＥＢＳ（旭化成社製、タフテック（登録商標）Ｎ５０４）を使用した。

[0253] 次に、ホモジナイザーとジェネレーターとを用いてせん断による分散を行いつつ、約２０ｃｍ^{3}のＬＹＢＣ分散液に樹脂バインダー溶液を加えた。これにより、ＬＹＢＣと樹脂バインダーとを含む混合分散液を得た。ＬＹＢＣ：ＳＥＢＳ＝１００：３の質量比率となるように、樹脂バインダー溶液の量を調整した。さらに、固形分濃度が３０質量％となるように混合分散液に混合キシレンを加え、３０００ｒｐｍ、１０分間の条件で混合分散液を混練した

。一日後、自転・公転ミキサを用いて１６００ｒｐｍ、３分間の条件で混合分散液を混練した。これにより、実施例２－１の固体電解質組成物を得た。

[0254] 加熱乾燥式水分計を固体電解質組成物の固形分濃度を求めた。固形分濃度は、３１．２質量％であった。実施例２－１の固体電解質組成物に含まれた溶媒において、ｐ－クロロトルエンと混合キシレンとの比率は、質量比にて、ｐ－クロロトルエン：混合キシレン＝７８：２２であった。実施例２－１の固体電解質組成物に含まれる溶媒のＨＳＰの極性項δｐは、５．０であった。

[0255] ［固体電解質シートの作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、すき間１００μｍの４面式アプリケーターを用いて実施例２－１の固体電解質組成物をカーボンコートアルミニウム箔上に塗布して塗布膜を形成した。真空中、１００℃、１時間の条件で塗布膜を乾燥させて実施例２－１の固体電解質シートを作製した。

[0256] ＜実施例２－２＞

固体電解質組成物の作製において、樹脂バインダーとして、ＳＥＢＳ（旭化成社製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５３）を用いた。このことを除き、実施例２－１と同じ方法で実施例２－２の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例２－２の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．１質量％であった。

[0257] ＜実施例２－３＞

固体電解質組成物の作製において、樹脂バインダーとして、ＳＥＰＳ（クラレ社製、セプトン（登録商標）２００５）を用いた。このことを除き、実施例２－１と同じ方法で実施例２－３の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例２－３の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．２質量％であった。

[0258] ＜実施例２－４＞

固体電解質組成物の作製において、樹脂バインダーとして、ＳＥＥＰＳ（

クラレ社製、セプトン（登録商標）４０９９）を用いた。このことを除き、実施例２－１と同じ方法で実施例２－４の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例２－４の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．９質量％であった。

[0259] ＜実施例２－５＞

固体電解質組成物の作製において、樹脂バインダーとして、ＳＥＥＰＳ（クラレ社製、セプトン（登録商標）４０９９）とＰＶＤＦ（アルケマ社製、ＫＹＮＡＲ（登録商標）７６１）とを１：１の質量比率で含む混合物を用いた。このことを除き、実施例２－１と同じ方法で実施例２－５の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例２－５の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．２質量％であった。

[0260] ＜実施例２－６＞

固体電解質組成物の作製において、樹脂バインダーとして、ＳＢＲ（旭化成社製、タフデン（登録商標）２１００Ｒ）を用いた。このことを除き、実施例２－１と同じ方法で実施例２－６の固体電解質組成物および固体電解質シートを作製した。実施例２－６の固体電解質組成物の固形分濃度は、３１．１質量％であった。

[0261] ＜固体電解質シートの評価＞

［イオン伝導度測定］

実施例２－１から２－６の固体電解質シートのイオン伝導度を以下の方法で測定した。

[0262] 露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質シートを２０ｍｍ×２０ｍｍ角の打ち抜きで基材ごと打ち抜いた。続いて、基材、固体電解質シート、固体電解質シート、基材、およびシリコーンゴムフィルムを金型の中でこの順に積層させ、積層体を作製した。１００℃、６２０ＭＰａの圧力で積層体を加圧成形した。シリコーンゴムフィルムを取り除き、押切機を用いて積層体の周辺端部を切り落とした。基材のそれぞれにタブリード付きの銅箔を貼り付けた。積層体をアルミラミネートフィルム内に真空封

