

(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
2020年2月20日(20.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/036055 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029610

(22) 国際出願日: 2019年7月29日(29.07.2019)

(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 2018-152285 2018年8月13日(13.08.2018) JP

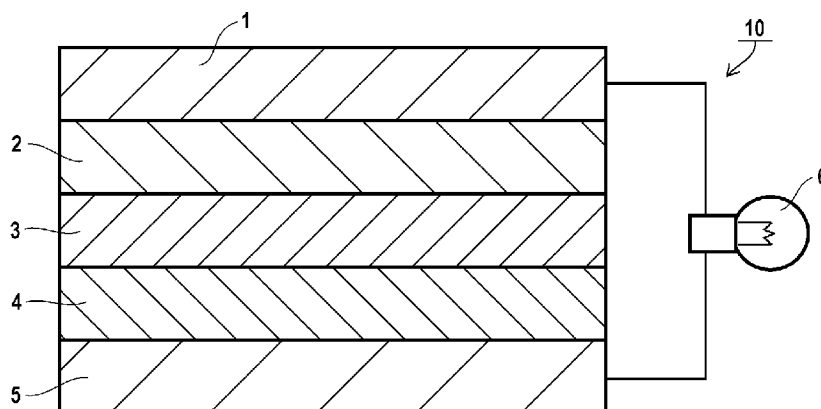
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 望月 宏顕 (MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 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). 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).

(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, ELECTRODE SHEET FOR ALL SOLID STATE SECONDARY BATTERY, AND 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、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池



(57) Abstract: Provided are: a solid electrolyte composition comprising an inorganic solid electrolyte, a dispersion medium, and a fibrous binder comprising a polymer having a modulus of elasticity of 0.1 to 1000 MPa and elastic deformation of 0.01 to 10000%, the binder having an average diameter D of 0.001 to 10 μm and an average length L of 0.1 μm to 1000 mm, and the ratio of the average length L to the average diameter D being 10 to 100000; a solid electrolyte-containing sheet that has a layer comprising this composition; an electrode sheet for an all solid state secondary battery; and an all solid state secondary battery.

(57) 要約: 無機固体電解質と、弾性率が0.1~1,000MPaで弾性変形率が0.01~10,000%であるポリマーからなるバインダーであって、平均径Dが0.001~10 μm 、平均長さLが0.1 μm ~1,000mm、平均径Dに対する平均長さLの比が10~100,000である繊維状のバインダーと、分散媒とを含む固体電解質組成物、この組成物で構成した層を有する、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を提供する。

東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体電解質組成物、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

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、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電又は過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、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の安全性及び信頼性を大きく改善することができる。

[0003] このような全固体二次電池において、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層等の構成層を形成する材料として、無機固体電解質、活物質及びバインダー（結着剤）等を含有する材料が、提案されている。

例えば、特許文献1には、無機固体電解質と、有機溶媒と、平均直径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であって、平均長さが $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、平均直径に対する平均長さの比が $10 \sim 100,000$ であり、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以下である線状構造体（具体的には、セルロース、カーボン、酸化亜鉛若しくは酸化チタンの各ナノファイバー）とを含有する固体電解質組成物が記載されている。また、特許文献2には、少なくとも硫化リチウム

を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン導電性固体電解質と、高分子弾性体（具体的にはフッ素樹脂及びポリエステル樹脂）とを乾式混練し、得られた混合体を成形してなる固体電解質成形体が記載されている。

[0004] 特許文献3には、平均粒径1 μm 以下の金属粒子を結着材（具体的にはポリフッ化ビニリデン）によって集電体上に付着させてなる電極を負極とする非水系二次電池が記載されている。この電極を負極とした非水系二次電池は、従来の黒鉛系電極材料よりも、高容量で、かつ充放電に伴う容量の減少が小さいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016／199805号

特許文献2：特開平6－76828号公報

特許文献3：特開2000－12014号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 全固体二次電池の構成層は、無機固体電解質、必要により活物質、更には粒子状のバインダーを含有する場合はバインダー等の固体粒子で形成されるため、固体粒子間に良好な界面状態を形成しにくい。例えば、無機固体電解質、活物質等の界面接触が十分でないと界面抵抗が高くなる（イオン伝導度、電池容量が低下する。）。また、固体粒子同士の結着性が弱いと、十分な強度の構成層とならない。更には、全固体二次電池の充放電（リチウムイオンの放出吸収）に伴う構成層、とりわけ活物質層の収縮膨張による固体粒子同士の接触不良が起こる。こうして、電気抵抗が上昇し、更には電池性能が急速に低下して電池寿命の短命化を招く。

しかも、近年、全固体二次電池の開発が急速に進展しており、上記問題の克服に加えて、放電容量及び放電容量密度等の電池性能の更なる改善も求められている。

[0007] 本発明は、全固体二次電池の構成層を形成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池において、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑えて固体粒子を強固に結着させ、充放電を繰り返しても優れた放電容量及び放電容量密度を維持できる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この固体電解質組成物で構成した層を有する、固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、特定の弾性率及び弾性変形率を満たすポリマーで、特定のサイズ（平均径D、平均長さL、及び平均径Dに対する平均長さLの比）を満たす繊維状に形成したバインダーと無機固体電解質及び分散媒とを組み合わせることで調製した固体電解質組成物が、固体粒子間の界面抵抗を抑制しつつ、固体粒子が強固に結着した高強度の層を形成できること、を見出した。しかも、この層を構成層として備えた全固体二次電池が、充放電を繰り返しても高い放電容量及び放電容量密度を維持でき、良好な電池寿命を示すこと、を見出した。本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0009] 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と、

下記特性（P1）及び（P2）を満たすポリマーからなるバインダーであって、下記特性（B1）～（B3）を満たす繊維状のバインダーと、分散媒と、を含む固体電解質組成物。

（P1）弾性率：0.1～1,000MPa

（P2）弾性変形率：0.01～10,000%

（B1）平均径D：0.001～10μm

（B2）平均長さL：0.1μm～1,000mm

（B3）平均径Dに対する平均長さLの比L/D：10～100,0

00

<2>ポリマーが、炭素数5以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分を少なくとも一つ有する<1>に記載の固体電解質組成物。

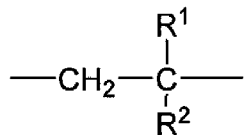
<3>ポリマーが、下記官能基群(a)から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する<1>又は<2>に記載の固体電解質組成物。

官能基群(a)

酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基

[0010] <4>ポリマーが、下記式(1-1)~(1-6)のいずれかで表される構成成分を有する<1>~<3>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

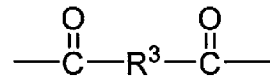
[化1]



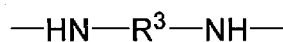
式(1-1)



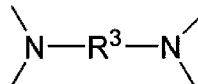
式(1-2)



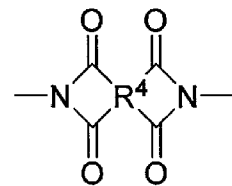
式(1-3)



式(1-4)



式(1-5)



式(1-6)

式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子；アルキル基；ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖若しくはポリエステル鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基；アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルファニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、若しくは、ヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を有する金属化合物からなる基を有する1価の置換基；又は；炭素-炭素不飽和基を有する置換基を示す。

R^3 は、炭化水素鎖；ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、

ポリカーボネート鎖若しくはポリエステル鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の連結基；アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルファニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、若しくは、ヒドロキシ基若しくはアルコキシド基を有する金属化合物からなる基を有する連結基；又は；炭素－炭素不飽和基を有する連結基を示す。

R⁴は芳香族若しくは脂肪族の連結基を示す。

[0011] <5>活物質を含有する<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<6>活物質が、リチウムと合金化可能な活物質である<5>に記載の固体電解質組成物。

<7>ポリマーのガラス転移温度が、-120～80℃である<1>～<6>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<8>無機固体電解質が、硫化物系固体電解質である<1>～<7>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<9>上記<1>～<8>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層を有する固体電解質含有シート。

<10>上記<5>又は<6>に記載の固体電解質組成物で構成した活物質層を有する全固体二次電池用電極シート。

<11>正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

正極活物質層、負極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層が、<1>～<8>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で構成した層である、全固体二次電池。

<12>負極活物質層が、<5>又は<6>に記載の固体電解質組成物で構成した層である<11>に記載の全固体二次電池。

発明の効果

[0012] 本発明の固体電解質組成物は、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑えて固体

粒子を強固に結着させ、充放電を繰り返しても優れた放電容量及び放電容量密度を実現できる固体電解質層を形成できる。したがって、本発明は、全固体二次電池の構成層を形成する材料として用いることにより、得られる全固体二次電池において、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑えて固体粒子を強固に結着させ、充放電を繰り返しても優れた放電容量及び放電容量密度を実現できる固体電解質組成物を提供できる。この固体電解質組成物で構成した層を有する、固体電解質含有シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供できる。

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

図面の簡単な説明

[0013] [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

[0014] 本発明において、「～」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。

本発明において、単に「アクリル」又は「（メタ）アクリル」と記載するときは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

本発明において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本発明において置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本明細書において、単に、ＹＹＹ基と記載されている場合であっても、このＹＹＹ基は、置換基を有しない態様に加えて、更に

置換基を有する態様も包含する。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、後述する置換基Tが挙げられる。

本発明において、特定の符号で示された置換基等が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

[0015] 本発明において、ポリマー及びオリゴマー（重合鎖を含む。）の分子量は、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質量平均分子量をいう。その測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー等の種類によっては適宜適切な溶離液を選定することもできる。

（条件1）

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

キャリア：10mM LiBr／N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

（条件2）

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000（いずれも商品名、東ソー社製）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

[0016] [固体電解質組成物]

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質と、下記繊維状のバインダーと、分散媒とを含有する。この固体電解質層組成物は後述する無機固体電解質を含有する点で無機固体電解質含有組成物ともいう。

繊維状のバインダーは、下記特性（P1）及び（P2）を満たすポリマーからなるバインダーであって、下記特性（B1）～（B3）を満たす、繊維状の形状をしたバインダー（本発明において、単に、繊維状バインダーということがある。）である。

（P1）弾性率：0.1～1,000 MPa

（P2）弾性変形率：0.01～10,000%

（B1）平均径D：0.001～10 μm

（B2）平均長さL：0.1 μm～1,000 mm

（B3）平均径Dに対する平均長さLの比：10～100,000

[0017] 本発明の固体電解質組成物においては、無機固体電解質及び繊維状バインダーが固体状態で分散媒中に分散された分散状態にある。

繊維状バインダーは、構成層、又は後述する固体電解質組成物の塗布乾燥層としたときに、無機固体電解質等の固体粒子同士、更には隣接する層（例えば集電体）と固体粒子とを結着させることができればよく、固体電解質組成物の上記分散状態において、固体粒子同士を必ずしも結着させていなくてもよい。また、固体電解質組成物中の、繊維状バインダーの分散状態（存在状態）も特に制限されない。例えば、分散状態は、固体電解質組成物において、繊維状バインダーが単独で存在（分散）する状態、複数の繊維状バインダーが凝集若しくは集合した繊維膜として存在する態様、更には無機固体電解質等との複合体として存在する状態のいずれでもよく、これら2以上の状

態が混在する状態であってもよい。繊維膜としては、（三次元）網目構造を有していることが好ましく、例えば、複数の繊維状バインダーが重なって若しくは絡み合って形成される不織布状（薄綿状、ウェブ状）が挙げられる。複合体としては、特に限定されず、例えば、無機固体電解質の間（間隙若しくは界面）に繊維状バインダー若しくは繊維膜が取り込まれた態様、繊維状バインダー若しくは繊維膜が無機固体電解質を被覆若しくは囲繞する態様、更にはこれらが併存する態様が挙げられる。固体電解質組成物が活物質若しくは導電助剤を含有する場合、活物質及び導電助剤も無機固体電解質と同様に複合体を形成していると考えられる。

繊維状バインダーは、上記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマーで形成され、1分子のポリマーで形成されていてもよいが、通常、数分子のポリマーが束になって繊維状に形成されている。

[0018] 本発明の固体電解質組成物が、無機固体電解質と繊維状バインダーと分散媒とを含有していると、固体電解質組成物で形成した構成層は、固体粒子間の界面抵抗の上昇（固体粒子間の接触抵抗）を抑えて固体粒子を強固に結着させることができ、この構成層を有する全固体二次電池は充放電を繰り返しても優れた放電容量及び放電容量密度を維持できる。その理由の詳細は、まだ定かではないが、次のように考えられる。

[0019] 本発明の固体電解質組成物が含有する繊維状バインダーは、後述するように、上記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマーで、上記特性（B 1）～（B 3）を満たす、繊維状の形状をしている。そのため、固体粒子間又は固体粒子と集電体間を特定の弾性率及び弾性変形率を満たすポリマーからなるバインダーが橋架け（接合）している構造（例えば上記複合体）を固体電解質組成物内で形成していると考えられる。その結果、この固体電解質組成物で形成した構成層は、固体粒子同士が強固に結着され、また集電体上に構成層を形成する場合には集電体と固体粒子とが強固に結着する。こうして膜強度が向上した構成層を有する全固体二次電池は、充放電に伴う構成層、とりわけ活物質層の収縮膨張が生じて、上記特性（P 1）及び（P 2）を満

たすポリマーで形成された繊維状バインダーが、この体積変化によく追従若しくは体積変化を吸収して、固体粒子同士の結着状態を維持できる。これにより電気抵抗の上昇、更には電池寿命の短命化を抑制できると考えられる。

一方、繊維状バインダーは、繊維として形態が細長く、しかも固体電解質層においても上述のような繊維膜、更には固体粒子との上記複合体を形成すると考えられる。そのため、上述の強固な結着性を維持しつつも、固体粒子の表面を過剰に被覆（付着）することなく、固体粒子同士の接触を確保できる。これにより、イオン伝導パスが維持され、固体粒子間の界面抵抗を低く抑えることができ、しかも放電容量（放電容量密度）を高めることができると考えられる。

上述のように、本発明の固体電解質組成物で構成した構成層は、固体粒子同士の接触状態（イオン伝導パスの構築量）及び固体粒子同士等の結着力がバランスよく改善され、十分なイオン伝導パスを構築しつつも、固体粒子同士等が強固な結着性で結着され、固体粒子間の界面抵抗が小さくなると考えられる。このような優れた特性を示す構成層を備えた各シート又は全固体二次電池は、電気抵抗の上昇を抑えて高い放電容量（放電容量密度）を示し、更にはこの高い放電容量を、充放電を繰り返したとしても、維持できる。

