

(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6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129802 A1

(51) 国際特許分類:

C08K 5/00 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
C08L 101/02 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01B 1/06 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01B 1/10 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) C08K 3/16 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

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

(72) 発明者: 三村 智則 (MIMURA, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(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 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048675

(22) 国際出願日: 2019年12月12日(12.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

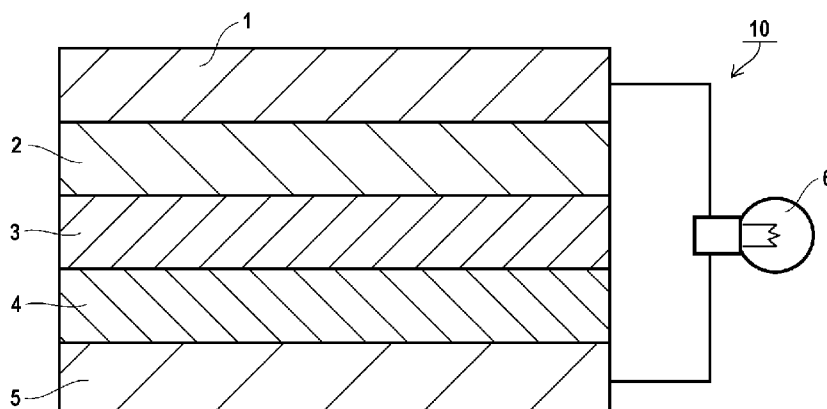
(30) 優先権データ:
特願 2018-239432 2018年12月21日(21.12.2018) JP

(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,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET, ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE-CONTAINING SHEET AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法

【図1】



(57) Abstract: The present invention provides: a solid electrolyte composition which contains an inorganic solid electrolyte, a binder and a nonaqueous dispersion medium, and which is configured such that the binder contains a polymer that has a physically crosslinkable group in a side chain and a crosslinking agent that has two or more physically crosslinkable functional groups that are crosslinkable with the physically crosslinkable group; a solid electrolyte-containing sheet which has a layer that is formed from this composition; an all-solid-state secondary battery; a method for producing a solid electrolyte-containing sheet; and a method for producing an all-solid-state secondary battery.



WO 2020/129802 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：無機固体電解質とバインダーと非水系分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、バインダーが、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーとこの物理架橋性基と架橋する物理架橋性官能基を2個以上有する架橋剤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及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、
固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電又は過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、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、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質および高分子バインダーを有する固体電解質組成物であって、該高分子バインダーが、ハードセグメントとソフトセグメントとを有するポリマーで構成された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、無機固体電解質、反応性基を有するポリマーで構成されたバインダー粒子、及び分散媒を含み、かつ、架橋剤及び架橋促

進剤から選択される少なくとも1種の成分を含む固体電解質組成物が記載されている。この固体電解質組成物は、構成層を形成するに際して、電解質粒子や活物質粒子に固着したバインダー粒子（反応性基を有するポリマー）を、重合反応（連鎖重合反応、重付加反応、開環重合反応等の重合反応）により、硬化させる。

特許文献3には、非水電解質電池の製造に用いるバインダー水溶液について、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリアミン類を含有する非水電解質電池用バインダー組成物と、水とからなる、非水電解質電池用バインダー水溶液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-088480号公報

特許文献2：国際公開第2016/129427号

特許文献3：国際公開第2017/026475号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 全固体二次電池の構成層は、通常、無機固体電解質、バインダー、更には活物質等の固体粒子で形成されるため、固体粒子同士の界面接触が十分ではなく、界面抵抗が高くなる（イオン伝導度が低下する。）。一方、固体粒子同士の結着性が弱いと、集電体表面に形成された構成層が集電体から剥がれやすく、また、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り、電気抵抗の上昇、更には電池性能の低下を招く。

構成層を固体粒子で形成する場合、この構成層を形成する材料としては、固体粒子を含有する優れた分散性を示す材料が望ましい。しかし、分散性のよい材料を用いても、上記の界面抵抗の上昇、電池性能の低下を抑制できな

いことがある。

[0006] 本発明は、優れた分散性を示す固体電解質組成物であって、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、優れた電池性能を実現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及び全固体二次電池を提供することを課題とする。更に、本発明は、上記固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、種々検討を重ねた結果、無機固体電解質及び非水系分散媒に対して、物理架橋性基を側鎖に有するポリマー及び架橋剤を含むバインダーを併用することにより、上記ポリマーがその側鎖で架橋剤を介して物理架橋構造を形成して、分散性の優れた固体電解質組成物が創出されることを見出した。更に、この固体電解質組成物を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、固体粒子間の界面抵抗の上昇を抑制しつつ、固体粒子を強固に結着させた構成層を形成でき、優れた電池性能の全固体二次電池を作製できること、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。

[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、バインダーと、非水系分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、

バインダーが、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと、この物理架橋性基と架橋する物理架橋性官能基を2個以上有する架橋剤とを含む、固体電解質組成物。

<2>ポリマーと架橋剤とが物理架橋を形成している<1>に記載の固体電解質組成物。

<3>物理架橋を形成しているポリマーが、下記基群（a）から選択される基のアニオンを少なくとも1個有する<2>に記載の固体電解質組成物。

<基群（a）>

カルボキシ基、スルホ基、リン酸基及びホスホン酸基

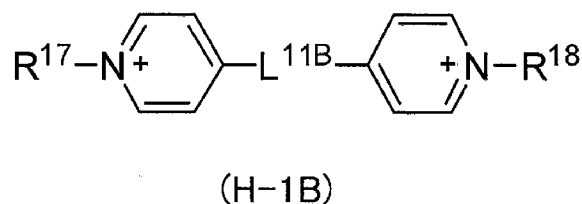
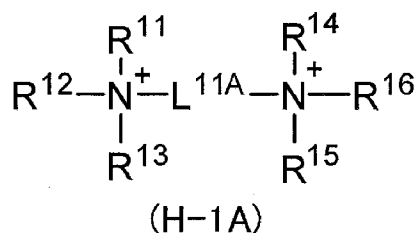
<4>物理架橋を形成しているポリマーが、下記基群（b）から選択される基のカチオンを有する<2>又は<3>に記載の固体電解質組成物。

<基群（b）>

アミノ基、ピロール環基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、イミダゾリン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、及びピリジン環基

[0009] <5>物理架橋を形成しているポリマーが、下記式（H-1A）又は式（H-1B）で表わされるカチオンとイオン結合してなる物理架橋構造を有する<2>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[化1]



式中、 $\text{L}^{11\text{A}}$ 及び $\text{L}^{11\text{B}}$ は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数6～60のアリーレン基、炭素数2～24のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}})-$ 、カルボニル基、シラン連結基若しくはイミン連結基又はこれらを組み合わせた基を示す。 R^{N} は水素原子又は置換基を示す。

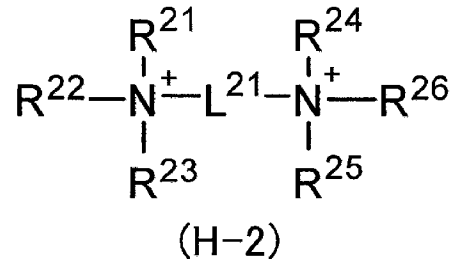
$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ は水素原子、炭素数1～12のアルキル基又はアルキルシリル基を示す。

[0010] <6>アルキレン基の炭素数が5以上である<5>に記載の固体電解質組成物。

[0011] <7>物理架橋を形成しているポリマーが、下記式（H-2）で表わされるカチオンとイオン結合してなる物理架橋構造を有する<2>～<6>のい

れか1つに記載の固体電解質組成物。

[化2]



式中、 L^{21} は、炭素数5～12のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数5～12のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{NL}})-$ 若しくはイミン連結基又はこれらを組み合わせた基を示す。 R^{NL} は水素原子又は置換基を示す。