止することでイオン伝導度測定用サンプルを作製した。

[0263] 続いて、金属板、シリコンゴムシート、サンプル、シリコンゴムシート、および金属板をこの順で挟み、４本のボルト（Ｍ６）を１Ｎ・ｍのトルクで締めることでサンプルを拘束し、２５℃の恒温槽に配置した。ポテンショスタット／ガルバノスタット（Solartron Analytical社製、１４７０Ｅ）と周波数応答アナライザー（Solartron Analytical社製、１２５５Ｂ）とを用い、電気化学的交流インピーダンス法により各サンプルのイオン伝導度を求めた。

[0264] ［レオロジー測定］

実施例２－１から実施例２－６の固体電解質シートについて、先に説明した方法によってレオロジー測定を実施した。

[0265] ［面粗さ測定］

先に説明した方法によって、実施例２－１から実施例２－６の固体電解質シートの面粗さを測定した。

[0266] 以上の測定の結果を表２に示す。表２中の樹脂バインダーの種類ＡからＦは、それぞれ、下記の樹脂に対応する。

Ａ：水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（ＳＥＢＳ）タフテックＮ５０４

Ｂ：水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（ＳＥＢＳ）タフテックＨ１０５３

Ｃ：水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（ＳＥＰＳ）セプトン２００５

Ｄ：水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（ＳＥＥＰＳ）セプトン４０９９

Ｅ：水素添加スチレン系熱可塑性エラストマー（ＳＥＥＰＳ）セプトン４０９９とポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）ＫＹＮＡＲ７６１とを１：１の質量比率で含む混合物

Ｆ：溶液重合スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）タフデン２１００Ｒ

[0267] [表2]

	溶媒のHSP極性項 δp	樹脂バインダー	固体電解質組成物のレオロジー					固体電解質シートの特性	
			粘度		降伏応力 [Pa]	動的粘弾性		面粗さ 算術平均高さ Sa[μm]	イオン伝導度 [mS/cm]
			せん断速度 1/s条件 [Pa·s]	せん断速度 1000/s条件 [mPa·s]		ひずみ γ [%]	貯蔵弾性率 G' [Pa]	損失正接 tanδ	
実施例2—1	5.0	A	4.3	23.8	5.8	22.9	5.3	2.30	0.36	0.23
実施例2—2	5.0	B	2.4	13.3	4.0	14.0	7.3	2.30	0.36	0.25
実施例2—3	5.0	C	3.9	24.4	4.8	18.2	7.8	2.58	0.28	0.31
実施例2—4	5.0	D	6.0	45.3	9.2	19.2	9.8	1.77	0.32	0.31
実施例2—5	5.0	E	4.4	21.6	7.5	13.6	15.4	1.62	0.28	0.14
実施例2—6	5.0	F	5.2	33.8	3.8	15.4	5.0	0.80	0.38	0.34

[0268] 表２に示すように、ＨＳＰの極性項δｐの値が０より大きく、５．９より小さい溶媒、又は０．６以上５．７以下の溶媒とスチレンに由来する繰り返し単位を含むエラストマーの樹脂バインダーとを含む固体電解質組成物から製造された固体電解質シートの面粗さは低く、その表面平滑性は高かった。実施例２－１から２－６の全ての固体電解質シートが０．１ｍＳ／ｃｍ以上の高いイオン伝導度を示した。

[0269] ＜実施例３－１＞

［固体電解質シートの作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、すき間１００μｍの４面式アプリケーターを用いて実施例１－９の固体電解質組成物をポリイミドフィルム上に塗布して塗布膜を形成した。真空中、１００℃、１時間の条件で塗布膜を乾燥させて実施例３－１の固体電解質シートを作製した。実施例３－１の固体電解質シートの厚さは加圧後８μｍであった。

[0270] ［電池の作製］

黒鉛、ＬＰＳおよびＳＥＢＳを含む負極合材を銅箔上に塗布して乾燥させた。これにより、加圧後厚さ９０μｍの負極を得た。

[0271] Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2、ＬＰＳおよびＳＥＢＳを含む正極合材を銅箔上に塗布して乾燥させた。これにより、加圧後厚さ５５μｍの正極を得た。