[0020] 本発明の固体電解質組成物は、分散質として、無機固体電解質に加えて、活物質、必要により導電助剤等を含有する態様も包含する（この態様の組成物を電極用組成物ともいう。）。本発明の固体電解質組成物は、充放電に伴う体積変化が大きな負極活物質を含有していても、負極活物質（負極活物質層）の体積変化に追従若しくは体積変化を吸収して固体粒子の結着状態及び接触状態を維持でき、上述の優れた作用効果を示す。したがって、本発明の固体電解質組成物は、負極活物質を含有する態様が好ましい態様の1つである。

[0021] 本発明の固体電解質組成物は、非水系組成物である。本発明において、非水系組成物とは、水分を含有しない態様に加えて、含水率（水分含有量ともいう。）が50ppm以下である形態をも包含する。非水系組成物において

、含水率は、20 ppm以下であることが好ましく、10 ppm以下であることがより好ましく、5 ppm以下であることが更に好ましい。含水量は、固体電解質組成物中に含有している水の量（固体電解質組成物に対する質量割合）を示す。含水量は、固体電解質組成物を0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過し、カールフィッシャー滴定により求めることができる。

[0022] 以下、本発明の固体電解質組成物が含有する成分及び含有しうる成分について説明する。

[0023] <無機固体電解質>

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（LiPF₆、LiBF₄、LiFSI、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第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。

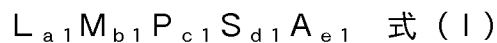
[0024] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン伝導性を有する。無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。例えば、無機固体電解質としては、（i）硫化物系無機固体電解質、（ii）酸化物系無機固体電解質、（iii）ハロゲン化物系無機固体電解質、及び、（iv）水素化物系固体電解質が挙げられ、高いイオン伝導度と粒子間界面接合の容易さの点で、硫化物系無機固体電解質が好ましい。

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性を有することが好ましい。

[0025] (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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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 (例えば五硫化二リン (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。

[0029] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0030] 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。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0031] (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。

酸化物系無機固体電解質は、イオン伝導度として、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0032] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [$x_a = 0.3 \sim 0.7$, $y_a = 0.3 \sim 0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}\text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In、Snの少なくとも1種以上の元素であり x_c は $0 < x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 < y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 < z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 < n_c \leq 6$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$)、 Li_3BO_3 — Li_2SO_4 、 Li_2O — B_2O_3 — P_2O_5 、 Li_2O — SiO_2 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w

は $w < 1$)、L I S I C O N (L i t h i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $L i_{3.5} Z n_{0.25} G e O_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $L a_{0.55} L i_{0.35} T i O_3$ 、N A S I C O N (N a t r i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $L i T i_2 P_3 O_{12}$ 、 $L i_{1+x_h+y_h} (A l, G a)_{x_h} (T i, G e)_{2-x_h} S i_{y_h} P_{3-y_h} O_{12}$ (ただし、 $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する $L i_7 L a_3 Z r_2 O_{12}$ (L L Z) 等が挙げられる。またL i、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 ($L i_3 P O_4$)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した $L i P O N$ 、 $L i P O D^1$ (D^1 は、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z r、N b、M o、R u、A g、T a、W、P t、A u等から選ばれた少なくとも1種) 等が挙げられる。また、 $L i A^1 O N$ (A^1 は、S i、B、G e、A l、C、G a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。

[0033] (i i i) ハロゲン化物系無機固体電解質

ハロゲン化物系無機固体電解質は、ハロゲン原子を含有し、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。

ハロゲン化物系無機固体電解質としては、特に制限されないが、例えば、 $L i C l$ 、 $L i B r$ 、 $L i I$ 、ADVANCED MATERIALS, 2018, 30, 1803075に記載の $L i_3 Y B r_6$ 、 $L i_3 Y C l_6$ 等の化合物が挙げられる。中でも、 $L i_3 Y B r_6$ 、 $L i_3 Y C l_6$ を好ましい。

[0034] (i v) 水素化物系無機固体電解質

水素化物系無機固体電解質は、水素原子を含有し、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。

水素化物系無機固体電解質としては、特に制限されないが、例えば、 $L i B H_4$ 、 $L i_4 (B H_4)_3 I$ 、 $3 L i B H_4 - L i C l$ 等が挙げられる。

[0035] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、無機固体電解質の平均粒径（体積平均粒子径）は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。無機固体電解質の平均粒径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて 20 mL サンプル瓶中で $1\text{ 質量}\%$ の分散液を希釈調製する。希釈後の分散液試料は、 1 kHz の超音波を 10 分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度 25°C で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを 50 回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

[0036] 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、特に制限されないが、分散性、界面抵抗の低減及び結着性の点で、固形分 $100\text{ 質量}\%$ において、 $50\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $90\text{ 質量}\%$ 以上であることが更に好ましい。上限としては、同様の観点から、 $99.9\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $99.5\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $99\text{ 質量}\%$ 以下であることが特に好ましい。ただし、固体電解質組成物が後述する活物質を含有する場合、固体電解質組成物中の無機固体電解質の上記含有量は、無機固体電解質と活物質との合計含有量とする。

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 150°C で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発若しく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。

[0037] <繊維状バインダー>

本発明の固体電解質組成物が含有する繊維状バインダーは、下記特性（B1）～（B3）を満たす繊維状（高アスペクト比の線素材）のバインダーである。固体電解質組成物に含有させるバインダーとしてこのような繊維状バインダーを用いると、固体粒子同士の接触状態と結着力とに優れた層を形成でき、充放電を繰り返しても優れた電池性能を維持する全固体二次電池とすることができるという効果が得られる。

（B1）平均径D：0.001～10 μ m

（B2）平均長さL：0.1 μ m～1,000mm

（B3）平均径Dに対する平均長さLの比L/D：10～100,000

[0038] 繊維状バインダーの平均径Dは、0.001～10 μ mであり、上記効果（固体粒子同士の接触状態及び結着力の向上、更には充放電を繰り返したときの優れた電池性能）をより高水準で達成できる点で、0.005～5 μ mであることが好ましく、0.01～1 μ mであることが好ましく、0.02～0.8 μ mであることが更に好ましく、0.1～0.5 μ mであることが特に好ましい。

繊維状バインダーの平均長さLは、0.1 μ m～1,000mmであり、上記効果をより高水準で達成できる点で、0.5 μ m～100mmであることが好ましく、1 μ m～10mmであることが好ましく、5 μ m～1mmであることが更に好ましく、10～200 μ mであることが特に好ましい。

繊維状バインダーの、平均径Dに対する平均長さLの比L/Dは、10～100,000であり、上記効果をより高水準で達成できる点で、20～50,000であることが好ましく、30～10,000であることが好ましく、35～8,000であることが更に好ましく、40～2,000であることが特に好ましい。

本発明において、平均径D、平均長さL及び比L/Dは、それぞれ独立に

、本発明で規定する範囲内にあればよいが、平均径Dの上記各範囲と、平均長さLの上記各範囲又は比 L/D の上記各範囲とを適宜に組み合わせることができる。中でも、上記効果を更に高水準で達成できる点で、 $0.1 \sim 0.5 \mu m$ の平均径Dと、 $10 \sim 200 \mu m$ の平均長さL、又は、 $40 \sim 2000 \mu m$ の比 L/D との組み合わせが好ましい。

[0039] 繊維状バインダーの平均径D及び平均長さLは以下のようにして測定し、得られた測定値から比 L/D を算出する。

すなわち、平均径D及び平均長さLは、繊維状バインダーのサイズに応じて、電子顕微鏡像又は光学顕微鏡像を画像処理することにより、以下のようにして求める。この測定（観察）は、繊維状バインダーの全体が見えている状態で行う必要がある。そのため、電子顕微鏡を用いた測定（観察）以外でも、例えば繊維状バインダーの平均長さLが $100 \mu m$ を超える場合には、光学顕微鏡等を用いて測定（観察）してもよい。

後述するポリマー溶液から調製した繊維状バインダーの集合体を、走査型電子顕微鏡（SEM、XL30（商品名）、PHILIPS社製）を用いて任意の3視野を観察して、SEM像を得る。この3視野のSEM画像を、それぞれ、BMP（ビットマップ）ファイルに変換し、旭エンジニアリング社製のIP-1000PC（商品名）の統合アプリケーションである「A像くん」で、50本の繊維状バインダーの画像を取り込み、画像中で重なりがなく、繊維状バインダーの全体が見えている状態で、各繊維状バインダーの繊維幅（繊維径）と繊維長さを読み取る。ここで、繊維状バインダーの繊維幅は1本の繊維状バインダーの繊維長さを4等分した5箇所の繊維幅の平均値とする。50本の繊維状バインダーの繊維径のうち、上下5点（繊維径が最も大きいものから順に5点と最も小さいものから順に5点の合計10点）を除く40点の平均値を求めて、この平均値を繊維状バインダーの平均径Dとする。同様に、50本の繊維状バインダーの繊維長さのうち、上下5点を除く40点の平均値を求めて、この平均値を繊維状バインダーの平均長さLとする。こうして得られた平均長さLを平均径Dで除して、平均径Dに対する

平均長さ L の比 L/D を算出する。

[0040] 固体電解質組成物又は構成層中の繊維状バインダーについて、平均径 D 、平均長さ L 及び比 L/D を測定する場合、これら組成物又は構成層から次のようにして取り出した（抽出した）繊維状バインダーを測定対象とする。繊維状バインダーの取り出し方法は、繊維状バインダーのサイズ変化を起こさない方法（条件）であればよく、例えば、分散媒として使用する溶媒で組成物又は構成層を洗浄する方法が適用できる。このとき、繊維状バインダーを溶解しない溶媒を用いる。

[0041] 上記繊維状バインダーは、下記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマー（重合体）で形成されている。特許文献 1 及び 2 に記載されるように、全固体二次電池に用いる固体電解質組成物には、通常、樹脂若しくは無機化合物等からなるバインダーが用いられてきた。しかし、バインダーを形成する材料として通常用いられない下記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマーを用いて、しかも特定のサイズを持つ繊維状のバインダーとすることにより、上述のように、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑えて固体粒子が強固に結着した層を形成でき、充放電を繰り返しても低抵抗で高い放電容量（放電容量密度）を維持する全固体二次電池を製造できるという効果が得られる。

下記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマー（本発明において、便宜上、バインダー形成ポリマーということがある。）は繊維化しにくく、上記固体粒子用のバインダーとしてはセルロース等の剛直な構造を有するポリマーで形成することが通常である。しかし、本発明においては、これに反して、下記特性（P 1）及び（P 2）を満たすバインダー形成ポリマーを用いて、上述の特性（B 1）～（B 3）を満たす繊維状に形成する。

（P 1）弾性率：0.1～1,000 MPa

（P 2）弾性変形率：0.01～10,000 %

[0042] バインダー形成ポリマーの弾性率は、0.1～1,000 MPaであり、上記効果をより高水準で達成できる点で、0.5～800 MPaであることが好ましく、1～600 MPaであることがより好ましく、10～500 MPa

Paであることが更に好ましく、100～400MPaであることが特に好ましい。

バインダー形成ポリマーの弾性変形率は、0.01～10,000%であり、上記効果をより高水準で達成できる点で、0.1～1,000%であることが好ましく、1～100%であることがより好ましく、10～80%であることが更に好ましく、15～50%であることが特に好ましい。

本発明において、弾性率及び弾性変形率は、それぞれ独立に、本発明で規定する範囲内にあればよいが、弾性率の上記各範囲と弾性変形率の上記各範囲とを適宜に組み合わせることができ、中でも、100～400MPaの弾性率と、15～50%の弾性変形率との組み合わせが好ましい。

[0043] バインダー形成ポリマーの弾性率及び弾性変形率は、以下のようにして、作製した試験片を用いて引っ張り試験を行うことにより、測定する。

まず、試験片を作製する。すなわち、バインダー形成ポリマーの溶液、例えば後述する合成方法によって得られたバインダー形成ポリマーの溶液を、テフロン（登録商標）シート上にベーカー式アプリケーター（パルテック社製）を用いて塗布し、送風乾燥機（ヤマト科学製）内に静置して、200℃で40時間乾燥させる。次に、乾燥後のポリマー膜を、ショッパー形試料打抜器（安田精機製作所製）を用いて、JIS K 7127「プラスチック引張特性の試験方法 第3部：フィルム及びシートの試験条件」により規定される標準試験片タイプ5を作製する。

こうして得られた標準試験片タイプ5を試験片として、デジタルフォースゲージZTS-5N及び縦型電動計測スタンドMX2シリーズ（いずれも商品名、イマダ社製）を用いて、引っ張り試験を行う。試験片の中央部には50mm離れて平行な2本の標線をつけ、1分間に10mmの速度で試験片を引き延ばし、JIS K 7161-1:2014「プラスチック引張特性の求め方-第1部：通則」に基づいて、引張弾性率（本発明において弾性率という。）及び引張降伏ひずみ（本発明において、弾性変形率という。）を算出する。

[0044] 固体電解質組成物又は構成層中の繊維状バインダーについて、バインダー形成ポリマーの弾性率及び弾性変形率を測定する場合、次のようにする。すなわち、前述の繊維状バインダーを取り出す方法に従って、繊維状バインダーを取りだした後に、バインダー形成ポリマーが溶解する溶媒に溶解して上記方法により測定できる。

[0045] バインダー形成ポリマーのガラス転移温度は、特に制限されないが、固体粒子の形状又は表面の凹凸に応じた形状になる点で、 $-120\sim 80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-100\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $-80\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

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

測定室内の雰囲気：窒素 ($50\text{ mL}/\text{min}$)

昇温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

測定開始温度： -100°C

測定終了温度： 200°C

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量： 5 mg

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

なお、固体電解質組成物又は構成層中の繊維状バインダーについて、バインダー形成ポリマーのガラス転移温度は、例えば、上記組成物又は構成層を水に入れてその含有成分を分散させた後、ろ過して残った固体を収集し、上記測定法で測定できる。

[0046] バインダー形成ポリマーの質量平均分子量は、特に限定されないが、 $5,000$ 以上であることが好ましく、 $10,000$ 以上であることがより好ましく、 $30,000$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、 $1,0$

00, 000以下であることが好ましく、200, 000以下であることがより好ましい。

[0047] バインダー形成ポリマーは、上記弾性率及び弾性変形率を満たす重合体であれば特に制限されず、種々のポリマーを適用できる。例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート等の逐次重合（重縮合、重付加若しくは付加縮合）系のポリマー、更には、含フッ素ポリマー、炭化水素系熱可塑性樹脂、ビニルポリマー、（メタ）アクリルポリマー等が挙げられる。炭化水素系ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレンブタジエン、又はこれらの水添（水素化）ポリマーが挙げられる。中でも、逐次重合系のポリマーが好ましく、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド又はポリイミドの各ポリマーがより好ましく、ポリウレタン又はポリウレアが更に好ましく、ポリウレタンが特に好ましい。