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。

- [0012] <8>ポリマーが、上記基群(a)から選択される基を0.15～1mmol/g含有する<3>～<7>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。
- <9>ポリマーが、ポリウレタン又は(メタ)アクリルポリマーである<1>～<8>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。
- <10>バインダーが、平均粒径5nm～10 μm の粒子である<1>～<9>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。
- <11>バインダーの、固体電解質組成物の固形分中の含有量が0.001～10質量%である<1>～<10>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。
- <12>導電助剤を含有する<1>～<11>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。
- <13>無機固体電解質が、下記式(1)で表される<1>～<12>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

$$\text{式(1)}: \text{L}_{a1}\text{M}_{b1}\text{P}_{c1}\text{S}_{d1}\text{A}_{e1}$$

式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を示す。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。

。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1 : b1 : c1 : d1 : e1は1～12 : 0～5 : 1 : 2～12 : 0～10を満たす。

<14>非水系分散媒が、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種の有機溶媒を含む<1>～<13>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<15>非水系分散媒が、炭素数6以上の有機溶媒を含む<1>～<14>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<16>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挿入放出が可能なケイ素原子含有活物質を含有する<1>～<15>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[0013] <17>上記<1>～<16>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。

<18>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>～<16>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。

<19>上記<1>～<16>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を製膜する、固体電解質含有シートの製造方法。

<20>上記<19>に記載の製造方法を含む全固体二次電池の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明は、優れた分散性を示す固体電解質組成物であって、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、優れた電池性能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及び全固体二次電池を提供できる。更に、本発明は、上記固体電解質組成物を用いた固体電

解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法を提供できる。

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

[0015] [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

[0016] 本発明の説明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、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。

本明細書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。

本明細書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、下記置換基Tが挙げられる。

本明細書において、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。

[0017] [固体電解質組成物]

本発明の固体電解質組成物（無機固体電解質含有組成物ともいう。）は、無機固体電解質とバインダーと非水系分散媒とを含有する。このバインダーは、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと、ポリマー中の物理架橋性基に対して物理架橋する物理架橋性官能基を2個以上有する架橋剤（物理架橋性の化合物）とを含んでいる。

[0018] 本発明において、固体電解質組成物中に存在するバインダーは、ポリマーと架橋剤とを含んでいれば、それらの存在状態（物理架橋の形成状態）は、特に制限されないが、固体電解質組成物の分散性の点で、ポリマーと架橋剤とが物理架橋している状態（架橋剤との物理架橋構造を側鎖に有するポリマーが形成されている態様）を含んでいることが好ましい。ただし、ポリマー及び架橋剤の存在状態は、上記態様の他に、ポリマーの側鎖に物理架橋性官能基の一つで架橋剤がグラフト状若しくはペンダント状に結合している状態、ポリマーと架橋剤とがそれぞれ独立に存在している状態、更には2以上の上記状態が混在している状態を含んでいてもよい。この場合の架橋度は、特に制限されず、例えば、ポリマー中の物理架橋性基の全モル数に対して、架橋剤の物理架橋性官能基と物理架橋を形成している物理架橋性基の割合を示す物理架橋率（モル％）でいうと10～100％とすることができる。

バインダーが上記物理架橋している状態にあるポリマーを含む固体電解質組成物は、後述するように、ポリマーと架橋剤とを予め物理架橋させてバインダーを調製し、次いで固体電解質等と混合して固体電解質組成物を形成することが好ましい。

本発明の固体電解質組成物で形成される固体電解質層においても、バインダーは架橋剤との物理架橋構造を側鎖に有するポリマーを含んでおり、これ以外の上記状態にあるポリマーを含んでいてもよい。

[0019] ポリマーと架橋剤とがそれぞれ独立に存在している状態において、ポリマー及び架橋剤の物理架橋性基及び物理架橋性官能基は、（物理架橋する前の

）基の状態のままでもよく、物理架橋を形成して変化した構造（上記基由来のアニオン若しくはカチオン等）となってもよい。

本発明において、ポリマー及び架橋剤は、通常、バインダー中に含まれている（バインダーを構成している）が、バインダー外に存在していてもよい（例えば、非水系分散媒中に分散し、又は、固体粒子に結着していてもよい）。

[0020] 本発明において、ポリマーは、従来のバインダーを形成するポリマーとはその側鎖で架橋剤を介して物理架橋する点で異なり、強度等の機械特性が向上している。

本発明において、物理架橋は、1分子のポリマー中で形成されてもよく（分子内架橋）、異なるポリマー間で形成されてもよく（分子間架橋）、これらが混在していてもよい。このように物理架橋は、ポリマーの側鎖同士で形成されるが、バインダーが粒子状である場合、物理架橋は粒子内で形成されてもよく、粒子間で形成されてもよい。

[0021] 本発明において、物理架橋とは、ポリマー中の物理架橋性基と架橋剤の物理架橋性官能基とが共有結合によって結合して形成される化学架橋以外の架橋、すなわち化学結合のうち共有結合以外の結合によって形成される架橋をいう。物理架橋を形成する、共有結合以外の結合としては、特に制限されないが、例えば、イオン結合、水素結合、分子間相互作用等が挙げられる。中でも、結合の強さの点でイオン結合による物理架橋が好ましい。

ポリマー及び架橋剤が分子内に有する複数の物理架橋性基及び物理架橋性官能基は、それぞれ、上記共有結合以外の結合のいずれかで架橋する基であればよく、異種の結合で架橋する基であってもよいが、同種の結合で架橋する基が好ましい。物理架橋性基及び物理架橋性官能基の詳細は後述する。

[0022] 本発明の固体電解質組成物において、非水系分散媒中に無機固体電解質と本発明で規定する特定のバインダーとが共存していると、無機固体電解質を高度かつ安定して分散させることができ、固体電解質組成物の分散性を高めることができる。この固体電解質組成物で全固体二次電池の構成層を形成す

ると、固体粒子同士、更には固体粒子及び集電体等を、固体粒子間の界面抵抗を低く抑えつつも強固に結着させることができる。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。

[0023] 本発明の固体電解質組成物において、バインダーを形成するポリマーは、特に非水系分散媒中では、架橋剤との物理架橋を形成しやすい。架橋剤を介して側鎖で物理架橋したポリマーは、網目構造を形成して高い機械的強度を示す。このようなポリマーを含むバインダーは高い機械的強度を発現して、固体電解質組成物からなる構成層に高い強度を付与する。それに加えて、このバインダーは、物理架橋構造を介して、無機固体電解質等の固体粒子に対して相互作用すると考えられる。固体粒子にバインダーが相互作用することで、非水系分散媒中に固体粒子を高度かつ安定して分散させることができる。また、固体粒子に対して相互作用しながら構成層を形成できるため、得られる構成層は、固体粒子同士を強固に結着させることができ、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を強固に結着させることもできる。更に、バインダーは、物理架橋したポリマーであるために固体粒子上で濡れ広がらないため、固体粒子同士の接触を損なわずにイオン伝導パスを構築できる。そのため、固体粒子間の界面抵抗を低く抑えることができる。

物理架橋構造を側鎖に有するポリマーは、共有結合で形成した化学架橋構造を側鎖に有するポリマーに対して、固体粒子への相互作用等に優れる。

[0024] このように、固体電解質組成物の高度かつ安定な分散性と、固体粒子間等の強固な結着性とを、界面抵抗の上昇を抑えつつも、高い水準で両立（維持）できる。よって、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（イオン伝導パス等の構築量）及び固体粒子同士等の結着力がバランスよく改善され、イオン伝導パス等を構築しつつも、固体粒子同士等が強固な結着性で結着し、しかも固体粒子間の界面抵抗が小さくなると考えられる。また、この構成層は高い強度を示す。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イオン伝導度を示し、更にはこの優れた電池性能を、充放電を繰り返

したとしても、維持できる。

[0025] 本発明において、固体電解質組成物の分散性が優れるとは、固体粒子を非水系分散媒中に高度かつ安定して分散させた状態をいい、例えば、後述する実施例における「分散性試験」において、評価ランク「4」以上の分散性を示すことをいう。