[0272] 露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質シートを２０ｍｍ×２０ｍｍ角の打ち抜きで基材ごと打ち抜いた。続いて、負極、硫化物固体電解質（ＬＰＳ、加圧後厚さ１５μｍ）、固体電解質シート、基材、およびシリコーンゴムフィルムを金型の中でこの順に積層させ、積層体を作製した。１００℃、１５０ＭＰａの圧力で積層体を加圧して負極上に固体電解質シートを転写した。基材およびシリコーンゴムフィルムを積層体から取り除いた後、負極と固体電解質シートとの積層体、正極、およびシリコーンゴムフィルムを金型の中でこの順に積層させ、発電要素を作製した。１００℃、６２０ＭＰａの圧力で発電要素を加圧成形した。シリコーンゴムフィ

ルムを取り除き、マイクロメータを用いて発電要素の厚さを測定した。その結果、実施例３－１の発電要素の厚さは１９０μｍであった。続いて、押切機を用いて発電要素の周辺端部を切り落とした。負極および正極のそれぞれにタブリード付きの銅箔を貼り付けた。発電要素をアルミラミネートフィルムでできた容器内に真空封止することで実施例３－１の電池を作製した。

[0273] ＜実施例３－２＞

［固体電解質シートの作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、ダイコーターを用いて実施例１－１０の固体電解質組成物を正極上に塗布して塗布膜を形成した。８０℃から１１０℃の温度で塗布膜を熱風乾燥させて実施例３－２の固体電解質シートを作製した。実施例３－２の固体電解質シートの厚さは加圧後６μｍであった。

[0274] ［電池の作製］

露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質シートを２０ｍｍ×２０ｍｍ角の打ち抜きで正極ごと打ち抜いた。続いて、負極、硫化物固体電解質（ＬＰＳ、加圧後厚さ１５μｍ）、固体電解質シート、正極、およびシリコーンゴムフィルムを金型の中でこの順に積層させ、発電要素を作製した。１００℃、６２０ＭＰａの圧力で発電要素を加圧成形した。シリコーンゴムフィルムを取り除き、マイクロメータを用いて発電要素の厚さを測定した。その結果、実施例３－２の発電要素の厚さは１８６μｍであった。続いて、押切機を用いて発電要素の周辺端部を切り落とした。負極および正極のそれぞれにタブリード付きの銅箔を貼り付けた。発電要素をアルミラミネートフィルムでできた容器内に真空封止することで実施例３－２の電池を作製した。

[0275] ＜実施例３－３＞

［固体電解質シートの作製］

黒鉛、ＬＰＳおよびＳＥＢＳを含む負極合材を銅箔上に塗布して乾燥させた。これにより、加圧後厚さ９０μｍの負極を得た。負極上に硫化物固体電

解質（ＬＰＳ）の層を加圧後１５μｍの厚さで積層させ、積層体を作製した。

[0276] 露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、ダイコーターを用いて実施例１－１０の固体電解質組成物を積層体上に塗布して塗布膜を形成した。８０℃から１１０℃の温度で塗布膜を熱風乾燥させて実施例３－３の固体電解質シートを作製した。実施例３－３の固体電解質シートの厚さは加圧後５μｍであった。

[0277] ［電池の作製］

Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2、ＬＰＳおよびＳＥＢＳを含む正極合材を銅箔上に塗布して乾燥させた。これにより、加圧後厚さ５５μｍの正極を得た。

[0278] 露点－６０℃以下のアルゴングローブボックス内で、固体電解質シートを２０ｍｍ×２０ｍｍ角の打ち抜きで負極ごと打ち抜いた。続いて、負極と硫化物固体電解質と固体電解質シートとの積層体、正極、およびシリコーンゴムフィルムを金型の中でこの順に積層させ、発電要素を作製した。１００℃、６２０ＭＰａの圧力で発電要素を加圧成形した。シリコーンゴムフィルムを取り除き、マイクロメータを用いた電池の厚さを測定した。その結果、実施例３－３の発電要素の厚さは１８４μｍであった。続いて、押切機を用いて発電要素の周辺端部を切り落とした。負極および正極のそれぞれにタブリード付きの銅箔を貼り付けた。発電要素をアルミラミネートフィルムでできた容器内に真空封止することで実施例３－３の電池を作製した。