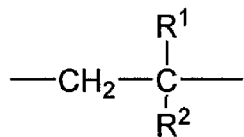
[0048] 本発明において、ポリマーの主鎖とは、ポリマーを構成する、それ以外のすべての分子鎖が、主鎖に対して枝分れ鎖若しくはペンダントとみなしうる線状分子鎖をいう。ペンダントとみなす分子鎖の質量平均分子量にもよるが、典型的には、ポリマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖となる。ただし、ポリマー末端が有する官能基は主鎖に含まない。また、ポリマーの側鎖とは、主鎖以外の分子鎖をいい、短分子鎖及び長分子鎖を含む。

[0049] バインダー形成ポリマーとしての上記各ポリマーは、上記特性（P1）及び（P2）を満たす限り特に限定されず、公知の各ポリマーを用いることができ、また適宜に合成したポリマーを用いることもできる。

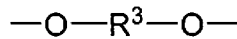
バインダー形成ポリマーは、下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される構成成分を有することが好ましく、ポリマーの種類に応じて下記式で表される構成成分から選択される2種以上（好ましくは2～8種）の構成成分を有していてもよい。構成成分の好ましい組み合わせは、特に制限されないが、例えば、上述の好ましい種類のバインダー形成ポリマーを形成可能な組み合わせが挙げられる。構成成分の組み合わせにおける1種の構成成分

とは、下記のいずれか1つの式で表される構成成分の種類数を意味し、1つの下記式で表される構成成分を2種有していても、2種の構成成分とは解釈しない。

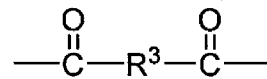
[0050] [化2]



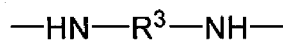
式(1-1)



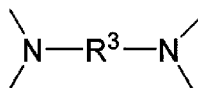
式(1-2)



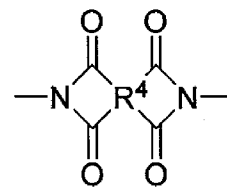
式(1-3)



式(1-4)



式(1-5)



式(1-6)

[0051] 式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、水素原子、アルキル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基、特定の基（ヘテロ原子含有基）を有する置換基、又は、炭素-炭素不飽和基を有する置換基を示す。

特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基は、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖若しくはポリエステル鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基である。この置換基の質量平均分子量は、500以上が好ましく、700以上がより好ましく、1,000以上が更に好ましい。上限としては、100,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖としては公知のポリカーボネート又はポリエステルからなる鎖が挙げられる。

この置換基は、末端にアルキル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい）を有することが好ましい。また、アルキル基中に、エーテ

ル基（ $-O-$ ）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、カルボニル基（ $>C=O$ ）又はイミノ基（ $>NR^N$ ）を有していてもよい。 R^N は水素原子又はアルキル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）を示す。

[0052] 特定の基を有する1価の置換基は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルファニル基、カルボキシ基、スルホン酸基（スルホ基： $-SO_3H$ ）、リン酸基（ホスホ基： $-OPO(OH)_2$ 等）、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、又は、ヒドロキシ基若しくはアルコキシド基を有する金属化合物からなる基を有する1価の置換基である。本発明において、特定の基を有する置換基は、特定の基のみからなる置換基であってもよく、特定の基と連結基とを有する置換基であってもよい。この連結基としては、特に制限されず、例えば、後述する置換基Tから水素原子を所定数取り除いた基が挙げられる。

アミノ基は $-N(R^N)_2$ で表され、 R^N は上述の通りである。双性イオン含有基は、具体的には、ベタイン構造（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい）であり、カチオン部分は4級アンモニウム、スルホニウム若しくはホスホニウム等の各カチオンが挙げられ、アニオン部はカルボキシレート若しくはスルホネート等の各アニオンが挙げられる。ヒドロキシ基を有する金属化合物からなる基は、特に制限されないが、例えば、ヒドロキシシルシル基又はヒドロキシルチタニル基が挙げられる。アルコキシド基を有する金属化合物からなる基は、特に制限されないが、例えば、アルコキシシリル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい）、アルコキシチタニル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい）が挙げられ、より具体的には、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリメトキシチタニル基が挙げられる。

アルコール性水酸基を有する置換基としては、特に制限されないが、例えば、ヒドロキシアルキル基（炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ま

しい)が挙げられる。フェノール性水酸基を有する置換基としては、特に制限されないが、例えば、ヒドロキシフェニル基が挙げられる。

[0053] 炭素-炭素不飽和基を有する置換基における炭素-炭素不飽和基としては、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合が挙げられる。炭素-炭素二重結合を有する置換基としては、具体的には、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基、マレイミド基等が挙げられる。炭素-炭素三重結合を有する置換基としては、具体的には、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

[0054] R^3 は、炭化水素鎖、特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の連結基、特定の基(ヘテロ原子含有基)を有する連結基、又は、炭素-炭素不飽和基を有する連結基を示す。

[0055] R^3 として採りうる炭化水素鎖は、炭素原子及び水素原子から構成される炭化水素の鎖(好ましくはオリゴマー若しくはポリマー)を意味し、より具体的には、炭素原子及び水素原子から構成される化合物の少なくとも2つの原子(例えば水素原子)又は基(例えばメチル基)が脱離した構造を意味する。炭化水素鎖の末端に有し得る末端基は炭化水素鎖には含まれないものとする。この炭化水素鎖は、少なくとも2個の繰り返し単位が連なった構造を有する鎖(アルキレン基、アルキニレン基等を含む。)であることが好ましい。また、炭化水素鎖は、50個以上の炭素原子から構成されることが好ましい。炭化水素鎖の質量平均分子量は、特に限定されないが、100以上1,000,000未満が好ましく、300以上100,000未満がより好ましく、500以上10,000未満が更に好ましい。

炭化水素鎖としては、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環及び/又は芳香族環の環構造を有していてもよい。すなわち、炭化水素鎖としては、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選択される炭化水素で構成される炭化水素鎖が挙げられ、脂肪族炭化水素で構成される炭化水素鎖が好ましい。この炭化水素鎖は、その主鎖中に環構造を有しないことが好ましく、直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素の鎖であるものがより好ましい。炭化

水素鎖は、エラストマーからなる鎖であることが好ましく、具体的には、主鎖に二重結合を有するジエン系エラストマー、及び、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系エラストマーの各鎖が挙げられる。ジエン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、スチレンーエチレンーブタジエンゴム（SEBR）、ブチルゴム（IIR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレングム（IR）及びエチレンープロピレンージエンゴム等が挙げられる。非ジエン系エラストマーとしては、エチレンープロピレンーゴム及びスチレンーエチレンーブチレンーゴムのオレフィン系エラストマー、並びに、上記ジエン系エラストマーの水素還元エラストマーが挙げられる。

炭化水素鎖となる炭化水素は、その末端に反応性基を有することが好ましく、縮重合可能な末端反応性基を有することがより好ましい。縮重合又は重付加可能な末端反応性基は、縮重合又は重付加することにより、上記各式の R^3 又は R^4 に結合する基を形成する。このような末端反応性基としては、イソシネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及び酸無水物等が挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。

末端反応性基を有する炭化水素としては、例えば、いずれも商品名で、NISSO-PBシリーズ（日本曹達社製）、クレイソールシリーズ（巴工業社製）、POLYVEST-HTシリーズ（エボニック社製）、polybdシリーズ（出光興産社製）、poly-i pシリーズ（出光興産社製）、E POL（出光興産社製）及びポリテールシリーズ（三菱化学社製）等が好適に用いられる。

[0056] R^3 として採りうる、特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の連結基が有する特定の鎖は、価数が2価であること（水素原子を更に1個取り除く）以外は、上記 R^1 及び R^2 としてとりうる、特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^3 として採りうる、特定の基を有する連結基は、価数が2価であること以

外は、上記 R^1 及び R^2 としてとりうる、特定の基（ヘテロ原子含有基）を有する置換基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

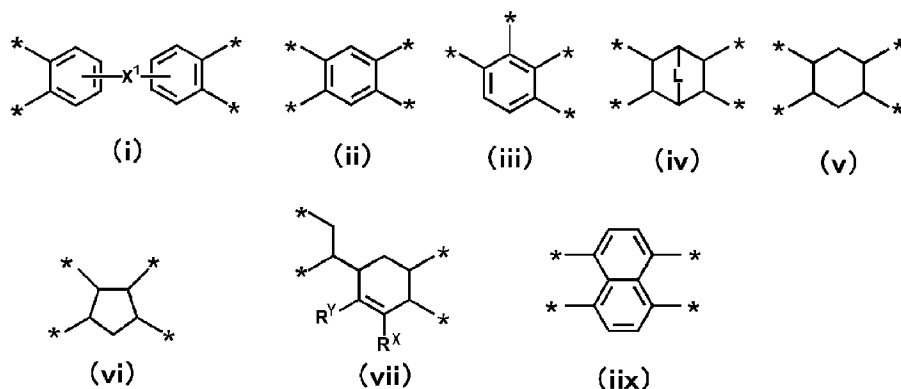
R^3 として採りうる、炭素－炭素不飽和基を有する連結基は、価数が2価であること以外は、上記 R^1 及び R^2 としてとりうる、炭素－炭素不飽和基を有する置換基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0057] 式(1-1)～式(1-5)のいずれかで表される構成成分は、長鎖直線状基又は長鎖分岐基を有する構成成分であることが好ましく、式(1-2)～式(1-5)において、 R^3 として上記特定の鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の連結基を採る構成成分がより好ましい。

[0058] 上記各式で表される構成成分は、上記各式で表される部分構造のみからなる構成成分であってもよく、各式で表される部分構造を含む構成成分であってもよい。例えば、バインダー形成ポリマーがポリウレタン等である場合、上記式(1-4)又は式(1-5)で表される部分構造の両窒素原子にカルボニル基が結合した構成成分を有する。

[0059] 式(1-6)中、 R^4 は芳香族若しくは脂肪族の連結基(4価)を示し、下記式(i)～(ix)のいずれかで表される連結基が好ましい。

[0060] [化3]



[0061] 式(i)～(ix)中、 X^1 は単結合又は2価の連結基を示す。2価の連結基としては、炭素数1～6のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン)が好ましい。プロピレンとしては、1,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロパンジイルが好ましい。Lは $-CH_2=CH_2-$ 又は $-CH_2-$

を示す。R^x及びR^yはそれぞれ水素原子又は置換基を表す。各式において、*は式(1-6)中のカルボニル基との結合部位を示す。R^x及びR^yとして採りうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基Tが挙げられ、アルキル基(炭素数は1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい)又はアリール基(炭素数は6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~10が更に好ましい)が好ましく挙げられる。

[0062] バインダー形成ポリマー中の上記式で表される構成成分の(合計)含有率は、特に限定されないが、5~100質量%であることが好ましく、10~100質量%であることがより好ましく、50~100質量%であることが更に好ましい。この含有率の上限値は、上記100質量%にかかわらず、例えば、90質量%以下とすることもできる。

[0063] バインダー形成ポリマーは、炭素数5以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分を有することが、疎水性を示し固体粒子に対する高い親和性を発現して、固体電解質組成物中での固体粒子の分散性を向上できる点で、好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルカンから水素原子を取り除いた基(アルキル基若しくはアルキレン基)又はアルケンから水素原子を取り除いた基(アルケニル基若しくはアルケニレン基)が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する炭化水素の重合体から水素原子を取り除いた基(炭化水素ポリマー鎖)が更に好ましい。脂肪族炭化水素基は、バインダー形成ポリマーの主鎖に組み込まれてもよく、側鎖として組み込まれていてもよい。主鎖に組み込まれる場合、この構成成分は、脂肪族炭化水素基の端部に官能基を有する化合物に由来する成分であり、例えば、上記式(1-2)~式(1-6)のいずれかで表される構成成分が挙げられる。

脂肪族炭化水素基の炭素数は5以上であればよいが、固体粒子との親和性の点で、8以上が好ましく、10以上がより好ましい。その上限は、特に制限されず、例えば100,000以下とすることができる。脂肪族炭化水素基が炭化水素ポリマー鎖である場合、その質量平均分子量は、上記炭素数を満たせば特に制限されない。

この炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分は、式 (1-1) ~ (1-6) のいずれかで表される構成成分とは異なるものであってもよいが、上記式 (1-1) ~ (1-6) のいずれかで表される構成成分にも該当するものが好ましい。

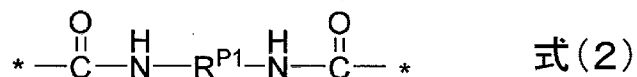
炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素基としては、上記 R^3 として採りうる炭化水素鎖を構成する上記炭化水素から水素原子を 1 つ取り除いた 1 価の基が好ましく挙げられる。

[0064] 炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分は、バインダー形成ポリマー分子中に少なくとも 1 個有していることが好ましく、2 ~ 1,000 個有していることがより好ましく、3 ~ 500 個有していることが更に好ましい。バインダー形成ポリマー中の (合計) 含有率としては、特に限定されないが、0 ~ 80 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 70 質量%であることがより好ましく、1 ~ 60 質量%であることが更に好ましい。バインダー形成ポリマーがポリウレタンである場合、この含有率の下限値は、上記値にかかわらず、30 質量%とすることができる。この含有率の上限値は、上記記載にかかわらず、100 質量%とすることもできる。

[0065] バインダー形成ポリマーは、上述の構成成分以外の構成成分を有していてもよい。この場合、バインダー形成ポリマー中の含有率としては、特に限定されないが、80 質量%以下であることが好ましい。

[0066] 上述の構成成分以外の構成成分としては、バインダー形成ポリマーのポリマー種に応じてポリマーを形成可能な適宜の構成成分が挙げられる。例えば、下記式 (2) で表される構成成分、上述の式 (1-2) ~ 式 (1-5) 中の R^3 を下記式 (2) 中の R^{P1} に変更した各構成成分等が挙げられる。これら構成成分の、バインダー形成ポリマー中の含有率は、特に限定されず、上述の各式で表される構成成分の含有量に応じて適宜に決定される。例えば、80 質量%以下とすることができ、20 ~ 70 質量%が好ましく例示され、上述の各式で表される構成成分の含有量との合計で 100 質量%となる含有量に設定することもできる。

[0067] [化4]



[0068] 式中、 R^{P1} は、分子量が20以上の炭化水素鎖を示す。この炭化水素鎖の分子量は、その種類等によるので一義的に決定できないが、例えば、30以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上が更に好ましく、150以上が特に好ましい。上限としては、特に制限されず、適宜に設定でき、例えば、10,000以下にすることができる。炭化水素鎖の分子量は、ポリマーの主鎖に組み込む前の原料化合物について測定する。