[0026] 本発明の固体電解質組成物において、バインダーは粒子として（固体状態で）非水系分散媒中に分散していることが好ましく、無機固体電解質及びバインダーが固体状態で非水系分散媒中に分散された分散状態（サスペンション）にあること（固体電解質組成物がスラリーであること）がより好ましい。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。

[0027] 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、更には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層用組成物という。）。

[0028] 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200ppm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、150ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm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 μ m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。

[0029] 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。

[0030] <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（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば特に制限されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0031] 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。

[0032] （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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶(ガラス)であっても結晶化(ガラスセラミックス化)していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、P及びSを含有するLi-P-S系ガラス、又はLi、P及びSを含有するLi-P-S系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム(Li₂S)、硫化リン(例えば五硫化二磷(P₂S₅))、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム(例えばLiI、LiBr、LiCl)及び上記Mで表される元素の硫化物(例えばSiS₂、SnS、GeS₂)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。

[0036] Li-P-S系ガラス及びLi-P-S系ガラスセラミックスにおける、Li₂SとP₂S₅との比率は、Li₂S:P₂S₅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、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0037] 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。

[0038] (ii) 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1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

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。

[0039] 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、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)} \text{M}^{e_e} \text{O}_{x_e} \text{D}^{e_e}$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f} \text{Si}_{y_f} \text{O}_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g} \text{S}_{y_g} \text{O}_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$)、 $\text{Li}_3 \text{BO}_3 - \text{Li}_2 \text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2 \text{O} - \text{B}_2 \text{O}_3 - \text{P}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2 \text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6 \text{BaLa}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3 \text{PO}_{(4-3/2w)} \text{N}_w$ (w は $w < 1$)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5} \text{Zn}_{0.25} \text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55} \text{Li}_{0.35} \text{TiO}_3$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2 \text{P}_3 \text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x_h+y_h} (\text{Al}, \text{Ga})_{x_h} (\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h} \text{Si}_{y_h} \text{P}_{3-y_h} \text{O}_{12}$ (ただし、 $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7 \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した LiPON 、 LiPOD^1 (D^1 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種)等が挙げられる。また、 LiA^1ON (A^1 は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種)等も好ましく用いることができる。

[0040] (iii) 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、一般に用いられるものであり、ハロゲン原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

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、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、ADVANCED MATERIALS, 2018, 30, 1803075に記載の Li_3YBr_6 、 Li_3YCl_6 等の化合物が挙げられる。中でも、 Li_3YBr_6 、 Li_3YCl_6 を好ましい。

[0041] (iv) 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、一般に用いられるものであり、水素原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

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、 LiBH_4 、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 、 $3\text{LiBH}_4-\text{LiCl}$ 等が挙げられる。

[0042] 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、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。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20mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散液試料

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℃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。

[0043] 無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

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質量%において、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.99質量%以下であることが好ましく、99.95質量%以下であることがより好ましく、99.9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℃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、後述の非水系分散媒以外の成分を指す。

[0044] <バインダー>

本発明の固体電解質組成物は、固体粒子を結着させるバインダーを含有する。

このバインダーは、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと、このポリマーが有する物理架橋性基と架橋する（物理架橋を形成しうる）物理架橋性官能基を2個以上有する架橋剤とを含んでおり、固体電解質組成物中における、ポリマーと架橋剤との存在状態は上述の通りである。

[0045] バインダー（特に物理架橋構造を側鎖に有するポリマー）は、非水系分散媒に対して可溶であってもよいが、特にイオン伝導性の点で、非水系分散媒に対して不溶若しくは難溶（の粒子）であることが好ましい。

本発明において、非水系分散媒に対して不溶若しくは難溶であるとは、バインダーを30℃の非水系分散媒（使用量はバインダーの質量に対して10倍）に添加し、24時間静置しても、非水系分散媒への溶解量が30質量%以下であることを意味し、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。この溶解量は、非水系分散媒に添加したバインダー質量に対する、24時間経過後に非水系分散媒中に溶解しているバインダー質量の割合とする。

[0046] 上記バインダーは、固体電解質組成物中において、例えば非水系分散媒に溶解して存在していてもよく、非水系分散媒中に固体状（上記不溶若しくは難溶の粒子として）で存在（好ましくは分散）していてもよい（固体状で存在するバインダーを粒子状バインダーという。）。本発明において、バインダーは、固体電解質組成物中において粒子状バインダーであることが、電池抵抗及びサイクル特性の点で、好ましい。粒子状バインダーは固体電解質層（塗布乾燥層）においても粒子状を維持していることが好ましい態様の1つである。

[0047] バインダーが粒子状バインダーである場合、その形状は特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。粒子状バインダーの平均粒径は、特に制限されないが、5 nm以上10 μ m以下であることが好ましい。これにより、固体電解質組成物の分散性と固体粒子間等の結着性とイオン伝導性とを改善できる。分散性、結着性及びイオン伝導性を更に改善できる点で、平均粒径は、10 nm以上5 μ m以下が好ましく、15 nm以上1 μ m以下がより好ましく、20 nm以上0.5 μ m以下が更に好ましい。バインダーの平均粒径は、無機固体電解質と同様にして測定できる。

なお、全固体二次電池の構成層における粒子状バインダーの平均粒径は、

例えば、電池を分解して粒子状バインダーを含有する構成層を剥がした後、その構成層について測定を行い、予め測定していた粒子状バインダー以外の粒子の平均粒径の測定値を排除することにより、測定することができる。

粒子状バインダーの平均粒径は、例えば、バインダー分散液を調製する際に用いる非水系分散媒の種類、バインダーを構成するポリマー中の構成成分の含有量、架橋剤の種類及び含有量等により、調整できる。

[0048] バインダーの、固体電解質組成物中の含有量は、分散性、更には無機固体電解質粒子、活物質及び導電助剤等の固体粒子との結着性とイオン伝導性との両立の点で、固形成分100質量%において、0.001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%以上が更に好ましく、0.2質量%以上が特に好ましい。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。バインダーの含有量は、後述する、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと架橋剤との合計含有量とする。

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1000～2がより好ましく、500～10が更に好ましい。

[0049] （物理架橋性基を側鎖に有するポリマー）

本発明の固体電解質組成物に用いられる、物理架橋性基を側鎖に有するポリマー（架橋剤と物理架橋を形成していないポリマー、架橋剤との物理架橋構造を有していないポリマーともいう。）は、上述のように架橋剤と物理架橋可能なポリマーであって、側鎖に物理架橋性基を有していること以外は特に制限されず、全固体二次電池用の固体電解質組成物に通常用いられるポリマーを用いることができる。

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鎖とみなしう

る線状分子鎖をいう。枝分れ鎖若しくはペンダント鎖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。したがって、物理架橋性基を側鎖に有するとは、物理架橋性基を側鎖そのものとして有する態様（主鎖となる分子鎖を構成する原子に物理架橋性基が直接結合している態様）と、物理架橋性基を側鎖の置換基として有する態様（主鎖となる分子鎖を構成する原子に他の原子を介して物理架橋性基が結合している態様）と、これらが混在した態様を包含する。

[0050] 架橋剤と物理架橋していないポリマー（未架橋ポリマーということがある。）としては、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、炭化水素系ポリマー、ビニルポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合系のポリマーが挙げられる。未架橋ポリマーは、中でも、逐次重合系のポリマー、含フッ素ポリマー、炭化水素系ポリマー又は（メタ）アクリル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、ポリイミド、含フッ素ポリマー、炭化水素系ポリマー又は（メタ）アクリルポリマーがより好ましく、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーが更に好ましい。

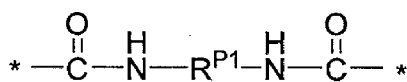
上記各ポリマーは、1つのセグメントからなるポリマーでもよく、2つ以上のセグメントからなるポリマーでもよい。