[0279] ＜比較例３－１＞

固体電解質シートの作製において、固体電解質組成物として、比較例１－３の固体電解質組成物を用いた。このことを除き、実施例３－１の方法と同じ方法で比較例３－１の固体電解質シートと電池を製造した。比較例３－１の電池の厚さは２９９μｍであった。比較例３－１の固体電解質シートの厚さは加圧後９０μｍであった。

[0280] ＜電池の評価＞

［充放電試験］

実施例３－１から３－３および比較例３－１の電池の充放電試験を以下の条件で実施した。

[0281] 金属板、シリコンゴムシート、電池、シリコンゴムシート、および金属板をこの順で挟み、４本のボルト（Ｍ６）を１Ｎ・ｍのトルクで締めることで電池を拘束し、２５℃の恒温槽に配置した。続いて、正極活物質（Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2）の理論容量に対して０．０５Ｃレートとなる電流値の電流密度で、電圧４．２Ｖまで電池を充電した。その後、０．０５Ｃレートとなる電流値の電流密度で、電圧２．５Ｖまで電池を放電させた。次に、０．０５Ｃレートとなる電流値の電流密度で、電圧４．２Ｖまで電池を充電させた。その後、０．３Ｃレートとなる電流値の電流密度で、電圧２．５Ｖまで電池を放電させた。以上の測定より、各電池の０．３Ｃ放電容量［Ａｈ／ｃｍ^2］、０．３Ｃ平均放電電圧［Ｖ］、およびエネルギー密度を得た。エネルギー密度は、下記式から求めた。

[0282] エネルギー密度＝１０００×（０．３Ｃ放電容量×０．３Ｃ平均放電電圧）／（電池の厚さ［ｃｍ］）

[0283] ［面粗さ測定］

先に説明した方法によって、実施例３－１から３－３および比較例３－１の固体電解質シートの面粗さを測定した。

[0284] 以上の測定の結果を表３に示す。

[0285]

[表3]

	溶媒のHSP極性項δp	固体電解質シートの作製		面粗さ 算術平均高さ Sa[μm]	電池の特性				
		塗布方法	電極または基材		厚さ [μm]	固体電解質シートの厚さ [μm]	0.3C 放電容量 [mAh/g]	0.3C 平均放電電圧 [V]	エネルギー密度 [Wh/L]
実施例3－1	5.0	アプリケーター	ポリイミドフィルム	0.32	190	8	157	3.48	470
実施例3－2	5.1	ダイコーター	正極	0.36	186	6	170	3.49	530
実施例3－3	5.1	ダイコーター	負極-硫化物固体電解質	0.34	184	5	154	3.44	480
比較例3－1	6.2	アプリケーター	ポリイミドフィルム	1.88	299	90	141	3.43	270

[0286] 表３に示すように、実施例３－１から３－３の電池は、１μｍ以上２０μｍ以下の厚さを有する固体電解質シートを備えており、高いエネルギー密度を示した。比較例３－１の電池に使用された固体電解質シートの厚さは９０μｍであった。比較例３－１の電池のエネルギー密度は低く、０．３Ｃ放電容量も少なかった。

[0287] 実施例３－１から３－３を比較すると、固体電解質シートを作製するときの塗布方法と基板が互いに異なっているにもかかわらず、実施例３－１から３－３の全てで良好な結果が得られた。このことは、本開示の技術による効果が塗布方法および基板の種類に依存せず得られることを示している。

[0288] 比較例３－１の固体電解質シートの厚さが９０μｍであった理由は以下の通りである。すなわち、ＨＳＰの極性項δｐが大きい溶媒を含む固体電解質組成物（比較例１－３）を用いたため、比較例３－１では薄い固体電解質シートを作製することが困難であった。

産業上の利用可能性

[0289] 本開示の固体電解質組成物は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池の製造に使用されうる。

符号の説明

[0290] １０１　固体電解質
１０２　溶媒
１０３　樹脂バインダー
２０１　固体電解質シート
２０２　電極
２０３　基材
３０１　正極
３０２　電解質層
３０３　負極
１０００　固体電解質組成物
２００１　電極

２００２　転写シート

３０００　電池

請求の範囲

[請求項1] 溶媒と、

前記溶媒に分散した固体電解質と、

を含み、

前記固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質を含み、

前記溶媒のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０より大きく、５．９より小さい、固体電解質組成物。