[0069] R^{P1} としてとりうる炭化水素鎖は、炭素原子及び水素原子から構成される炭化水素の鎖を意味し、より具体的には、炭素原子及び水素原子から構成される化合物の少なくとも2つの原子（例えば水素原子）又は基（例えばメチル基）が脱離した構造を意味する。ただし、本発明において、炭化水素鎖は、例えば下記式（M2）で表される炭化水素基のように、鎖中に酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含む基を有する鎖も包含する。炭化水素鎖の末端に有し得る末端基は炭化水素鎖には含まれないものとする。この炭化水素鎖は、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環及び／又は芳香族環の環構造を有していてもよい。すなわち、炭化水素鎖は、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選択される炭化水素で構成される炭化水素鎖であればよい。

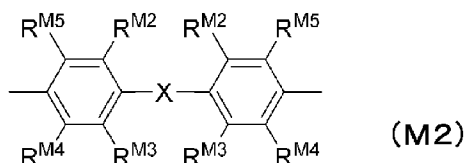
[0070] このような炭化水素鎖としては、通常の（非重合性の）炭化水素基からなる鎖であり、この炭化水素基としては、例えば、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基が挙げられ、具体的には、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～22が好ましく、6～14が好ましく、6～10がより好ましい）、又はこれらの組み合わせからなる基が好ましい。

[0071] 脂肪族の炭化水素基としては、特に制限されず、例えば、下記式（M2）で表される芳香族の炭化水素基の水素還元体、公知の脂肪族ジイソソアネー

ト化合物が有する部分構造（例えばイソホロンからなる基）等が挙げられる。

芳香族の炭化水素基は、例えば、フェニレン基又は下記式（M2）で表される炭化水素基が好ましい。

[0072] [化5]



[0073] 式（M2）中、Xは、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{O}-$ を示し、結着性の観点で、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。ここで例示した上記アルキレン基及びアルキレン基は、置換基T、好ましくはハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

$\text{R}^{\text{M}2} \sim \text{R}^{\text{M}5}$ は、それぞれ、水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。 $\text{R}^{\text{M}2} \sim \text{R}^{\text{M}5}$ としてとりうる置換基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、 $-\text{OR}^{\text{M}6}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M}6})_2$ 、 $-\text{SR}^{\text{M}6}$ （ $\text{R}^{\text{M}6}$ は置換基を示し、好ましくは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を示す。）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）が挙げられる。 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M}6})_2$ としては、アルキルアミノ基（炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましい）又はアリールアミノ基（炭素数は、6～40が好ましく、6～20がより好ましい）が挙げられる。

上記式（2）で表される構成成分としては、例えば、本明細書で援用する特開2015-088480号公報に記載の「ジイソシアネート化合物」に由来する構成成分が挙げられる。

[0074] バインダー形成ポリマーは、上述の式（1-1）～式（1-6）、炭素数5以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分、更にはこれら以外の構成成分（例えば下記式（2）で表される構成成分）を適宜に有する。例えば、ポリ

ウレタンは、下記式（２）で表される構成成分、上述の式（１－２）中の R^3 を下記式（２）中の R^{P1} に変更した構成成分、上述の式（１－２）で表される構成成分等を適宜に有する。また、ポリイミドは、下記式（１－５）で表される構成成分、下記式（１－６）で表される構成成分等を有する（ただし、一方の式で表される構成成分中の２つの N は除外する）。ポリカーボネートは、 R^3 の両端部に酸素原子を導入した上述の式（１－３）で表される構成成分若しくは R^3 として上述の式（１－２）で表される構成成分を採る式（１－３）で表される構成成分、上述の式（１－２）で表される構成成分、更には R^3 を R^{P1} に変更した構成成分等を有する。

[0075] バインダー形成ポリマーとしてとりうる、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミドの各ポリマーとしては、上記特性（ $P1$ ）及び（ $P2$ ）を満たす限り特に限定されないが、例えば、特開２０１５－０８８４８０号公報に記載の、ウレタン結合を有するポリマー、ウレア結合を有するポリマー、アミド結合を有するポリマー（ポリアミド樹脂）、イミド結合を有するポリマー等が挙げられる。

[0076] バインダー形成ポリマーは、下記官能基群（ a ）から選ばれる少なくとも１つの官能基を有することが、固体粒子に対する高い結着性を発現して、固体粒子同士をより強固に結着させることができる点で、好ましい。この官能基は、主鎖に含まれていても、側鎖に含まれていてもよい。

官能基群（ a ）

酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、３環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基

[0077] バインダー形成ポリマーが有する官能基（無機粒子表面への吸着性官能基）は、固体電解質組成物中の無機固体電解質、所望により共存する活物質又は導電助剤の表面と化学的又は物理的な相互作用をする。この相互作用は、特に限定されないが、例えば、水素結合によるもの、酸－塩基によるイオン結合によるもの、共有結合によるもの、芳香環による $\pi-\pi$ 相互作用によるもの、又は、疎水－疎水相互作用によるもの等が挙げられる。官能基が相互

作用する場合、官能基の化学構造は変化しても変化しなくてもよい。例えば、上記 $\pi-\pi$ 相互作用等においては、通常、官能基は変化せず、そのままの構造を維持する。一方、共有結合等による相互作用においては、通常、カルボン酸基等の活性水素が離脱したアニオンとなって（官能基が変化して）固体電解質等と結合する。この相互作用により、固体電解質組成物の調製時又は調製中に、繊維状バインダーが固体粒子と吸着することに寄与する。上記官能基は集電体の表面とも相互作用する。

[0078] 酸性官能基としては、特に制限されないが、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン酸基（スルホ基： $-\text{SO}_3\text{H}$ ）及びリン酸基（ホスホ基： $-\text{OP}(\text{OH})_2$ 等）が好ましく挙げられる。酸性官能基は、その塩でもよく、エステルでもよい。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。エステルとしてはアルキルエステル、アリアルエステル等が挙げられる。エステルの場合、炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい。

塩基性官能基としては、特に制限されないが、アミノ基が好ましく挙げられる。アミノ基としては、特に限定されず、例えば、炭素数0～20のアミノ基が挙げられる。アミノ基は、アルキルアミノ基及びアリアルアミノ基を含む。アミノ基の炭素数は、0～12が好ましく、0～6がより好ましく、0～2が更に好ましい。アミノ基としては、例えば、アミノ、N，N-ジメチルアミノ、N，N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等が挙げられる。

ヒドロキシ基及びアミノ基等のように塩を形成可能なものは塩であってもよい。

アルコキシシリル基としては、特に限定されず、好ましくは炭素数1～20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等が挙げられる。

[0079] アリアル基は、単環でも縮合環でもよい。炭素数は、6～26が好ましく、6～20がより好ましい。具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラ

セン、フェナントラセン、ピレン、テトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレン、ペンタセン、ペンタフェン、ペリレン、ベンゾ [a] ピレン、コロネン、アントラントレン、コランヌレン、オバレン、グラフェン、シクロパラフェニレン、ポリパラフェニレン又はシクロフェンからなる環基が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、特に限定されず、環構成原子として酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択される少なくとも1つを有する5又は6員環のヘテロアリール基が挙げられる。ヘテロアリール基は単環でも縮合環でもよく、炭素数2～20が好ましい。例えば、後述する置換基Tのヘテロアリール基が挙げられる。

[0080] 3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基は、脂肪族炭化水素環が3環以上縮環した環基であれば特に限定されない。縮環する脂肪族炭化水素環としては、飽和脂肪族炭化水素環又は不飽和脂肪族炭化水素環が挙げられる。脂肪族炭化水素環は5員環又は6員環が好ましい。3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基において、縮環する環数は、特に限定されないが、3～5環が好ましく、3環又は4環がより好ましい。

飽和脂肪族炭化水素環若しくは不飽和脂肪族炭化水素環が3環以上縮環した環基としては、特に限定されないが、例えば、ステロイド骨格を有する化合物からなる環基が挙げられる。ステロイド骨格を有する化合物としては、例えば、コレステロール、エルゴステロール、テストステロン、エストラジオール、アルドステロン、ヒドロコルチゾン、スチグマステロール、チモステロール、ラノステロール、7-デヒドロデスモステロール、7-デヒドロコレステロール、コラン酸、コール酸、リトコール酸、デオキシコール酸、デオキシコール酸ナトリウム、デオキシコール酸リチウム、ヒオデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、ウルソデオキシコール酸、デヒドロコール酸、ホケコール酸、ヒオコール酸又はこれらの骨格を含む化合物等が挙げられる。中でも、コレステロール骨格を有する化合物からなる環基がより好ましい。

[0081] 官能基群（a）から選ばれる官能基としては、適宜に選択されるが、活物質との結着性の点で、固体電解質組成物が無機固体電解質又は正極活物質を含有する場合、酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基又はアルコキシシリル基が好ましく、カルボン酸基がより好ましい。一方、固体電解質組成物が負極活物質又は導電助剤を含有する場合、アリール基、ヘテロアリール基又は3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基が好ましく、3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基がより好ましい。

上記官能基としては、活物質にかかわらず高い結着性を示す点で、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、アリール基が好ましく、カルボン酸基がより好ましい。

[0082] バインダー形成ポリマーが1分子中に有する官能基の数は、1つ以上であればよく、複数を有することが好ましい。また、官能基を少なくとも1つ有していれば、官能基の種類数も、特に制限されず、1種でも2種以上でもよい。官能基を2種以上有する場合、上記官能基群（a）から選択される2種以上の官能基を別々に適宜に組み合わせて有することができる。また、上記官能基群（a）から選択される2種以上の官能基を適宜に組み合わせて1つの複合官能基として有していてもよい。複合官能基として、例えば、アリール基、ヘテロアリール基又は3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基と、酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基又はアルコキシシリル基とからなる基が挙げられる。

[0083] バインダー形成ポリマー（各構成成分）は、置換基を有していてもよい。置換基としては、下記置換基Tから選択される基が挙げられる。以下に置換基Tを挙げるが、これらに限定されない。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基

、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等)、アリール基(好ましくは炭素数6~26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2~20のヘテロ環基で、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基(ヘテロアリール基)及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、ヘテロ環オキシ基(上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ(-NH₂)、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好ましくは炭素数1

～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル等)、アシルオキシ基(アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、ニコチノイルオキシ等)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素数7～23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、ヘテロ環チオ基(上記ヘテロ環基に-S-基が結合した基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1～20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6～42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0～20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、ホスホニル基(好ましくは炭素数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$)、

ホスフィニル基（好ましくは炭素数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、スルホ基（スルホン酸基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。R^Pは、水素原子又は置換基（好ましくは置換基Tから選択される基）である。

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

[0084] 化合物、置換基及び連結基等がアルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基及び／又はアルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよい。

[0085] 繊維状バインダーの、固体電解質組成物中の含有量は、膜強度、固体粒子同士の接触状態と結着力とに優れた層を形成でき、充放電を繰り返しても優れた電池性能を維持する全固体二次電池とすることができる点で、固形成分100質量%において、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。上限としては、電池容量の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

本発明の固体電解質組成物において、バインダーの質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（バインダーの質量）〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率は500～2がより好ましく、100～5が更に好ましい。

[0086] 本発明の固体電解質組成物は、繊維状バインダーを1種単独で、又は2種以上、含有していてもよい。

[0087] 繊維状バインダーは、上記特性（P1）及び（P2）を満たすバインダー形成ポリマーで、上記特性（B1）～（B3）を満たす繊維状に形成することにより、製造できる。このような製造方法は、特に制限されないが、バインダー形成ポリマーを合成し、これを所定の繊維状に形成する方法が挙げられる。

[0088] バインダー形成ポリマーは、主鎖の種類に応じて、所定の構成成分を導く原料化合物を任意に組み合わせて、必要により触媒（重合開始剤、連鎖移動剤等を含む。）の存在下、逐次重合又は連鎖重合（付加重合）させることで、合成することができる。逐次重合又は連鎖重合（付加重合）させる方法及び条件は、特に限定されず、公知の方法及び条件を適宜に選択できる。バインダー形成ポリマーの特性（P 1）弾性率及び（P 2）弾性変形率は、それぞれ、バインダー形成ポリマーの種類、更には、構成成分（原料化合物）の種類、結合様式若しくは含有量、ポリマーの分子量若しくはガラス転移温度等により、調整できる。

原料化合物は、バインダー形成ポリマーの種類に応じて適宜に公知の化合物が選択される。例えば、特開2015-088480号公報に記載の、ウレタン結合を有するポリマー、ウレア結合を有するポリマー、アミド結合を有するポリマー（ポリアミド樹脂）、イミド結合を有するポリマー等を形成する各原料化合物が挙げられる。

[0089] 合成したバインダー形成ポリマーを所定の繊維状に形成する方法は、特に制限されないが、例えば、エレクトロスピニング法（電界紡糸法）が挙げられる。エレクトロスピニング法は、紡糸ノズルとそれに対向して設置された電極間に高電圧を印加した際に生じる電気流体现象を利用する方法であって、ナノファイバー等の製造に好適に適用される。より具体的には、紡糸ノズルに高電圧を印加し、この紡糸ノズルから、（高電圧が印加された）ポリマー若しくはポリマー溶液を電極（アース若しくはマイナスに帯電したターゲット）に向かって噴射することにより、ポリマーを繊維状に紡糸する方法である。このようなエレクトロスピニング法により、電極上に、繊維状に形成されたポリマーが、単独で、又は堆積した状態（不織布状）で、生成する。エレクトロスピニング法は、公知の装置及び方法（条件）を適宜に選択して、行うことができる。エレクトロスピニング法において、用いるポリマー溶液の固形分濃度若しくは噴射量、印加電圧、又は噴射距離（噴射ノズルから電極までの距離）等を適宜に設定することにより、繊維状バインダーの、平

均径D、平均長さL及び比 L/D を調整でき、バインダー形成ポリマーを所定の繊維状に形成できる。

例えば、本発明の一部の例では、ポリマー溶液の固形分濃度若しくは噴射量を多くすると、又は、噴射距離を短くすると、繊維の平均径D及び平均長さLを大きくすることができる。印加電圧を高くすると、繊維の平均径Dを大きく、一方平均長さLを小さくすることができる。

[0090] <活物質>

本発明の固体電解質組成物は、活物質を含有することもできる。この活物質は、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物質である。このような活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。

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

[0091] （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。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。

[0092] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガニッケル酸リチウム) が挙げられる。

(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類並びに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガニウム塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

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

本発明では、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、LCO又はNMCがより好ましい。

[0093] 正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の

平均粒径（球換算平均粒子径）は特に制限されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質粒子の平均粒径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様にして測定できる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉砕時には水又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。

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。

[0094] 上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

[0095] 正極活物質の、電極用組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10～95質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、50～85質量%が更に好ましく、55～80質量%が特に好ましい。

[0096] （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、金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金形成可能な負極活物質等が挙げられる。中でも、炭素質材料、金属複合酸化物又はリチウム単体が信頼性の点から好ましく用いられる。