[0051] — 逐次重合系のポリマー —

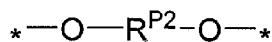
未架橋ポリマーとして好適な逐次重合系のポリマーは、下記式（1-1）～（1-4）のいずれかで表される構成成分を2種以上（好ましくは2種又は3種）組み合わせてなる主鎖、又は下記式（1-5）で表されるカルボン酸二無水物と下記式（1-6）で表される構成成分を導くジアミン化合物とを逐次重合してなる主鎖を有するポリマーが好ましい。各構成成分の組み合わせは、ポリマー種に応じて適宜に選択される。ポリカーボネートからなる

主鎖としては、 R^{P1} の両端部に酸素原子を導入した下記式（I-2）で表される構成成分若しくは R^{P1} として式（I-3）で表される構成成分を採る下記式（I-2）で表される構成成分と、下記式（I-3）で表される構成成分とを有する主鎖が挙げられる。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。

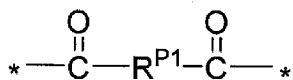
[0052] [化3]



式(I-1)



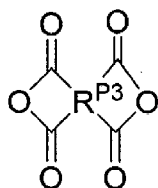
式(I-3)



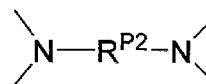
式(I-2)



式(I-4)



式(I-5)



式(I-6)

[0053] 式中、 R^{P1} 及び R^{P2} は、それぞれ（質量平均）分子量が14以上200,000以下の分子鎖を示す。この分子鎖の分子量は、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、100,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。分子鎖の分子量は、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。

R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる上記分子鎖は、特に制限されないが、炭化水素鎖、ポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖

が好ましく、炭化水素鎖又はポリアルキレンオキシド鎖がより好ましく、炭化水素鎖、ポリエチレンオキシド鎖又はポリプロピレンオキシド鎖が更に好ましい。

[0054] R^{P1} 及び R^{P2} 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。

[0055] このような炭化水素鎖としては、上記分子量を満たすものであればよく、低分子量の炭化水素基からなる鎖と、炭化水素ポリマーからなる炭化水素鎖（炭化水素ポリマー鎖ともいう。）との両炭化水素鎖を包含する。

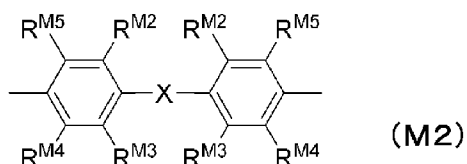
低分子量の炭化水素鎖は、通常の（非重合性の）炭化水素基からなる鎖であり、この炭化水素基としては、例えば、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基が挙げられ、具体的には、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～22が好ましく、6～14が好ましく、6～10がより好ましい）、又はこれらの組み合わせからなる基が好ましい。 R^{P2} としてとりうる低分子量の炭化水素鎖を形成する炭化水素基としては、アルキレン基がより好ましい。この炭化水素鎖は置換基として重合鎖（例えば（メタ）アクリルポリマー）を有していてもよい。

[0056] 脂肪族の炭化水素基としては、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。また、後掲する各例示の構成成分が有する炭化水素基も挙げられる。

芳香族の炭化水素基は、例えば、後掲する各例示の構成成分が有する炭化水素基が挙げられ、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。

[0057] [化4]



[0058] 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ル基は、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。

[0059] 炭化水素ポリマー鎖は、重合性の炭化水素が（少なくとも2つ）重合してなるポリマー鎖であって、上述の低分子量の炭化水素鎖よりも炭素原子数が大きい炭化水素ポリマーからなる鎖であれば特に制限されないが、好ましくは30個以上、より好ましくは50個以上の炭素原子から構成される炭化水素ポリマーからなる鎖である。炭化水素ポリマーを構成する炭素原子数の上

限は、特に制限されず、例えば3, 000個とすることができる。この炭化水素ポリマー鎖は、主鎖が、上記炭素原子数を満たす、脂肪族炭化水素で構成される炭化水素ポリマーからなる鎖が好ましく、脂肪族飽和炭化水素若しくは脂肪族不飽和炭化水素で構成される重合体（好ましくはエラストマー）からなる鎖であることがより好ましい。重合体としては、具体的には、主鎖に二重結合を有するジエン系重合体、及び、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系重合体が挙げられる。ジエン系重合体としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーエチレンーブタジエン共重合体、イソブチレンとイソプレンの共重合体（好ましくはブチルゴム（IIR））、ブタジエン重合体、イソプレン重合体及びエチレンープロピレンージエン共重合体等が挙げられる。非ジエン系重合体としては、エチレンープロピレン共重合体及びスチレンーエチレンーブチレン共重合体等のオレフィン系重合体、並びに、上記ジエン系重合体の水素還元物が挙げられる。

[0060] 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^{P1} 又は R^{P2} 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、カルボキシ基及びアミノ基等が挙げられ、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ポリマーとしては、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）、poly-bdシリーズ（出光興産社製）、poly-ipシリーズ（出光興産社製）、EPOL（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。

[0061] ポリアルキレンオキシド鎖（ポリアルキレンオキシ鎖）としては、公知のポリアルキレンオキシドからなる鎖が挙げられる。アルキレンオキシ基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましく

、2又は3であること（ポリエチレンオキシド鎖又はポリプロピレンオキシド鎖）が更に好ましい。ポリアルキレンオキシド鎖は、1種のアリレンオキシドからなる鎖でもよく、2種以上のアリレンオキシドからなる鎖（例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる鎖）でもよい。

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。

ポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖は、それぞれ、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。

R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうるポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖の末端は、 R^{P1} 及び R^{P2} として上記各式で表される構成成分に組み込み可能な通常の化学構造に適宜に変更することができる。例えば、実施例で合成したポリウレタンのように、ポリアルキレンオキシド鎖の末端酸素原子は取り除かれて上記構成成分の R^{P1} 又は R^{P2} として組み込まれる。

[0062] 分子鎖が含むアルキル基の内部若しくは末端に、エーテル基（ $-O-$ ）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、カルボニル基（ $>C=O$ ）、イミノ基（ $>NR^N$ ： R^N は水素原子、炭素数1～6のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基）等を有していてもよい。

[0063] 上記各式において、 R^{P1} 及び R^{P2} は2価の分子鎖であるが、少なくとも1つの水素原子が $-NH-CO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-N<$ で置換されて、3価以上の分子鎖となってもよい。

[0064] R^{P1} は、上記分子鎖の中でも、炭化水素鎖であることが好ましく、低分子量の炭化水素鎖であることがより好ましく、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が更に好ましく、芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が特に好ましい。