[請求項2] 前記溶媒のハンセン溶解度パラメータの極性項δｐが０．６以上５．７以下である、請求項１に記載の固体電解質組成物。

[請求項3] 前記ハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、およびＸ１を含み、

前記Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも１種であり、

前記Ｘ１は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種である、

請求項１又は２に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] 前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式（１）により表され、

$Li_{\alpha}M1_{\beta}X1_{\gamma}$ ・・・式（１）

ここで、α、β、およびγは、それぞれ独立して、０より大きい値である、

請求項３に記載の固体電解質組成物。

[請求項5] 前記Ｍ１は、イットリウムを含む、

請求項３または４に記載の固体電解質組成物。

[請求項6] 樹脂バインダーをさらに含む、

請求項１から５のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[請求項7] 前記樹脂バインダーは、エラストマーを含む、

請求項６に記載の固体電解質組成物。

[請求項8] 前記エラストマーは、スチレンに由来する繰り返し単位を含む、

請求項７に記載の固体電解質組成物。

[請求項9] 請求項１から８のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を電極または基材に塗布して塗布膜を形成することと、

前記塗布膜から前記溶媒を除去することと、

を含む、固体電解質シートの製造方法。

[請求項10] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置された電解質層とを備える電池の製造方法であって、

請求項９に記載の方法によって製造された固体電解質シートを準備することと、

前記固体電解質シートが前記電解質層として前記正極と前記負極との間に配置されるように、前記正極および前記負極を組み合わせることと、

を含む、電池の製造方法。

[請求項11] 固体電解質シートであって、

ハロゲン化物固体電解質と、

前記ハロゲン化物固体電解質に付着した樹脂バインダーと、

を含み、

前記固体電解質シートの厚さが１μｍ以上２０μｍ以下であり、

前記固体電解質シートの主表面の算術平均高さＳａが０．３７μｍ以下である、

固体電解質シート。

[請求項12] 正極と、

負極と、

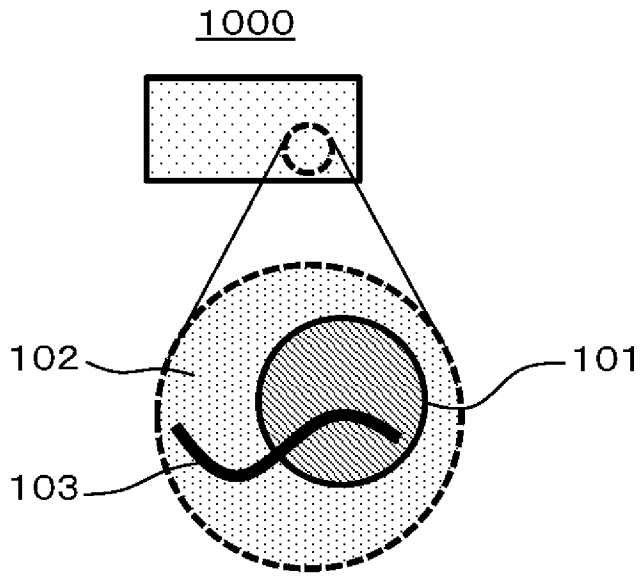
前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、