全固体二次電池の大容量化が可能となる点では、リチウムと合金化可能な

負極活物質が好ましい。詳細は後述するが、本発明の固体電解質組成物で形成した固体電解質層は体積変化が生じても固体粒子同士の強固な結着状態及び接触状態が維持されるため、本発明では、負極活物質として、充放電による膨張収縮が大きく、電池寿命の点で改善の余地がある上記リチウムと合金化可能な活物質を用いることができる。これにより、全固体二次電池の大容量化と電池の長寿命化とが可能となる。

[0097] 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ができる。

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料（ハードカーボンともいう。）と黒鉛系炭素質材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔又は密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

炭素質材料としては、ハードカーボン又は黒鉛が好ましく用いられ、黒鉛がより好ましく用いられる。

[0098] 負極活物質として適用される金属若しくは半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物（金属酸化物）、金属元素の複合酸化物若しくは金属元素と半金属元素との複合酸化物（纏めて金属複合酸化物という。）、半金属元素の酸化物

(半金属酸化物)が挙げられる。これらの酸化物としては、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ドも好ましく挙げられる。本発明において、半金属元素とは、金属元素と非半金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの6元素を含み、更にはセレン、ポロニウム及びアスタチンの3元素を含む。また、非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で $40^\circ \sim 70^\circ$ に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0099] 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又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(V B)族の元素(例えば、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBi)から選択される1種単独若しくはそれらの2種以上の組み合わせからなる(複合)酸化物、又はカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃又はSb₂S₅が好ましく挙げられる。

Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び／又は放出できる炭素質材料、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金化可能な負極活物質が好適に挙げられる。

[0100] 金属若しくは半金属元素の酸化物、とりわけ金属(複合)酸化物及び上記カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方

を含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。リチウムを含有する金属複合酸化物（リチウム複合金属酸化物）としては、例えば、酸化リチウムと上記金属（複合）酸化物若しくは上記カルコゲナイドとの複合酸化物、より具体的には、 Li_2SnO_2 が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン原子を含有すること（チタン酸化物）も好ましく挙げられる。具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （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。

[0101] 負極活物質としてのリチウム合金としては、二次電池の負極活物質として通常用いられる合金であれば特に制限されず、例えば、リチウムアルミニウム合金が挙げられる。

[0102] リチウムと合金化可能な活物質としては、二次電池の負極活物質として通常用いられるものであれば特に制限されない。このような活物質は、充放電による膨張収縮が大きくなるため固体粒子の結着状態、接触状態が損なわれるが、本発明では上記バインダーにより強固な結着状態及び接触状態を維持できる。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、Al及びIn等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50モル%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含有する負極（ケイ素元素含有活物質を含有するSi負極、スズ元素を有する活物質を含有するSn負極等）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。

ケイ素元素含有活物質としては、例えば、 Si 、 SiO_x （ $0 < x \leq 1$ ）

等のケイ素材料、更には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、ランタン等を含むケイ素含有合金（例えば、 LaSi_2 、 VSi_2 、 La-Si 、 Gd-Si 、 Ni-Si ）、又は組織化した活物質（例えば、 LaSi_2/Si ）、他にも、 SnSiO_3 、 SnSiS_3 等のケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。なお、 SiO_x は、それ自体を負極活物質（半金属酸化物）として用いることができ、また、全固体二次電池の稼働により Si を生成するため、リチウムと合金化可能な負極活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

スズ元素を有する負極活物質としては、例えば、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、 SnS 、 SnS_2 、更には上記ケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。また、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 を挙げることできる。

[0103] 本発明においては、上述の負極活物質を特に制限されることなく用いることができるが、電池容量の点では、負極活物質として、リチウムと合金化可能な負極活物質が好ましい態様であり、中でも、上記ケイ素材料又はケイ素含有合金（ケイ素元素を含有する合金）がより好ましく、ケイ素（ Si ）又はケイ素含有合金を含むことが更に好ましい。

[0104] 負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の平均粒径は上記無機固体電解質の平均粒径と同様にして測定できる。所定の粒子径にするには、正極活物質と同様に、通常の粉砕機若しくは分級機が用いられる。

[0105] 上記焼成により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ ICP ）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0106] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの負極活物質の質量（ mg ）（目付量）は特に限定されるものではない。設計

された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

[0107] 負極活物質の、電極用組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～80質量%がより好ましい。

[0108] 本発明において、負極活物質層を二次電池の充電により形成する場合、上記負極活物質に代えて、全固体二次電池内に発生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を用いることができる。このイオンを電子と結合させて金属として析出させることで、負極活物質層を形成できる。

[0109] (活物質の被覆)

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。

[0110] <導電助剤>

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有することもできる。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、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周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン（好ましくは Li^+ イオン）の挿入と放出が起きず、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活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

[0111] 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。

導電助剤の、電極用組成物中の総含有量は、固形分100質量%に対して、0.1～5質量%が好ましく、0.5～3質量%がより好ましい。

[0112] 導電助剤の形状は、特に制限されないが、粒子状が好ましい。導電助剤のメジアン径 D_{50} は、特に限定されず、例えば、0.01～1 μm が好ましく、0.02～0.1 μm が好ましい。

[0113] <分散媒>

本発明の固体電解質組成物は、分散媒を含有する。この固体電解質組成物が分散媒を含有すると、分散媒としての通常の効果（組成均一性の向上、取扱性の向上等）に加え、繊維状バインダーの凝集性を制御する効果が得られる。

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、好ましくは、上述の繊維状バインダー（このバインダーを構成するポリマー）を粒子状で分散させるものが選択される。

[0114] 本発明に用いる分散媒としては、例えば各種の有機溶媒が挙げられ、有機

溶媒としては、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、エステル化合物等の各溶媒が挙げられる。

[0115] 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、グリセリン、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

[0116] エーテル化合物としては、アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等）、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、モノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、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。

[0117] 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、 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。

[0118] 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（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン（DIBK）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、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物等が挙げられる。

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、デカンなどの脂肪族炭化水素化合物等が挙げられる。

ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、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のカルボン酸エステル等が挙げられる。

非水系分散媒としては、上記芳香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0119] 本発明において、分散媒は、ケトン化合物、エステル化合物、芳香族化合物又は脂肪族化合物が好ましく、ケトン化合物、エステル化合物、芳香族化合物及び脂肪族化合物から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。

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く、２種以上であることが好ましい。

[0120] 分散媒の、固体電解質組成物中の総含有量は、特に限定されず、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。

[0121] <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。

本発明の固体電解質組成物は、上述の繊維状バインダー以外のバインダーを含有する態様と、含有していない態様との両態様を包含する。繊維状バインダー以外のバインダーを含有していない態様は、繊維状バインダー以外のバインダーの固体電解質組成物中の含有量が固形成分100質量%に対して1質量%以下であることを意味する。繊維状バインダー以外のバインダーとしては、固体電解質組成物に通常用いられるものが挙げられ、例えば、樹脂若しくは無機材料で形成された粒子状若しくは繊維状のバインダー、樹脂若しくは無機材料で形成された分散媒に溶解するバインダーが挙げられる。

繊維状バインダー以外のバインダーを含有する態様において、固体電解質組成物中のバインダーの含有量は、繊維状バインダーと繊維状バインダー以外のバインダーとの合計で、固形成分100質量%において、0.02～30質量%であることが好ましく、0.05～20質量%であることがより好ましい。繊維状バインダーの含有量は、上述の通りであるが、繊維状バインダーと繊維状バインダー以外のバインダーとの合計含有量中、20～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。繊維状バインダー以外のバインダーの含有量は、特に制限されないが、固形成分100質量%において、0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましい。

[0122] [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、無機固体電解質、繊維状バインダー、分散媒、必要により他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、好ましくはスラリーとして、調製することができる。

混合方法は特に制限されず、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。繊維状バインダーは、通常、繊維状バインダーの分散液として用いるが、これに限定されない。混合する環境は特に制限されないが、乾燥空気下又

は不活性ガス下等が挙げられる。

本発明の固体電解質組成物の製造に際して、繊維状バインダーは、得られた状態のまま用いることができる。すなわち、他の繊維状バインダーと絡みあっていない状態（不織布を通常の解繊方法で解繊した状態）で用いてもよいし、繊維膜状（不織布状）で用いてもよい。繊維膜状で用いる場合、分散媒に加えてせん断力等により分散媒中で解繊してもよく、繊維状バインダー以外の成分を含有する組成物を繊維膜状の繊維状バインダーに含浸させてもよい。

[0123] [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、全固体二次電池の構成層を形成しうるシート状成形体であって、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質シートともいう。）、電極、又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。

[0124] 本発明の全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層を有するシートであればよく、固体電解質層が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層から形成されているシートであってもよい。全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層の他に他の層を有してもよい。他の層としては、例えば、保護層（剥離シート）、集電体、コート層等が挙げられる。

本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、基材上に、本発明の固体電解質組成物で構成した層、通常固体電解質層と、必要により保護層とをこの順で有するシートが挙げられる。本発明の固体電解質組成物で形成される固体電解質層は、無機固体電解質と繊維状バインダーとを含有しており、上述のように、無機固体電解質同士の接触状態と固体粒子同士等の結着力とがバランスよく改善されている。固体電解質層において、無機固体電解質と繊維状バインダーとは、繊維状バインダーで無機固体電解質が結着した状態にあればよく、例えば、無機固体電解質と繊維状バインダーとが

、相互作用若しくは構造により、複合体となっている。複合体としては、特に限定されず、上述の固体電解質組成物で説明した各態様が挙げられる。固体電解質層は、後述する全固体二次電池における固体電解質層と同じであり、通常、活物質を含まない。全固体二次電池用固体電解質シートは、全固体二次電池の固体電解質層を構成する材料として好適に用いることができる。

[0125] 基材としては、固体電解質層を支持できるものであれば特に限定されず、後述する集電体で説明する材料、有機材料、無機材料等のシート体（板状体）等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック等が挙げられる。

[0126] 本発明の全固体二次電池用電極シート（単に「本発明の電極シート」ともいう。）は、活物質層を有する電極シートであればよく、活物質層が基材（集電体）上に形成されているシートでも、基材を有さず、活物質層から形成されているシートであってもよい。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。本発明の電極シートは上述の他の層を有してもよい。本発明の電極シートを構成する各層は、後述する全固体二次電池において説明する各層と同じである。

本発明の電極シートは、全固体二次電池の負極活物質層として用いた場合に低抵抗及び長電池寿命を維持しつつも放電容量（放電容量密度）が更に増大する点で、負極活物質としてリチウムと合金可能な活物質を含む全固体二次電池用負極シートが好ましい態様である。

電極シートの活物質層は、活物質を含有する本発明の固体電解質組成物（電極用組成物）で形成されることが好ましく、特に、負極シートはリチウムと合金化可能な負極活物質を含有する本発明の固体電解質組成物で形成されることが好ましい。電極シートの活物質層は、本発明の固体電解質組成物で

形成した固体電解質層と同様に、活物質及び導電助剤を含む固体粒子と繊維状バインダーとが複合体となっており、固体粒子同士の接触状態と固体粒子同士等の結着力とがバランスよく改善されている。この電極シートは、全固体二次電池の（負極又は正極）活物質層を構成する材料として好適に用いることができる。

[0127] [固体電解質含有シートの製造方法]

固体電解質含有シートの製造方法は、特に限定されない。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製造することができる。例えば、上述のようにして本発明の固体電解質組成物を調製し、得られた固体電解質組成物を基材上（他の層を介していてもよい。）に製膜（塗布乾燥）して、基材上に固体電解質層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、必要により基材（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除去した組成からなる層）をいう。この塗布乾燥層は、無機固体電解質及び繊維状バインダーによる上述の複合体を含有している。活物質層及び塗布乾燥層は、本発明の効果を損なわない範囲であれば分散媒が残存していてもよく、残存量としては、例えば、各層中、3質量%以下とすることができる。

上記製造方法において、本発明の固体電解質組成物はスラリーとして用いることが好ましく、所望により、公知の方法で本発明の固体電解質組成物をスラリー化することができる。本発明の固体電解質組成物の塗布、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。

[0128] 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、基材、保護

層（特に剥離シート）等を剥離することもできる。

[0129] [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対向する負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間に配置された固体電解質層とを有する。正極活物質層は、必要により正極集電体上に形成され、正極を構成する。負極活物質層は、必要により負極集電体上に形成され、負極を構成する。

全固体二次電池の、固体電解質層、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層は、本発明の固体電解質組成物で形成されることが好ましく、負極活物質層がリチウムと合金化可能な活物質を含む本発明の固体電解質組成物で形成されることがより好ましく、全ての層が本発明の固体電解質組成物で形成される態様を含む。本発明の全固体二次電池は、低抵抗で大きな放電容量（放電容量密度）を示し、更には充放電を繰り返しても大きな放電容量を維持（長電池寿命を達成）できる。負極活物質層がリチウムと合金化可能な活物質を含む本発明の固体電解質組成物で形成された全固体二次電池は、低抵抗及び長電池寿命を達成しつつも、更に大きな放電容量（放電容量密度）を示す。

正極活物質層及び負極活物質層は、無機固体電解質と、活物質と、適宜の、バインダー、導電助剤及び上記各成分とを含有する。負極活物質層は、本発明の固体電解質組成物で形成されない場合、無機固体電解質と活物質と適宜上記各成分を含有する層、上記負極活物質として説明した金属若しくは合金からなる層（リチウム金属層等）、更には上記負極活物質として説明した炭素質材料からなる層（シート）等が採用される。金属若しくは合金からなる層とは、例えば、リチウム等の金属若しくは合金の粉末を堆積又は成形してなる層、金属箔若しくは合金箔、及び蒸着膜等を包含する。金属若しくは合金からなる層及び炭素質材料からなる層の厚さは、それぞれ、特に限定されず、例えば、0.01～100 μm とすることができる。固体電解質層は、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固

体電解質と適宜のバインダー及び上記各成分とを含有する。

[0130] (正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層)

本発明の全固体二次電池においては、上述のように、固体電解質組成物又は活物質層は、本発明の固体電解質組成物又は上記固体電解質含有シートで形成することができる。形成される固体電解質層及び活物質層は、好ましくは、含有する各成分及びその含有量について、特段の断りがない限り、固体電解質組成物の固形分におけるものと同じである。

負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の厚さは、それぞれ、特に限定されない。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、 $5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 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、固体電解質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

[0131] 正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ、固体電解質層とは反対側に集電体を備えていてもよい。

[0132] (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、アルミニウム合金及びステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

[0133] 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。

[0134] 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオ

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

本発明の固体電解質組成物は、固体電解質層、負極活物質層又は正極活物質層の形成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、固体電解質層、負極活物質層又は正極活物質層として好適である。