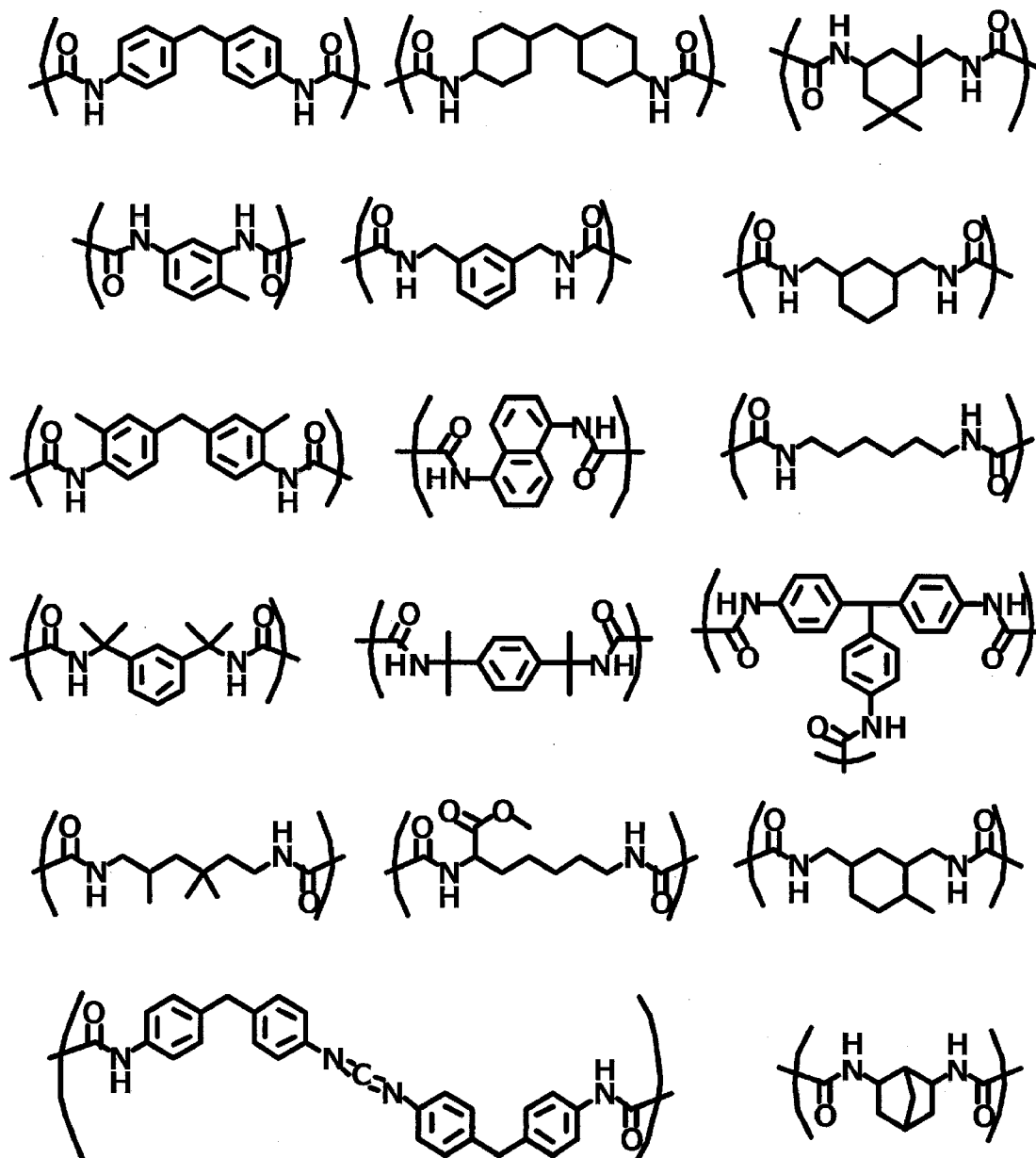
R^{P2} は、上記分子鎖の中でも、低分子量の炭化水素鎖（より好ましくは脂肪族の炭化水素基）、又は低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖が好ましく、

低分子量の炭化水素鎖及び低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖をそれぞれ含む態様がより好ましい。この態様においては、式（１－３）、式（１－４）及び式（１－６）のいずれかで表される構成成分は、 R^{P2} が低分子量の炭化水素基鎖である構成成分と、 R^{P2} が低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖である構成成分の少なくとも２種を含む。

[0065] 上記式（１－１）で表される構成成分の具体例を以下に示す。また、上記式（１－１）で表される構成成分を導く原料化合物（ジイソシアネート化合物）としては、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号に記載の、式（M１）で表されるジイソシアネート化合物及びその具体例、更にはポリメリック４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。なお、本発明において、式（１－１）で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例及び上記文献に記載のものに限定されない。

[0066]

[化5]



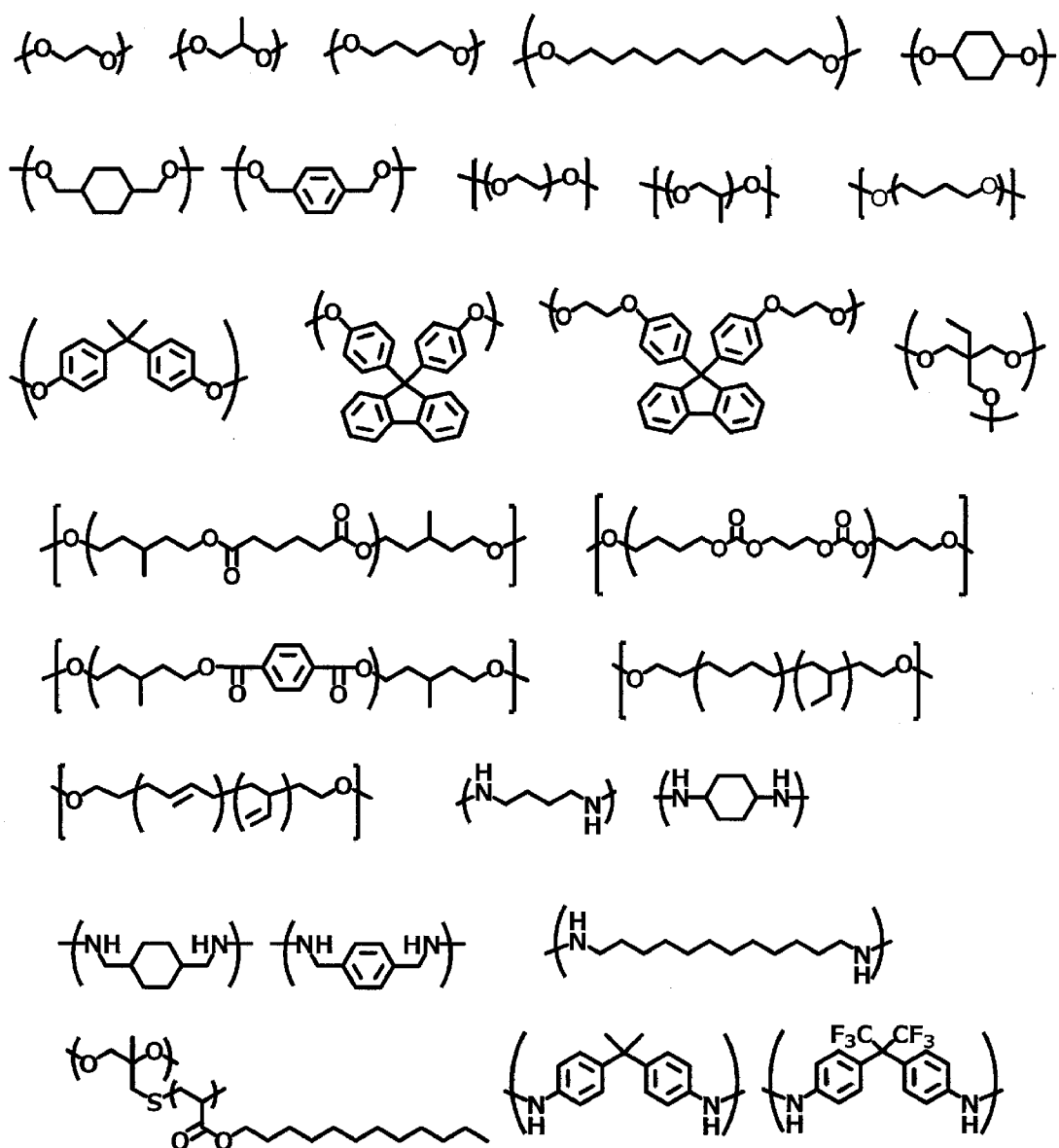
[0067] 上記式（１－２）で表される構成成分を導く原料化合物（カルボン酸若しくはその酸クロリド等）は、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号の段落〔００７４〕に記載の、カルボン酸又は酸クロリドの化合物及びその具体例が挙げられる。

[0068] 上記式（１－３）又は式（１－４）で表される構成成分の具体例を以下に示す。また、上記式（１－３）又は式（１－４）で表される構成成分を導く原料化合物（ジオール化合物又はジアミン化合物）としては、それぞれ、例

例えば、国際公開第2018/020827号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられ、更にジヒドロキシオキサミドも挙げられる。なお、本発明において、式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例及び上記文献に記載のものに限定されない。

なお、下記具体例において、構成成分中に繰り返し構造を有する場合、その繰り返し数は1以上の整数であり、上記分子鎖の分子量又は炭素原子数を満たす範囲で適宜に設定される。