を備え、

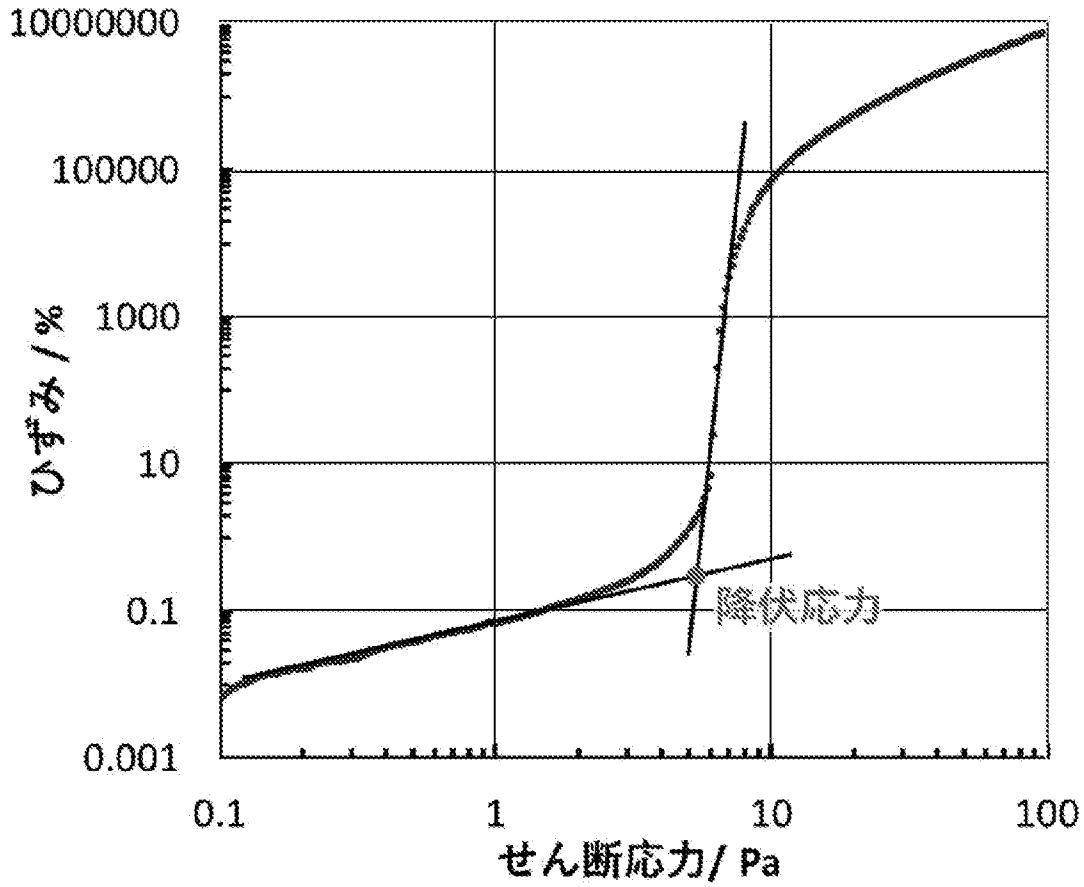
前記電解質層は、請求項１１に記載の固体電解質シートを含む、

電池。

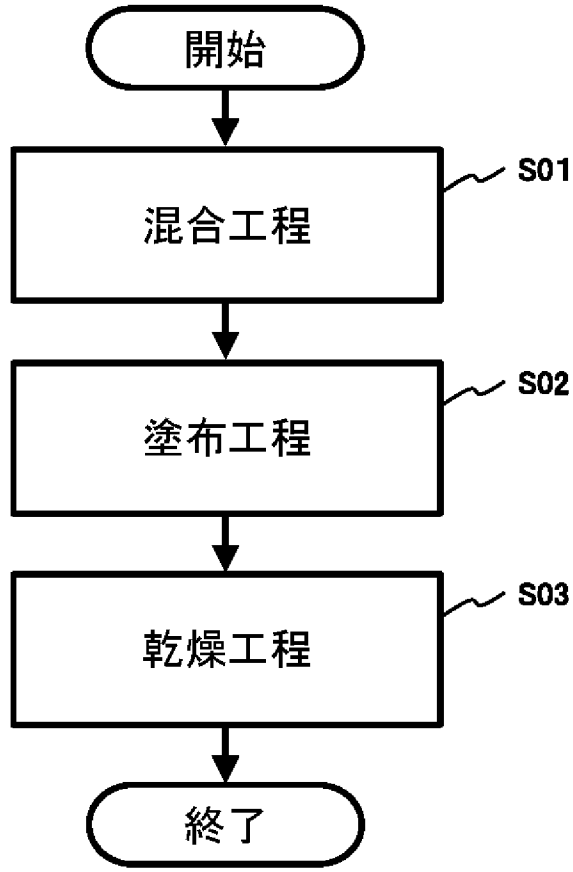
[図1]


1000
102
101
103

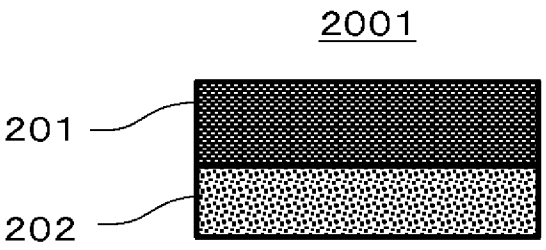
[図2]