本発明において、正極活物質層(以下、正極層とも称す。)と負極活物質層(以下、負極層とも称す。)をあわせて電極層又は活物質層と称することがある。

[0135] 図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用積層体と称し、この全固体二次電池用積層体を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。

[0136] (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、固体電解質層及び活物質層のいずれか1つが本発明の固体電解質組成物又は上記固体電解質含有シートを用いて形成される。好ましい態様では全ての層が本発明の固体電解質組成物又は上記固体電解質含有シートを用いて形成され、好ましい別の態様では、負極活物質層がリチウムと合金化可能な活物質を含む、本発明の固体電解質組成物若しくは全固体二次電池用負極シートで形成される。

固体電解質層及び正極活物質層の少なくとも一方を本発明の固体電解質組

成物又は上記固体電解質含有シートを用いて形成する場合、負極活物質層は、負極活物質としての金属若しくは合金からなる層、負極活物質としての炭素質材料からなる層等を用いて、更には充電時に負極集電体等に周期律表第一族若しくは第二族に属する金属を析出させることにより、形成することもできる。

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。

[0137] 正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの（薄膜を形成したもの）が好ましく、その中でも、アルミニウム及びアルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金又はステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金及びステンレス鋼がより好ましい。

[0138] 集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、1～500 μ mが好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0139] 本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在しないし配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で

構成されていてもよい。

[0140] [全固体二次電池の製造方法]

本発明の全固体二次電池は、特に限定されず、本発明の固体電解質組成物の製造方法を介して（含んで）製造することができる。用いる原料に着目すると、本発明の固体電解質組成物を用いて製造することもできる。具体的には、全固体二次電池は、上述のようにして本発明の固体電解質組成物を調製し、得られた固体電解質組成物等を用いて、全固体二次電池の固体電解質層及び／又は活物質層を形成することにより、製造できる。これにより、充放電を繰り返しても高い電池容量を維持する全固体二次電池を製造できる。本発明の固体電解質組成物の調製方法は上述の通りであるので省略する。

[0141] 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、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法を介して、製造できる。

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本発明の固体電解質組成物（電極用組成物）を塗布して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための本発明の固体電解質組成物を塗布して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極用組成物として本発明の固体電解質組成物（電極用組成物）を塗布して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体（金属箔）を重ねることにより、正極活物質層と負極活物質層の間に固体電解質層が挟まれた構造の全固体二次電池を得ることができる。必要によりこれを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることができる。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

[0142] 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本発明の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、本発明の固体電解質層形成組成物を塗布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、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。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。

[0143] 上記各製造方法は、いずれも、固体電解質層、負極活物質層及び正極活物質層を本発明の固体電解質組成物で形成する方法であるが、本発明の全固体二次電池の製造方法においては、固体電解質層、負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも一つを、本発明の固体電解質組成物で形成する。本発明の固体電解質組成物以外の組成物で固体電解質層を形成する場合、その材料としては、通常用いられる固体電解質組成物等が挙げられる。本発明の固体電解質組成物以外の材料で負極活物質層を形成する場合、公知の負極活物質組成物、負極活物質としての金属若しくは合金（金属層）又は負極活物質としての炭素質材料（炭素質材料層）等が挙げられる。また、全固体二次電池の製造時に負極活物質層を形成せずに、後述する初期化若しくは使用時の充電で負極集電体に蓄積した、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを電子と結合させて、金属として負極集電体等の上に析出させることにより、負極活物質層を形成することもできる。

固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、固体電解質組成物

等を後述する加圧条件下で加圧成形して形成することもできる。

[0144] <各層の形成（製膜）>

全固体二次電池の製造に用いる組成物の塗布方法は、特に限定されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布及びバーコート塗布が挙げられる。

このとき、組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に限定されない。下限は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒を除去し、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。

[0145] 上記のようにして、本発明の固体電解質組成物を塗布乾燥すると、無機固体電解質及び繊維状バインダー、更には活物質若しくは導電助剤との上述の複合体を形成でき、固体粒子同士等が強固に結着し、更に固体粒子間の界面抵抗が小さな塗布乾燥層を形成することができる。

[0146] 塗布した組成物、又は、全固体二次電池を作製した後の各層又は全固体二次電池は、加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては、特に限定されず、一般的には、10MPa以上、例えば50～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、一般的には30～300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。

加圧は塗布溶媒又は分散媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、塗布溶媒又は分散媒が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布しても良いし、塗布乾燥プレスを同時及び／

又は逐次行っても良い。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

[0147] 加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下（露点 -20°C 以下）及び不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。無機固体電解質は水分と反応するため、加圧中の雰囲気は、乾燥空気下又は不活性ガス中が好ましい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。固体電解質含有シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積や膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

[0148] <初期化>

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は、特に限定されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を解放することにより、行うことができる。

[0149] [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。適用態様には特に制限はないが、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、ヘッドホンステレオ、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

[0150] 以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0151] 実施例及び比較例に用いる繊維状バインダー及び無機固体電解質を以下のようにしてそれぞれ合成した。

[0152] <合成例 1：バインダー形成ポリマー B-1 の合成（ポリマー溶液 B-1 の調製）>

500 mL 3つ口フラスコに、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（東京化成工業社製）2.5 g と、ポリカーボネートジオール（商品名：デュラノール T5650J、旭化成社製）22.5 g と、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（富士フイルム和光純薬工業社製）15.0 g と、両末端水酸基変性水素化ポリブタジエン G1-1000（商品名：NISSO PB G1-1000、日本曹達社製）10.0 g とを加え、N-メチルピロリドン（NMP）117 g に溶解した。この溶液に、ネオスタン U-600（商品名、日東化成社製）100 mg を添加して、80℃で4時間攪拌した。この溶液にメタノール 1 g を加えて、80℃で30分攪拌を続け、バインダー形成ポリマー B-1 を合成し、ポリマー溶液 B-1 を得た。

[0153] <合成例 2～4：バインダー形成ポリマー B-2～B-4 の合成（ポリマー溶液 B-2～B-4 の調製）>

上記ポリマー B-1 の合成において、各構成成分を導く化合物として下記

表 1 に記載の構成成分を導く化合物を同表に記載の含有量となる使用量で用いたこと以外は、上記ポリマー B-1 の合成と同様にして、ポリマー B-2 ～ B-4 (ポリマー溶液 B-2 ～ B-4) をそれぞれ合成 (調製) した。

ポリマー B-1 ～ B-4 は、いずれも、官能基群 (a) に含まれる官能基のうちカルボキシ基を側鎖に有するポリウレタンポリマーである。

[0154] <合成例 5 : バインダー形成ポリマー B-5 の合成 (ポリマー溶液 B-5 の調製) >

200 mL の 3 つ口フラスコに、ジフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物 (DPTCA、東京化成社製) 3.3 g を投入し、NMP 50 mL で溶解した。これに、ポリエーテルアミン (商品名 : ジェファミン ED-600、ハンツマン社製) 6.7 g を NMP に溶解させた NMP 50 mL 溶液を加えた (NMP 溶液は滴下により加えた)。これを 40℃ で 2 時間加熱攪拌してポリアミック酸を合成した。

次に、無水酢酸 2 g とピリジン 0.2 g を加えて更に 65℃ で 6 時間加熱攪拌を行うことでイミド化反応を行い、ポリマー溶液 B-5 を得た。

ポリマー B-5 は、官能基群 (a) に含まれる官能基のアリール基 (フェニル基) を主鎖に有するポリイミドポリマーである。

[0155] <バインダー形成ポリマー B-6 の準備 (ポリマー溶液 B-6 の調製) >

ポリマー B-6 として水素添加スチレンブタジエンゴム (DYNARON 1321P (商品名)、JSR 社製) をトルエンに溶解して、ポリマー溶液 B-6 を調製した。

ポリマー B-6 は、官能基群 (a) に含まれる官能基のアリール基 (フェニル基) を側鎖に有する炭化水素系ポリマーである。

[0156] <合成例 6 : バインダー形成ポリマー CB-1 の合成 (ポリマー溶液 CB-1 の調製) >

上記ポリマー B-5 の合成において、各構成成分を導く化合物として下記表 1 に記載の構成成分を導く化合物を同表に記載の含有量となる使用量で用いたこと以外は、上記ポリマー B-5 の合成と同様にして、ポリマー CB-

1（ポリマー溶液CB-1）を合成（調製）した。

ポリマーCB-1は、官能基群（a）に含まれる官能基のアリール基（フェニル基）を主鎖に有するポリイミドポリマーである。

[0157] ＜ポリマーCB-2の準備（ポリマー溶液CB-2の調製）＞

ポリマーCB-2として上記水素添加スチレンブタジエンゴム（DYNARON1321P（商品名））をトルエンに溶解して、ポリマー溶液CB-2を調製した。

[0158] ＜ポリマーの質量平均分子量、弾性率、弾性変形率及びガラス転移温度の測定＞

合成又は準備した各ポリマーの質量平均分子量（Mw）を、上述の方法により、測定した。その結果を表1に示す。また、各ポリマーの、弾性率、弾性変形率及びガラス転移温度（T_g）を上述の方法により測定し、その結果を表2に示す。なお、各固体電解質組成物、更には後述する全固体二次電池用電極シートから上述の方法で取り出したバインダー形成ポリマーについて測定した弾性率、弾性変形率及びT_gは表2に示す値とほぼ一致している。

[0159] [表1]

表 1

ポリマー No.	ポリマー 種類	構成成分1		構成成分2		構成成分3		構成成分4		Mw
		化合物	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)	
B-1	ポリウレタン	HMDI	30	DMBA	5	T5650J	45	GI-1000	20	18,000
B-2	ポリウレタン	HMDI	32	DMBA	8	G3450J	40	EPOL	20	20,000
B-3	ポリウレタン	MDI	35	DMBA	10	T5650J	30	GI-1000	25	17,000
B-4	ポリウレタン	MDI	40	DMBA	10	PPG400	25	GI-1000	25	31,000
B-5	ポリイミド	DPTCA	33	ED-600	67	-	-	-	-	28,000
B-6	HSBR	ST	10	BD	90	-	-	-	-	229,000
CB-1	ポリイミド	DPTCA	70	ED-600	15	EDA	15	-	-	45,000
CB-2	HSBR	ST	10	BD	90	-	-	-	-	229,000

[0160] ＜表の略号＞

HMDI：4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（富士フィルム和光純薬工業社製）

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート（富士フィルム和光純薬工業社

製)

DPTCA : ジフェニル-3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物
(東京化成社製)

DMBA : 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) 酪酸(東京化成工業社製)

ED-600 : ポリエーテルアミン(ジェファーマインED-600(商品名)
)、ハンツマン社製、Mw 600)

T5650J : ポリカーボネートジオール(デュラノールT5650J(商品名)、旭化成社製、Mw 2, 000)

G3450J : ポリカーボネートジオール(デュラノールG3450J(商品名)、旭化成社製、Mw 800)

PPG400 : ポリプロピレングリコール(アルドリッチ社製、Mw 400)

EDA : エチレンジアミン(富士フイルム和光純薬工業社製)

GI-1000 : 両末端水酸基変性水素化ポリブタジエン(NISSO P
B GI-1000(商品名)、日本曹達社製、Mw 1, 500)

EPOL : 両末端水酸基変性水素化ポリイソプレン(エポール(商品名)、
出光興産社製、Mw 2, 500)

HSBR : 水素添加スチレンブタジエンゴム(DYNARON1321P(商品名)、JSR社製)

ST : スチレン

BD : (水素添加) ブタジエン

なお、上記構成成分のうち、炭素数5以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分は、HMDI、DMBA、T5650J、GI-1000、EPOL及びSTの各原料化合物に由来する構成成分である。

また、上述の式(1-1)～(1-6)のいずれかで表される構成成分は、DPTCA、DMBA、PPG400、ED-600、EDA、T5650J、G3450J、GI-1000、EPOL、BDの各原料化合物に由来する構成成分である。

上述の式（２）で表される構成成分は、HMD I 及びMD I の各原料化合物に由来する構成成分である。

[0161] <繊維状バインダーF-1～F-15、CF-1、CF-3及びCF-4の調製（形状制御）>

上記で調製した各ポリマー溶液を用いて、エレクトロスピンニング法により、各ポリマーを繊維形状として、繊維状バインダーF-1～F-15、CF-1、CF-3及びCF-4をそれぞれ調製した。具体的には、エレクトロスピンニング法において、表1に示すポリマー溶液を用いて、このポリマー溶液の固形分濃度（0.5～30質量%）、印加電圧（2～50kV）、及び紡糸部（紡糸ノズル）から電極までの噴射距離（10～300mm）を（上記括弧内に記載の範囲内で）制御して、各繊維状バインダーを得た。

[0162] <繊維状バインダーCF-2の調製>

ポリマー溶液B-1を用いて、粒子状バインダーCF-2の分散液を調製した。具体的には、ポリマー溶液B-1を攪拌しながら、貧溶媒としてトルエンを添加し、析出させることにより粒子状バインダーCF-2の分散液を得た。分散液中の粒子状バインダーCF-2の平均粒径は1,000nmであった。測定方法は、国際公開第2017/131093A1号に記載の方法を適用できる。

[0163] <繊維状バインダーCF-5の準備>

繊維状バインダーCF-5は、上記バインダー形成ポリマーCB-2を繊維状にすることなく、ポリマー溶液CB-2をそのまま用いた。

[0164] <繊維状バインダーの平均径D、平均長さL、比L/Dの測定及び算出>

上述の方法により、各繊維状バインダーの平均径D及び平均長さLを測定し、得られた結果から比L/Dを算出した。その結果を表2に示す。

なお、各固体電解質組成物、更には後述する全固体二次電池用電極シートから上述の方法で取り出した繊維状バインダーについて測定若しくは算出した、平均径D、平均長さL及び比L/Dは、表2に示す値とほぼ一致している。

[0165] [表2]

表 2

繊維状 バインダー No.	ポリマー 溶液	繊維状バインダーの特性			バインダー形成ポリマーの特性		
		平均径 D (μm)	平均長さ L (μm)	比 L/D	弾性率 (MPa)	弾性変形率 (%)	T _g (°C)
F-1	B-1	8	50000	6250	6	30	10
F-2	B-1	1	10000	10000	6	30	10
F-3	B-1	0.5	10000	20000	6	30	10
F-4	B-1	0.2	30	150	6	30	10
F-5	B-2	0.5	50000	100000	230	20	-30
F-6	B-2	0.2	20	100	230	20	-30
F-7	B-2	0.1	20	200	230	20	-30
F-8	B-2	0.1	8000	80000	230	20	-30
F-9	B-3	0.5	20	40	135	30	-30
F-10	B-3	0.2	20	100	135	30	-30
F-11	B-3	0.1	10	100	135	30	-30
F-12	B-3	0.1	200	2000	135	30	-30
F-13	B-4	0.2	20	100	400	15	-30
F-14	B-5	0.2	20	100	800	2	60
F-15	B-6	0.2	20	100	1	50	-50
CF-1	B-1	20	10000	500	6	30	10
CF-2	B-1	1	1	1	6	30	10
CF-3	B-1	0.1	30000	300000	6	30	10
CF-4	CB-1	1	10000	10000	5000	1	200
CF-5	CB-2	-	-	-	1	50	-50