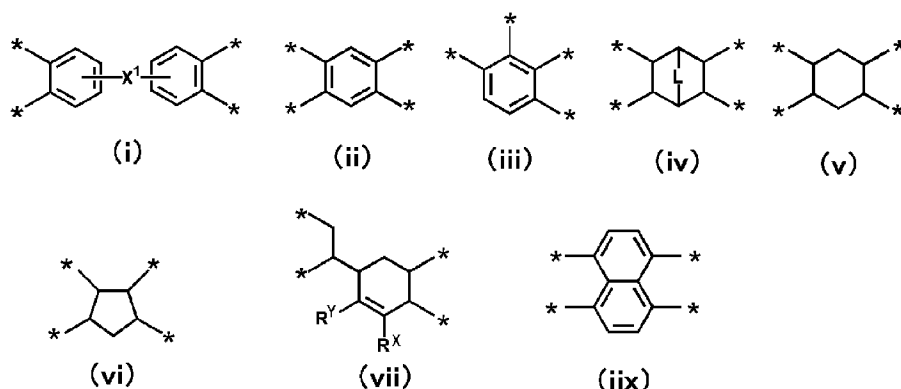
[0069] [化6]



[0070] 式(1-5)において、 R^{P3} 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。

[0071] [化7]



[0072] 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、 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。* は式 (1-5) 中のカルボニル基との結合部位を示す。

[0073] 上記式 (1-5) で表されるカルボン酸二無水物、及び上記式 (1-6) で表される構成成分を導く原料化合物（ジアミン化合物）は、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第 2018/020827 号及び国際公開第 2015/046313 号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられる。

[0074] R^{P1} 、 R^{P2} 及び R^{P3} は、それぞれ、置換基を有していてもよい。この置換基としては、特に制限されず、例えば、後述する置換基 T が挙げられ、 R^{M2} として採りうる上記置換基が好適に挙げられる。

上記式 (1-1) ~ 式 (1-6) のいずれかで表される構成成分は、ポリ

マーの側鎖となる部分構造部に置換基として後述する物理架橋性基を有していない、すなわち、上記各式で表される構成成分は、側鎖で物理架橋を形成する構成成分ではない。

[0075] (物理架橋性基を有する構成成分)

逐次重合系のポリマーは、上記構成成分とは別に、ポリマーの側鎖となる部分構造部に物理架橋性基を有する構成成分（架橋性構成成分ということがある。）を含む。

本発明において、物理架橋性基とは、架橋剤が有する物理架橋性官能基と物理架橋を形成しうる基をいい、イオン結合若しくは水素結合の化学結合、又は分子間相互作用により、互いに結合又は相互作用を形成しうる基をいう。

未架橋ポリマー（架橋性構成成分）が有する物理架橋性基は、架橋剤が有する物理架橋性基との物理架橋の種類（反応（結合）若しくは相互作用）に応じて、適宜の基を選択できる。

[0076] このような物理架橋性基としては、例えば、イオン結合により物理架橋する場合、カチオン又はアニオンになりうる基が挙げられる。カチオンになりうる基としては、水素カチオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン等を受容してカチオンを形成する特性を有する基が挙げられ、具体的には塩基性基、より具体的には、下記基群（b）に含まれる各基等が挙げられる。一方、アニオンになりうる基としては、水素カチオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン等を供与（脱離）してアニオンを形成する特性を有する基が挙げられ、具体的には酸性基、より具体的には下記基群（a）に含まれる各基等が挙げられる。

また、水素結合により物理架橋する場合、水素原子を供与可能な基又は水素原子を受容可能な基が挙げられる。水素原子を供与可能な基としては、電気陰性度が大きな原子（例えば、酸素、窒素、硫黄等の各原子）に共有結合で結びついた水素原子を有する基が挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基、

アミノ基、更には下記基群（a）に含まれる各基等が挙げられる。水素原子を受容可能な基としては、電気陰性度が大きく、かつ孤立電子対を有する原子（例えば、窒素、酸素、硫黄、フッ素、塩素等の各原子）を有する基が挙げられ、具体的には、カルボニル基、 $>S=O$ 、フッ素原子、塩素原子、更には下記基群（a）又は（b）に含まれる各基等が挙げられる。

更に、分子間相互作用により物理架橋する場合、物理架橋性基としては、例えば、炭素数6～100のアリール基等が挙げられる。

[0077] 未架橋ポリマー（架橋性構成成分）が有する物理架橋性基としては、特に、イオン結合若しくは水素結合により物理架橋する場合、下記基群（a）から選択されるいずれかの基、又は下記基群（b）から選択されるいずれかの基であることが好ましく、下記基群（a）から選択されるいずれかの基であることがより好ましい。基群（a）の中でもカルボキシ基が好ましく、基群（b）の中でもアミノ基が好ましい。

<基群（a）>

カルボキシ基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ホスホ基、 $-OP(O)_3H_2$ ）及びホスホン酸基（ $-P(=O)(OH)_2$ ）

リン酸基及びホスホン酸基は、それぞれ、2つの水素原子のうち1つが置換され、エステルを形成していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、後述する置換基Tが挙げられ、アルキル基、アリール基等が好ましい。

<基群（b）>

アミノ基、ピロール環基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、イミダゾリン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、及びピリジン環基

アミノ基は、無置換のアミノ基に加えて、置換アミノ基を含む。置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アルキルシリル基等で少なくとも1つの水素原子が置換されたアミノ基が挙げられる。アルキル基及びアルキルシリル基としては、後述する式（H-1A）の R^{11} としてとりうるアルキ

ル基及びアルキルシリル基が挙げられ、アリール基としては上述の置換基Tのアリール基が挙げられる。

架橋性構成成分の具体例は後掲する。

[0078] 架橋性構成成分又は未架橋ポリマーが物理架橋性基を複数有する場合、物理架橋性基は、物理架橋を形成する結合若しくは相互作用が同種の基であっても異種の基であってもよいが、同種の基が好ましい。同種の基の中でも、同じ基であることがより好ましい。また、互いに物理架橋する複数の未架橋ポリマーが有する物理架橋性基についても、上記と同様であり、同種の基が好ましく、同じ基であることがより好ましい。

[0079] 1つの架橋性構成成分が有する物理架橋性基の数は、1個以上であればよく、1～6個であることが好ましく、1個又は2個であることがより好ましい。

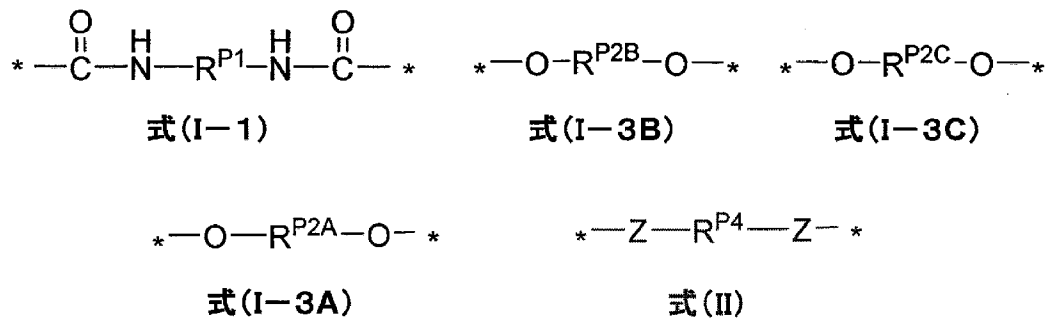
[0080] 物理架橋性基を有する構成成分は、未架橋ポリマーを形成しうる構成成分であればよく、例えば上記式(1-1)～(1-4)及び(1-6)のいずれかで表される構成成分の R^{P1} 及び R^{P2} に置換基として上記物理架橋性基を導入したものが挙げられる。中でも、上記式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分の R^{P2} に置換基として上記物理架橋性基を導入したものが好ましい。

[0081] (逐次重合系の未架橋ポリマーの構造)