10000000
100000
1000
10
0.1
0.001
ひずみ / %
降伏応力
0.1
1
10
100
せん断応力/ Pa

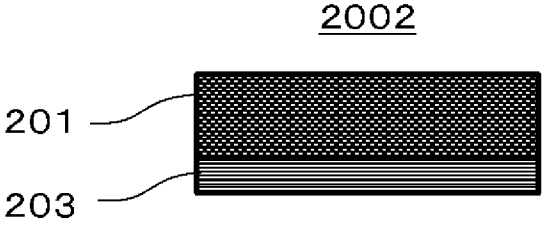
[図3]



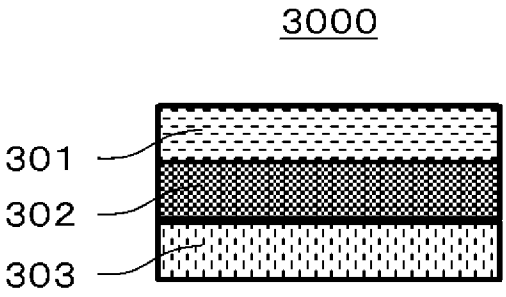
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/022959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i
FI: H01M10/0562; H01M10/0585; H01M10/052; H01B1/06 A; H01B13/00 Z
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01B1/06; H01B13/00

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 A	JP 04-033254 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 04 February 1992 (1992-02-04) claims, Detailed description of the invention	1-2, 6-12 3-5
A	JP 2015-002080 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 05 January 2015 (2015-01-05)	1-12
A	JP 2019-102412 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24)	1-12
A	JP 2016-139511 A (FUJIFILM CORPORATION) 04 August 2016 (2016-08-04)	1-12
A	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 08 February 2018 (2018-02-08)	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 August 2021 (13.08.2021)	31 August 2021 (31.08.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/022959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ASANO, Tetsuya et al., "Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries", ADVANCED MATERIALS, 2018, vol. 30, 1803075, DOI:10.1002/adma.201803075, entire text, all drawings	1-12
P, A	WO 2020/137189 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2021/022959

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 04-033254 A	04 Feb. 1992	US 5190695 A claims, specification	
JP 2015-002080 A	05 Jan. 2015	(Family: none)	
JP 2019-102412 A	24 Jun. 2019	(Family: none)	
JP 2016-139511 A	04 Aug. 2016	(Family: none)	
WO 2018/025582 A1	08 Feb. 2018	US 2019/0088995 A1 EP 3496202 A1 CN 108701860 A	
WO 2020/137189 A1	02 Jul. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/022959

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i
FI: H01M10/0562; H01M10/0585; H01M10/052; H01B1/06 A; H01B13/00 Z

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））

H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01B1/06; H01B13/00

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 04-033254 A (松下電器産業株式会社) 04.02.1992 (1992-02-04) 特許請求の範囲,発明の詳細な説明	1-2,6-12
A		3-5
A	JP 2015-002080 A (出光興産株式会社) 05.01.2015 (2015-01-05)	1-12
A	JP 2019-102412 A (トヨタ自動車株式会社) 24.06.2019 (2019-06-24)	1-12
A	JP 2016-139511 A (富士フイルム株式会社) 04.08.2016 (2016-08-04)	1-12
A	WO 2018/025582 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 08.02.2018 (2018-02-08)	1-12
A	Tetsuya ASANO et al., Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries, ADVANCED MATERIALS, 2018, Vol.30,1803075 , DOI: 10.1002/adma.201803075 全文,全図	1-12

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.08.2021	31.08.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮田　透 4X 4863

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
P, A	WO 2020/137189 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 02.07.2020 (2020-07-02)	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/022959

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 04-033254 A	04.02.1992	US 5190695 A 特許請求の範囲,明細書	
JP 2015-002080 A	05.01.2015	（ファミリーなし）	
JP 2019-102412 A	24.06.2019	（ファミリーなし）	
JP 2016-139511 A	04.08.2016	（ファミリーなし）	
WO 2018/025582 A1	08.02.2018	US 2019/0088995 A1 EP 3496202 A1 CN 108701860 A	
WO 2020/137189 A1	02.07.2020	（ファミリーなし）	