[0166] <合成例7：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. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして、Li-P-S系ガラスを合成した。

[0167] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点-70℃）のグローブボックス内で

、硫化リチウム (Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$) 2.42 g、五硫化ニリン (P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$) 3.90 gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。なお、 Li_2S 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45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを66個投入し、上記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密閉した。フリッチュ社製の遊星ボールミルP-7（商品名）にこの容器をセットし、温度 25°C 、回転数 510 rpm で20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、LPS）6.20 gを得た。イオン伝導度は 0.28 mS/cm であった。上記測定方法による $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスの平均粒径は $15\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0168] 実施例 1

得られたバインダー形成ポリマーを用いて、固体電解質組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池をそれぞれ製造して、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池について下記特性を評価した。その結果を表5に示す。

[0169] <固体電解質組成物の調製>

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記合成例7で合成した $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス4.85 g、表3に示す繊維状バインダー（粒子状バインダーCF-2の場合は固形分質量に換算）0.15 g、及び分散媒としてヘプタンを8.0 g投入した。その後に、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）にセットし、温度 25°C 、回転数 250 rpm で60分間混合を続けて、固体電解質組成物S-1～S-3をそれぞれ調製した。

なお、固体電解質組成物S-3は比較のため固体電解質組成物である。

[0170]

[表3]

表 3

固体電解質組成物 No.	硫化物系固体電解質		繊維状バインダー		分散媒
	種類	含有率*	種類	含有率*	
S-1	Li-P-S	97	F-4	3	ヘプタン
S-2	Li-P-S	97	F-7	3	ヘプタン
S-3	Li-P-S	97	CF-2	3	ヘプタン

表3中、含有率*は、固体電解質組成物の固形分中の含有率(質量%)を示す。

[0171] <全固体二次電池用電極シート（全固体二次電池用負極シート）の作製>

（負極用組成物 a-1 の調製）

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、合成例 7 で合成した Li-P-S 系ガラスを 4.6 g、及び、分散媒としてヘプタン 12.3 g（総量）を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7（商品名）にこの容器をセットし、25℃で、回転数 200 rpm で 30 分間攪拌した。その後、この容器に、負極活物質として Si（アルドリッチ社製）を 4.6 g、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）を 0.5 g、繊維状バインダー F-1 を 0.3 g 投入し、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25℃、回転数 200 rpm で 30 分間混合を続け、負極用組成物 a-1 を調製した。

（負極用組成物 a-2 ～ a-24 の調製）

負極用組成物 a-1 の調製において、無機固体電解質、負極活物質、繊維状バインダー及び導電助剤の種類及び使用量を表 4 に示すように変更した点以外は、負極用組成物 a-1 の調製と同様にして、負極用組成物 a-2 ～ a-24 をそれぞれ調製した。

負極用組成物 a-22 及び a-23 の調製においては、負極活物質として、黒鉛及び Si の 2 種を、それぞれ、2.3 g ずつ用いた。

なお、負極用組成物 a-17 ～ a-21 及び a-24 は比較のための負極組成物である。

[0172] （全固体二次電池用負極シート A-1 ～ A-24 の作製）

上記で調製した負極用組成物を、負極集電体として厚み $15\ \mu\text{m}$ のステンレス鋼 (SUS) 箔に、ベーカー式アプリケーター (商品名: SA-201、テスター産業社製) により、表4に示す目付量となるように、塗布し、 80°C で1時間加熱し、更に 110°C で1時間加熱して、負極用組成物を乾燥した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極用組成物 (塗布乾燥層) を 120°C で加熱しながら加圧 (20MPa 、1分間) して、負極活物質層と SUS 箔との積層構造を有する全固体二次電池用負極シート A-1～A-24 をそれぞれ作製した。

なお、全固体二次電池用負極シート A-17～A-21 及び A-24 は比較のため負極シートである。

[0173] <全固体二次電池用電極シート (全固体二次電池用正極シート) の作製>
(正極用組成物 c-1 の調製)

ジルコニア製 45mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、合成例7で合成した Li-P-S 系ガラスを 1.7g 、及び、分散媒としてヘプタン 12.3g (総量) を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) にこの容器をセットし、 25°C で、回転数 200rpm で 30 分間攪拌した。その後、この容器に、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC、アルドリッチ社製) を 8.0g 、導電助剤としてアセチレンブラック (AB) を 0.2g 、繊維状バインダー F-2 を 0.1g 投入し、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 200rpm で 30 分間混合を続け、正極用組成物 c-1 を調製した。

(負極用組成物 c-2～c-5 の調製)

負極用組成物 c-1 の調製において、正極活物質及び繊維状バインダーの種類を表4に示すように変更したこと以外は、正極用組成物 c-1 の調製と同様にして、正極用組成物 c-2～c-5 をそれぞれ調製した。

なお、正極用組成物 c-5 は比較のための負極組成物である。

[0174] (全固体二次電池用正極シート C-1～C-5 の作製)

上記で調製した正極用組成物を、集電体として厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）に、ベーカー式アプリケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）により、表4に示す目付量となるように、塗布し、 80°C で1時間加熱し、更に 110°C で1時間加熱して、正極用組成物を乾燥した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極用組成物（塗布乾燥層）を 120°C で加熱しながら加圧（ 20MPa 、1分間）して、正極活物質層とアルミニウム箔との積層構造を有する全固体二次電池用正極シートC-1～C-5をそれぞれ作製した。

なお、全固体二次電池用正極シートC-5は比較のため正極シートである。

[0175]

[表4]

表 4

電極シート No.	活物質		無機固体電解質		繊維状バインダー		導電助剤		目付量 (mg/cm ²)
	種類	含有率*	種類	含有率*	種類	含有率*	種類	含有率*	
A-1	Si	46	Li-P-S	46	F-1	3	AB	5	3.3
A-2	Si	46	Li-P-S	46	F-2	3	AB	5	3.3
A-3	Si	46	Li-P-S	46	F-3	3	AB	5	3.3
A-4	Si	46	Li-P-S	46	F-4	3	AB	5	3.3
A-5	Si	46	Li-P-S	46	F-5	3	AB	5	3.3
A-6	Sn	46	Li-P-S	51	F-6	3	-	-	10
A-7	Sn	46	Li-P-S	46	F-7	3	AB	5	10
A-8	Si	46	Li-P-S	46	F-8	3	AB	5	3.3
A-9	SiO	46	Li-P-S	46	F-9	3	AB	5	4.2
A-10	SiO	46	Li-P-S	46	F-10	3	AB	5	4.2
A-11	Si	46	Li-P-S	46	F-11	3	AB	5	3.3
A-12	Si	46	Li-P-S	46	F-12	3	AB	5	3.3
A-13	Si	46	Li-P-S	46	F-13	3	AB	5	3.3
A-14	Si	46	Li-P-S	46	F-14	3	AB	5	3.3
A-15	Si	46	Li-P-S	46	F-15	3	AB	5	3.3
A-16	C	46	Li-P-S	46	F-9	3	AB	5	21
A-17	Si	46	Li-P-S	46	CF-1	3	AB	5	3.3
A-18	Si	46	Li-P-S	46	CF-2	3	AB	5	3.3
A-19	Si	46	Li-P-S	46	CF-3	3	AB	5	3.3
A-20	Si	46	Li-P-S	46	CF-4	3	AB	5	3.3
A-21	Si	46	Li-P-S	46	CF-5	3	AB	5	3.3
A-22	C/Si	23/23	Li-P-S	46	F-7	3	AB	5	12.2
A-23	C/Si	23/23	LLZ	46	F-7	3	AB	5	12.2
A-24	Si	46	Li-P-S	46	PTFE	3	AB	5	3.3
C-1	NMC	80	Li-P-S	17	F-2	1	AB	2	20
C-2	NMC	80	Li-P-S	17	F-4	1	AB	2	20
C-3	LCO	80	Li-P-S	17	F-7	1	AB	2	20
C-4	NMC	80	Li-P-S	17	F-11	1	AB	2	20
C-5	LCO	80	Li-P-S	17	CF-5	1	AB	2	20

表4中、含有率*は、組成物の固形分中の含有率(質量%)を示す。

[0176] <表の略号>

Si : シリコン

Sn : スズ

SiO : 一酸化ケイ素

C : 黒鉛

NMC : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

LCO : LiCoO_2

L-P-S : 合成例 7 で合成した硫化物系無機固体電解質 (Li-P-S 系ガラス)

LLZ : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

AB : アセチレンブラック

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン (アルドリッチ社製)

[0177] <全固体二次電池の製造>

(電極シートの準備)

下記の屈曲試験を行った電極シートを用いて全固体二次電池を製造した。

屈曲試験は、作製した各全固体二次電池用負極シート及び各全固体二次電池用正極シートそれぞれについて、後述する<評価 1 : 全固体二次電池用負極シートの膜強度試験>において、直径 10 mm のマンドレルを用いて 3 回繰り返して屈曲させたこと以外は、<評価 1 : 全固体二次電池用負極シートの膜強度試験>と同様にして、行った。

[0178] (全固体二次電池の製造)

上記屈曲試験を行った各全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、上記で調製した固体電解質組成物 S-1 を、表 5 に示す目付量となるように、アプリケーターにより塗布し、80℃で 1 時間加熱後、更に 110℃で 6 時間乾燥させた。負極活物質層上に塗布乾燥層を形成したシートを、ヒートプレス機を用いて、加熱 (120℃) しながら加圧 (30 MPa、1 分間) して、固体電解質層と負極活物質層とステンレス箔とをこの順で積層した構造を有するシートを作製して、直径 15 mm の円板状に切り出した (円盤状負極シートという。)。

上記屈曲試験を行った表 5 に示す全固体二次電池用正極シートを直径 13 mm の円板状に切り出した。こうして得た円盤状正極シートの正極活物質層と、円盤状シートの固体電解質層が向かい合うように、円盤状負極シートと円盤状正極シートとを配置 (積層) した後に、ヒートプレス機を用いて、加熱 (120℃) しながら加圧 (40 MPa、1 分間) した。こうして、図 1

に示す積層構成、すなわちアルミニウム箔と正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とSUS箔とをこの順で積層した構造を有する全固体二次電池用積層体を作製した。各層の層厚を表5に示す。

このようにして作製した全固体二次電池用積層体12を、図2に示すように、スペーサーとワッシャー（図2において図示せず）を組み込んだステンレス製の2032型コインケース11に入れ、2032型コインケース11をかしめることで、No. 101～123及びc01～c06の全固体二次電池13を作製した。

[0179] <評価1：全固体二次電池用負極シートの膜強度試験>

全固体二次電池用負極シートA-1～A-24における負極活物質層の膜強度を、マンドレル試験機を用いた耐屈曲性試験（JIS K5600-5-1に準拠）により、評価した。その結果を表5の「膜強度」欄に示す。

具体的には、全固体二次電池用負極シートから、幅50mm、長さ100mmの短冊状に切り出した試験片を用いて、負極活物質層をマンドレルとは逆側（SUS箔をマンドレル側）、かつ試験片の幅方向がマンドレルの軸に平行となるようにセットし、マンドレルの外周面に沿って180°屈曲（1回）させた後、負極活物質層の表面にヒビ又は割れの有無を目視で観察した。この屈曲試験は、まず、直径32mmのマンドレルを用いて行い、ヒビ又は割れが発生していない場合、マンドレルの直径（mm）を、25、20、16、12、10、8、6、5、4、3、2と徐々に小さくしていき、最初にヒビ又は割れが発生したマンドレルの直径を記録した。

このヒビ又は割れ剥離が最初に発生したマンドレルの直径（欠陥発生径）が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、評価した。本試験において、欠陥発生径が小さいほど固体粒子が強固に結着し、かつ負極活物質の屈曲に対してよく追従して膜強度が高いことを示し、評価基準C以上が合格レベルである。

—評価基準—

A：5mm以下

B : 6 mm又は8 mm

C : 10 mm

D : 12 mm又は16 mm

E : 20 mm又は25 mm

F : 32 mm

[0180] 全固体二次電池用正極シートC-1～C-5の膜強度を、上記＜評価1：全固体二次電池用負極シートの膜強度試験＞と同様にして評価したところ、全固体二次電池用正極シートC-1～C-4は評価Aであり、全固体二次電池用正極シートC-5は評価Eであった。

[0181] ＜評価2：全固体二次電池の電池性能試験（放電容量）＞

上記で製造した全固体二次電池の放電容量を、充放電評価装置「TOSCA T-3000」（商品名、東洋システム社製）により、測定した。具体的には、全固体二次電池を電池電圧が4.2 Vになるまで電流値0.2 mAで充電した後、電池電圧が3.0 Vになるまで電流値0.2 mAで放電した。この充電1回と放電1回とを充放電を1サイクルとして、3サイクル繰り返して充放電した。3サイクル目の放電容量を求めた。この放電容量を、正極活物質層の表面積が100 cm²あたりに換算し、全固体二次電池の放電容量として、以下の評価基準のいずれに含まれるかにより、評価した。本試験において、評価基準C以上が合格レベルである。

－評価基準－

A : 200 mAh以上

B : 160 mAh以上、200 mAh未満

C : 100 mAh以上、160 mAh未満

D : 60 mAh以上、100 mAh未満

E : 60 mAh未満

[0182] ＜評価3：全固体二次電池の電池性能試験（放電容量密度）＞

各全固体二次電池について、上記評価2で測定した放電容量（表面積100 cm²あたりの換算値）を、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層

の合計体積（両集電体の体積を除く）で除して、放電容量密度を算出した。
本試験において、評価基準C以上が合格レベルである。

－評価基準－

A : 180 Ah / L 以上

B : 130 Ah / L 以上、180 Ah / L 未満

C : 90 Ah / L 以上、130 Ah / L 未満

D : 60 Ah / L 以上、90 Ah / L 未満

E : 60 Ah / L 未満

[0183] <評価4：全固体二次電池の抵抗測定>

上記で製造した各全固体二次電池の抵抗を、充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名、東洋システム社製）により、測定した。具体的には、全固体二次電池を電池電圧が4.2 Vになるまで電流値0.2 mAで充電した後、電池電圧が3.0 Vになるまで電流値2.0 mAで放電した。放電開始10秒後の電池電圧を読み取り、以下の評価基準のいずれに含まれるかにより、評価した。本試験において、電池電圧が高いほど、全固体二次電池の抵抗が小さいことを示し、評価基準C以上が合格レベルである。