逐次重合系の未架橋ポリマーは、架橋性構成成分ではない構成成分として上記各式で表される構成成分のうち、式(1-3)又は式(1-4)、好ましくは式(1-3)で表される構成成分として、 R^{P2} が分子鎖として上記ポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖若しくはポリアルキレンオキシド鎖である構成成分(下記式(1-3B)で表される構成成分)と、 R^{P2} が分子鎖として上記の炭化水素ポリマー鎖である構成成分(下記式(1-3C)で表される構成成分)とを有していることが好ましく、更に R^{P2} が炭化水素基である構成成分(下記式(1-3A)で表される構成成分)を有していてもよい。

[0082] 具体的には、未架橋ポリマーは、下記式（Ⅰ－１）で表される構成成分、式（Ⅰ－３Ｂ）で表される構成成分、式（Ⅰ－３Ｃ）で表される構成成分、及び物理架橋性基を有する構成成分として下記式（ⅠⅠ）で表される構成成分を有することが好ましく、これら構成成分に加えて更に式（Ⅰ－３Ａ）で表される構成成分を有していてもよい。

[0083] [化8]



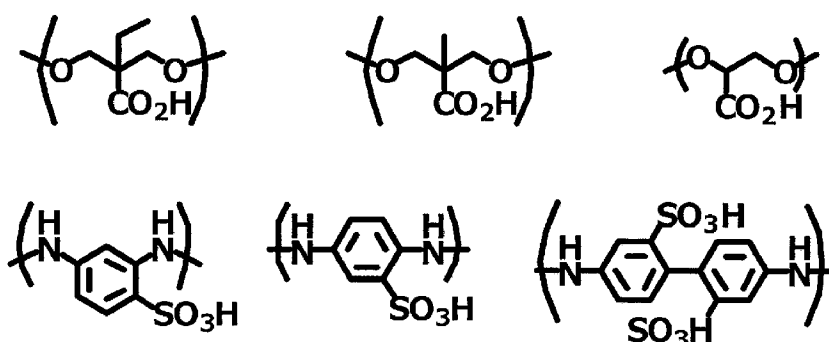
[0084] 式（Ⅰ－１）において、 $\text{R}^{\text{P}1}$ は上述の通りである。式（Ⅰ－３Ａ）において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{A}}$ は低分子量の炭化水素鎖を示す。式（Ⅰ－３Ｂ）において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{B}}$ はポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖又はポリアルキレンオキシド鎖を示す。式（Ⅰ－３Ｃ）において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{C}}$ は炭化水素ポリマー鎖を示す。 $\text{R}^{\text{P}2\text{A}}$ としてとりうる低分子量の炭化水素鎖、 $\text{R}^{\text{P}2\text{B}}$ としてとりうるポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖又はポリアルキレンオキシド鎖、及び $\text{R}^{\text{P}2\text{C}}$ としてとりうる炭化水素ポリマー鎖は、それぞれ、上記式（Ⅰ－３）における $\text{R}^{\text{P}2}$ としてとりうる低分子量の炭化水素鎖、ポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖又はポリアルキレンオキシド鎖、及び炭化水素ポリマー鎖と同義であり、好ましいものも同じである。

式（ⅠⅠ）において、２つの Z はいずれも $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を示し（２つの Z が互いに異なることはない。）、２つとも $-\text{O}-$ であることが好ましい。 $\text{R}^{\text{P}4}$ は、物理架橋性基を有する分子鎖であり、逐次重合系の非架橋ポリマーの側鎖となる部分（２つの Z を端部とする分子鎖を形成する原子以外の原子）に物理架橋性基を有していること以外は、上記式（Ⅰ－３）における $\text{R}^{\text{P}2}$ と同義である。 Z を端部とする分子鎖としては、 $\text{R}^{\text{P}2}$ としてとりうる上

記分子鎖の中でも、炭化水素鎖が好ましく、低分子量の炭化水素基からなる鎖がより好ましく、脂肪族の炭化水素基が更に好ましく、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～5が更に好ましい）が特に好ましい。

[0085] 上記式（11）で表される構成成分の具体例を以下に示すが、本発明は下記具体例に限定されない。

[化9]



[0086] このような構成成分は、上記式（1-1）～（1-4）及び（1-6）のいずれかで表される構成成分を導く化合物と逐次重合可能で物理架橋性基を有する化合物を用いて、未架橋ポリマー中に組み込むことができる。

また、架橋性構成成分を形成する化合物（物理架橋性基を導入可能な化合物）として、物理架橋性基を有し、ポリマーの側鎖と高分子反応する化合物も挙げられる。この化合物が有する物理架橋性基の数は上記架橋性構成成分と同じである。

[0087] 逐次重合系の未架橋ポリマーは、上記各式で表される構成成分以外の構成成分を有していてもよい。このような構成成分は、上記各式で表される構成成分と逐次重合可能なものであれば特に制限されない。

[0088] 逐次重合系の未架橋ポリマー中の上記各式（1-1）～式（1-6）及び式（11）のいずれかで表される構成成分の（合計）含有量は、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。この含有量の上限値は、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。

逐次重合系の未架橋ポリマー中の、上記各式で表される構成成分以外の構成成分の含有量は、特に限定されないが、80質量%以下であることが好ましい。

[0089] 架橋性構成成分、好ましくは上記式(11)で表される構成成分の、逐次重合系の未架橋ポリマー中の含有量は、上記(合計)含有量の範囲内であれば特に制限されないが、固体電解質組成物の分散性と固体粒子間等の結着性とイオン伝導性とを高い水準で発揮できる点で、例えば、0質量%を越え50質量%未満であることが好ましく、1~30質量%であることがより好ましく、2.5~15質量%であることが更に好ましい。

[0090] 逐次重合系の未架橋ポリマーが上記式(1-1)~式(1-6)のいずれかで表される構成成分を有する場合、その含有量は、特に制限されず、以下の範囲に設定できる。

すなわち、未架橋ポリマー中の、式(1-1)若しくは式(1-2)で表される構成成分、又は式(1-5)で表されるカルボン酸二無水物由来の構成成分の含有量は、特に制限されず、0~70質量%であることが好ましく、0.01~50質量%であることがより好ましく、0.1~40質量%であることが更に好ましい。

逐次重合系の未架橋ポリマー中の、式(1-3)で表される構成成分と、式(1-4)で表される構成成分との合計含有量、又は、式(1-6)で表される構成成分の含有量は、それぞれ、特に制限されず、0~80質量%であることが好ましく、5~70質量%であることがより好ましく、15~30質量%であることが更に好ましい。

[0091] 式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が低分子量の炭化水素鎖である構成成分(例えば上記式(1-3A)で表される構成成分)の、逐次重合系の未架橋ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、例えば、0~50質量%であることが好ましく、0~30質量%であることがより好ましく、0~20質量%であることが更に好ましい。

式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が分子鎖として上記ポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖又はポリアルキレンオキシド鎖である構成成分(例えば上記式(1-3B)で表される構成成分)の、逐次重合系の未架橋ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、例えば、0~70質量%であることが好ましく、0.1~60質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることが更に好ましく、10~30質量%であることが特に好ましい。

式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が分子鎖として上記炭化水素ポリマー鎖である構成成分(例えば上記式(1-3C)で表される構成成分)の、逐次重合系の未架橋ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、例えば、0~80質量%であることが好ましく、5~60質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることが更に好ましい。

[0092] なお、逐次重合系の未架橋ポリマーが各式で表される構成成分を複数有する場合、各構成成分の上記含有量は合計含有量とする。

[0093] 逐次重合系の未架橋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、実施例で合成したもの他に、例えば、国際公開第2018/020827号及び国際公開第2015/046313号、更には特開2015-088480号公報に記載の各ポリマー等に架橋性構成成分を導入したものを挙げることができる。

[0094] ー 連鎖重合系のポリマー ー

未架橋ポリマーとして好適な連鎖重合系のポリマーは、非芳香族性の炭素-炭素二重結合を有する1種又は2種以上のモノマーが連鎖重合してなるポリマーであり、側鎖に物理架橋性基を有している。中でも、上述の、含フッ素ポリマー、炭化水素系ポリマー又は(メタ)アクリルポリマーが好ましく、(メタ)アクリルポリマーがより好ましい。