－評価基準－

A : 4.1 V 以上

B : 4.0 V 以上、4.1 V 未満

C : 3.8 V 以上、4.0 V 未満

D : 3.6 V 以上、3.8 V 未満

E : 3.6 V 未満

[0184] <評価5：全固体二次電池の電池寿命の評価>

各試料No.の全固体二次電池を10検体製造し、10検体の全固体二次電池について、充放電評価装置「TOSCAT-3000」（商品名、東洋システム社製）により、放電容量を測定して、電池寿命を評価した。具体的には、各全固体二次電池を、それぞれ、電池電圧が4.2 Vになるまで電流値0.2 mAで充電した後、電池電圧が3.0 Vになるまで電流値2.0 m

Aで放電した。この充電1回と放電1回とを充放電1サイクルとして、同じ条件で充放電を100サイクル繰返して行った。充放電5サイクル目の放電容量と充放電100サイクル目の放電容量とを次のようにして求めた。10検体の電池の内、性能の上下2検体を除く6検体の全固体二次電池における、5サイクル目と100サイクル目との放電容量の平均値をそれぞれ求めて、5サイクル目の平均放電容量に対する100サイクル目の平均放電容量の割合（ $[\text{100サイクル目の平均放電容量} / \text{5サイクル目の平均放電容量}] \times 100 (\%)$ ）を算出した。この割合が以下の評価基準のいずれに含まれるかにより、評価した。本試験において、上記割合が高いほど、電池寿命が長く、充放電を複数回繰返しても（長期の使用においても）初期の電池性能（放電容量及び放電容量密度）を維持できる。本試験において、評価基準C以上が合格レベルである。

—評価基準—

- A：85%以上
- B：75%以上、85%未満
- C：65%以上、75%未満
- D：55%以上、65%未満
- E：55%未満

[0185]

[表5]

表 5

全固体 二次電池 No.	正極活物質層			固体電解質層			負極活物質層				評 価				備考
	正極シート No.	目付量 (mg/cm ²)	膜厚 (μm)	固体電解質 組成物 No.	目付量 (mg/cm ²)	膜厚 (μm)	負極シート No.	目付量 (mg/cm ²)	膜厚 (μm)	膜 強度	放電 容量	放電容 量密度	抵抗	電池 寿命	
101	C-4	20	57	S-1	7	30	A-1	3.3	20	A	B	B	B	B	本発明
102	C-4	20	57	S-1	7	30	A-2	3.3	20	A	B	B	C	B	本発明
103	C-4	20	57	S-1	7	30	A-3	3.3	20	A	B	B	C	B	本発明
104	C-4	20	57	S-1	7	30	A-4	3.3	20	A	A	A	A	A	本発明
105	C-4	20	57	S-1	7	30	A-5	3.3	20	B	B	B	C	A	本発明
106	C-4	20	57	S-1	7	30	A-6	10	30	A	A	A	A	A	本発明
107	C-4	20	57	S-1	7	30	A-7	10	30	A	A	A	A	A	本発明
108	C-4	20	57	S-1	7	30	A-8	3.3	20	B	B	B	C	A	本発明
109	C-4	20	57	S-1	7	30	A-9	4.2	22	A	A	A	A	A	本発明
110	C-4	20	57	S-1	7	30	A-10	4.2	22	A	A	A	A	A	本発明
111	C-4	20	57	S-1	7	30	A-11	3.3	20	A	A	A	A	A	本発明
112	C-4	20	57	S-1	7	30	A-12	3.3	20	A	A	A	A	A	本発明
113	C-4	20	57	S-1	7	30	A-13	3.3	20	B	A	A	A	B	本発明
114	C-4	20	57	S-1	7	30	A-14	3.3	20	B	A	A	A	B	本発明
115	C-4	20	57	S-1	7	30	A-15	3.3	20	C	C	C	C	C	本発明
116	C-4	20	57	S-1	7	30	A-16	21	60	A	A	C	A	A	本発明
117	C-4	20	57	S-1	7	30	A-22	12.2	40	A	A	B	A	A	本発明
118	C-4	20	57	S-1	7	30	A-23	12.2	40	C	C	C	C	C	本発明
119	C-1	20	59	S-1	7	30	A-7	10	30	A	A	A	A	A	本発明
120	C-2	20	60	S-1	7	30	A-11	3.3	20	A	A	A	A	A	本発明
121	C-3	20	60	S-1	7	30	A-11	3.3	20	A	A	A	A	A	本発明
122	C-1	20	59	S-2	7	30	A-7	10	30	A	A	A	A	A	本発明
123	C-5	20	57	S-3	7	30	A-11	3.3	20	A	A	A	A	B	本発明
c01	C-5	20	57	S-3	7	30	A-17	3.3	20	E	D	D	D	E	比較例
c02	C-5	20	57	S-3	7	30	A-18	3.3	20	E	D	D	D	E	比較例
c03	C-5	20	57	S-3	7	30	A-19	3.3	20	E	E	E	E	E	比較例
c04	C-5	20	57	S-3	7	30	A-20	3.3	20	E	D	D	E	E	比較例
c05	C-5	20	57	S-3	7	30	A-21	3.3	20	E	E	E	E	E	比較例
c06	C-5	20	57	S-3	7	30	A-24	3.3	20	E	E	E	E	E	比較例

[0186] 表5に示す結果から次のことが分かる。

本発明で規定する繊維状バインダーを含有しない固体電解質組成物（電極用組成物）で形成した電極シートA-17～A-21、A-24及びC-5は、いずれも、十分な膜強度を発揮しない。しかも、本発明で規定する繊維状バインダーを含有しない固体電解質組成物又は電極用組成物で形成した、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層を備えた全固体二次電池c01～c06は、いずれも、放電容量、放電容量密度及び抵抗が十分ではなく、電池寿命にも劣る。

これに対して、本発明で規定する繊維状バインダーを含有する固体電解質組成物（電極用組成物）で形成した電極シートA-1～A-16、A-22及びA-23並びにC-1～C-4は、いずれも、十分な膜強度を示している。また、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層を本発明で規定する繊維状バインダーを含有する固体電解質組成物又は電極用組成物で形成した全固体二次電池101～123は、いずれも、放電容量、放電容量密度及び抵抗に優れ、長い電池寿命を示すものである。

このように、本発明で規定する繊維状バインダーを含有する固体電解質組成物は、全固体二次電池において、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑えて固体粒子を強固に結着させ、小さな抵抗を示し、かつ、充放電を繰り返しても優れた放電容量及び放電容量密度を維持できる。

[0187] また、負極活物質としてSi、Sn又はSiOを用いた全固体二次電池106及び109～112等は、いずれも、負極活物質層として黒鉛を用いた全固体二次電池116に比べて放電容量密度が増大している。しかも、これらの全固体二次電池は、負極活物質層の体積変化が大きくなるにもかかわらず、強固な膜強度と長い電池寿命を維持している。このように、本発明の好ましい態様によれば、体積変化が大きな負極活物質層に特有の問題（固体粒子の結着性及び電池寿命）を解決できる。これに対して、バインダーとして、フッ素樹脂を用いた全固体二次電池c06、粒子状バインダー若しくは溶液状バインダーを用いた全固体二次電池c02及びc05は、いずれも、固

体粒子の結着性及び電池寿命に劣り、体積変化が大きな負極活物質層に特有の問題を解決しえないことがわかる。

[0188] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0189] 本願は、2018年8月13日に日本国で特許出願された特願2018-152285に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0190] 1 負極集電体
2 負極活物質層
3 固体電解質層
4 正極活物質層
5 正極集電体
6 作動部位
10 全固体二次電池
11 2032型コインケース
12 全固体二次電池用積層体
13 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と、

下記特性（P 1）及び（P 2）を満たすポリマーからなるバインダーであって、下記特性（B 1）～（B 3）を満たす繊維状のバインダーと、

分散媒と、を含む固体電解質組成物。

（P 1）弾性率：0.1～1,000MPa

（P 2）弾性変形率：0.01～10,000%

（B 1）平均径D：0.001～10 μ m

（B 2）平均長さL：0.1 μ m～1,000mm

（B 3）平均径Dに対する平均長さLの比L/D：10～100,000

【請求項2】 前記ポリマーが、炭素数5以上の脂肪族炭化水素基を含む構成成分を少なくとも一つ有する請求項1に記載の固体電解質組成物。

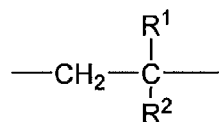
【請求項3】 前記ポリマーが、下記官能基群（a）から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する請求項1又は2に記載の固体電解質組成物。

官能基群（a）

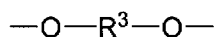
酸性官能基、塩基性官能基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリール基、ヘテロアリール基、3環以上が縮環した脂肪族炭化水素環基

【請求項4】 前記ポリマーが、下記式（1-1）～（1-6）のいずれかで表される構成成分を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

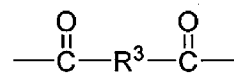
[化1]



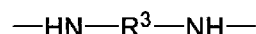
式(1-1)



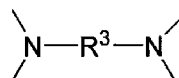
式(1-2)



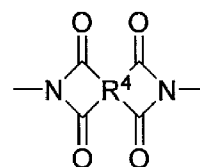
式(1-3)



式(1-4)



式(1-5)



式(1-6)

式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子；アルキル基；ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖若しくはポリエステル鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の置換基；アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルファニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、若しくは、ヒドロキシ基若しくはアルコキシド基を有する金属化合物からなる基を有する1価の置換基；又は；炭素－炭素不飽和基を有する置換基を示す。

R^3 は、炭化水素鎖；ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖若しくはポリエステル鎖を含有する質量平均分子量が50以上200,000以下の連結基；アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルファニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、若しくは、ヒドロキシ基若しくはアルコキシド基を有する金属化合物からなる基を有する連結基；又は；炭素－炭素不飽和基を有する連結基を示す。

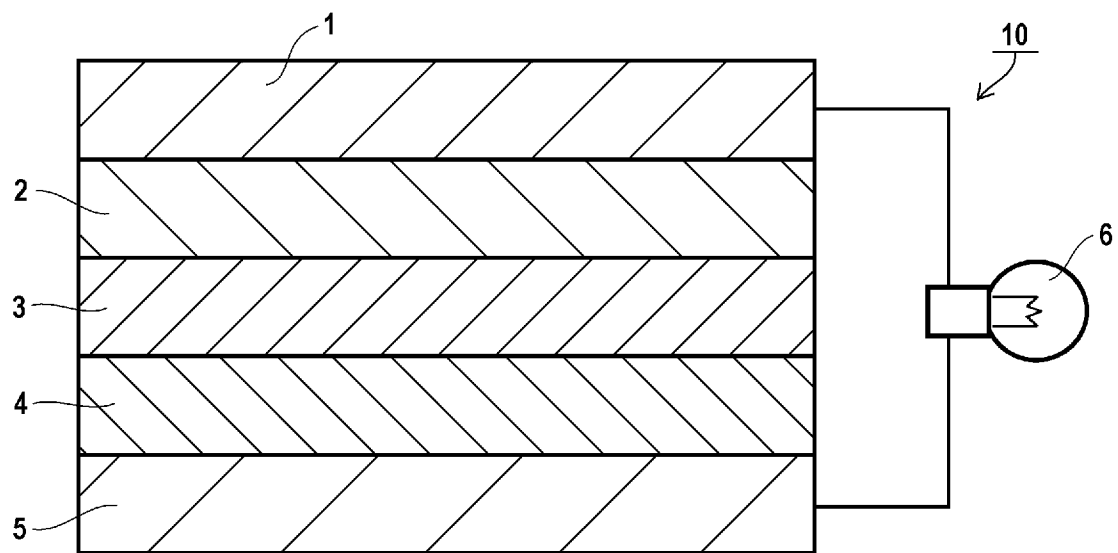
R^4 は芳香族若しくは脂肪族の連結基を示す。

[請求項5]

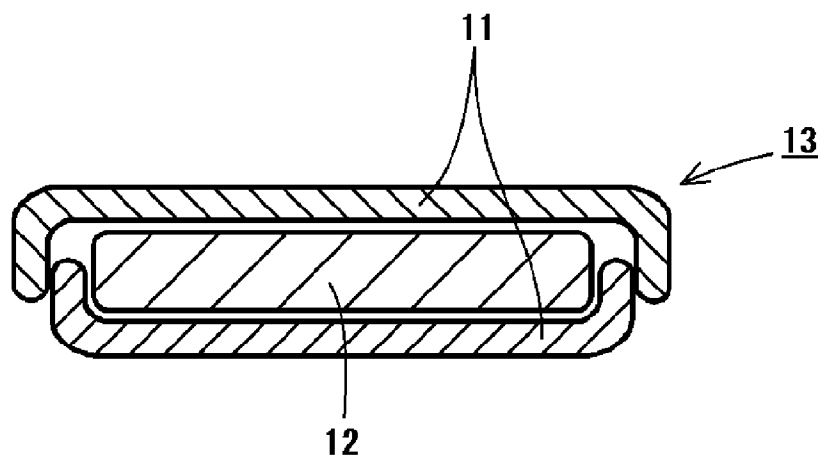
活物質を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

- [請求項6] 前記活物質が、リチウムと合金化可能な活物質である請求項5に記載の固体電解質組成物。
- [請求項7] 前記ポリマーのガラス転移温度が、 $-120 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項8] 前記無機固体電解質が、硫化物系固体電解質である請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で構成した層を有する固体電解質含有シート。
- [請求項10] 請求項5又は6に記載の固体電解質組成物で構成した活物質層を有する全固体二次電池用電極シート。
- [請求項11] 正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、
前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記固体電解質層の少なくとも1つの層が、請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で構成した層である、全固体二次電池。
- [請求項12] 前記負極活物質層が、請求項5又は6に記載の固体電解質組成物で構成した層である請求項11に記載の全固体二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/052

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	WO 2016/199805 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 15 December 2016 & US 2018/0083307 A1 & EP 3306731 A1 & CN 107615553 A & KR 10-2018-0011171 A	1-12
A	JP 2012-89420 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 10 May 2012 (Family: none)	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search 05.09.2019	Date of mailing of the international search report 17.09.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-167126 A (FUJIFILM CORPORATION) 24 September 2015 & US 2016/0359195 A1 & CN 106030721 A & KR 10- 2016-0119194 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	WO 2016/199805 A1(富士フイルム株式会社) 2016.12.15 &US 2018/0083307 A1&EP 3306731 A1&CN 107615553 A&KR 10-2018-0011171 A	1-12
A	JP 2012-89420 A(トヨタ自動車株式会社) 2012.05.10 (ファミリーなし)	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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

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)

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	JP 2015-167126 A(富士フイルム株式会社) 2015.09.24 &US 2016/0359195 A1&CN 106030721 A&KR 10-2016-0119194 A	1 - 1 2