[0095] 含フッ素ポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニルジフルオリド(PVdF)、ポ

リビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（P V d F - H F P）、ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体（P V d F - H F P - T F E）が挙げられる。

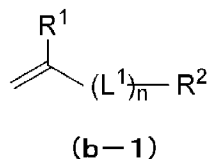
炭化水素系ポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレンブタジエン共重合体、ポリブチレン、アクリロニトリルブタジエン共重合体、又はこれらの水添（水素化）ポリマーが挙げられる。本発明において、炭化水素系ポリマーは、主鎖に結合する不飽和基（例えば1, 2-ブタジエン構成成分）を有しないものが化学架橋の形成を抑制できる点で好ましい。

[0096] （メタ）アクリルポリマーとしては、特に制限されないが、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物及び（メタ）アクリルニトリル化合物から選択される少なくとも1種の（メタ）アクリル化合物（M1）を（共）重合して得られるポリマーが好ましい。また、（メタ）アクリル化合物（M1）とその他の重合性化合物（M2）との共重合体からなる（メタ）アクリルポリマーも好ましい。その他の重合性化合物（M2）としては、特に制限されず、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、イタコン酸ジアルキル化合物等のビニル化合物が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

[0097] （メタ）アクリルポリマーの構成成分を導く（メタ）アクリル化合物（M1）及びビニル化合物（M2）としては、下記式（b-1）で表される化合物が好ましい。この化合物は、ポリマーの側鎖となる部分構造部に置換基として上述の物理架橋性基を有していない。

[0098]

[化10]



[0099] 式中、 R^1 は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基（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）、アルケニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が特に好ましい）、又はアリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）を表す。中でも水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0100] R^2 は、水素原子又は置換基を示す。 R^2 として採りうる置換基は、特に限定されないが、アルキル基（炭素数1～30が好ましく、1～24がより好ましく、1～12が特に好ましく、分岐鎖でもよいが直鎖が好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい）、シアノ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい）が挙げられる。

酸素原子を含有する脂肪族複素環基は、エポキシ基含有基、オキセタン基含有基、テトラヒドロフリル基含有基などが好ましい。

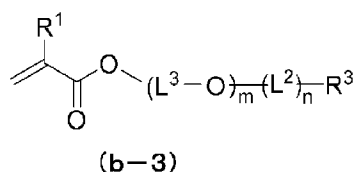
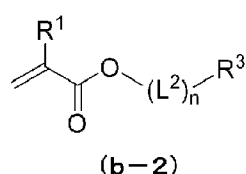
[0101] L^1 は、連結基であり、特に限定されないが、例えば、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基、炭素数2～6（好ましくは2～3）のアルケニレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ $-\text{NR}^N-$ ）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）、又はそれらの組み合わせに係る基等が挙げられ、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 基、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^N)-$ 基（ R^N は上述の通り。）が好ましい。上記連結基は任

意の置換基を有していてもよい。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は後述する通りである。任意の置換基としては、後記置換基Tが挙げられ、例えば、アルキル基又はハロゲン原子などが挙げられる。

[0102] n は0又は1であり、1が好ましい。ただし、 $-(L^1)_n-R^2$ が1種の置換基（例えばアルキル基）を示す場合、 n を0とし、 R^2 を置換基（アルキル基）とする。

[0103] 上記（メタ）アクリル化合物（M1）としては、上記（b-1）のほか、下記式（b-2）又は（b-3）で表される化合物も好ましい。

[0104] [化11]



[0105] R^1 、 n は上記式（b-1）と同義である。

R^3 は、 R^2 と同義である。

L^2 は、連結基であり、上記 L^1 と同義である。

L^3 は、連結基であり、上記 L^1 と同義であるが、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基が好ましい。

m は1～200の整数であり、1～100の整数であることが好ましく、1～50の整数であることがより好ましい。

[0106] 上記式（b-1）～（b-3）において、重合性基を形成する炭素原子であって R^1 が結合していない炭素原子は無置換炭素原子（ $H_2C=$ ）として表しているが、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 としてとりうる上記基が挙げられる。

また、式（b-1）～（b-3）において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を損なわない範囲で置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば後述する置換基Tが挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、スルファニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリー

ルオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基等が挙げられる。

[0107] バインダーを構成するポリマーが連鎖重合系のポリマー、好ましくは付加重合系のポリマーである場合、質量平均分子量が1,000以上のマクロモノマーに由来する構成成分(MM)を有することが好ましい。

[0108] マクロモノマーの質量平均分子量は、2,000以上であることが好ましく、3,000以上であることがより好ましい。上限としては、500,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、30,000以下であることが特に好ましい。バインダーを構成するポリマーが上記範囲の質量平均分子量をもつマクロモノマー由来の構成成分(MM)を有することで、更に良好に非水系分散媒中に均一に分散できる。なお、構成成分(MM)の質量平均分子量は、バインダーを構成するポリマーを合成するときに組み込むマクロモノマーの質量平均分子量を測定することで同定することができる。

[0109] マクロモノマーは、質量平均分子量が1,000以上のものであれば特に限定されないが、エチレン性不飽和結合を有する基等の重合性基に結合する重合鎖を有するマクロモノマーが好ましい。マクロモノマーが有する重合鎖は、ポリマーの主鎖に対して側鎖(グラフト鎖)を構成する。

[0110] 上記重合鎖は非水系分散媒への分散性を更に良化する働きを有する。これにより、固体粒子間の界面抵抗の抑制と結着性の良化との両立が更に図られる。

[0111] ー平均分子量の測定ー

本発明において、ポリマー、ポリマー鎖及びマクロモノマーの分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量又は数平均分子量をいう。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、ポリマー又はマクロモノマーの種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

(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：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0112] マクロモノマーが有する重合性基は、特に限定されず、詳細は後述するが、例えば各種のビニル基、（メタ）アクリロイル基を挙げることができ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0113] マクロモノマーが有する重合鎖は、特に限定されず、通常のポリマー成分を適用することができる。例えば、（メタ）アクリル樹脂の鎖、ポリビニル樹脂の鎖、ポリシロキサン鎖、ポリアルキレンエーテル鎖、炭化水素鎖等が挙げられ、（メタ）アクリル樹脂の鎖又はポリシロキサン鎖が好ましい。

（メタ）アクリル樹脂の鎖は、（メタ）アクリル酸エステル化合物及び（メタ）アクリロニトリル化合物等から選ばれる（メタ）アクリル化合物に由来する構成成分を含むことが好ましく、2種以上の（メタ）アクリル化合物の重合体であってもよい。（メタ）アクリル化合物は上記（メタ）アクリル

化合物（M1）と同義である。ポリシロキサン鎖は、特に限定されないが、アルキル基若しくはアリール基を有するシロキサンの重合体が挙げられる。炭化水素鎖としては、上述した炭化水素系ポリマーからなる鎖が挙げられる。

[0114] 上記マクロモノマーは下記式（b-11）で表される重合性基を有することが好ましい。下記式中、 R^{11} は R^1 と同義である。*は結合位置である。

[0115] [化12]



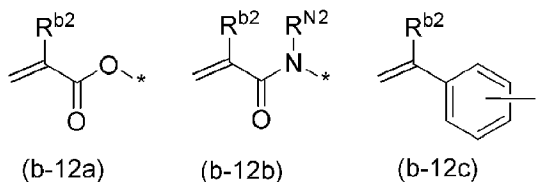
(b-11)

[0116] マクロモノマーは、上記重合性基と上記重合鎖とを連結する連結基を有することが好ましい。この連結基は、通常、マクロモノマーの側鎖に組み込まれる。連結基は、特に限定されないが、上述の式（b-1）における連結基 L^1 で説明した基等が挙げられる。

本発明において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることが更に好ましく、1～6であることが特に好ましい。連結基の連結原子数は10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ最少の原子数をいう。例えば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ の場合、連結基を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は3となる。

[0117] 上記マクロモノマーとしては、下記式（b-12a）～（b-12c）のいずれかで表される重合性部位を有することが好ましい。

[0118] [化13]



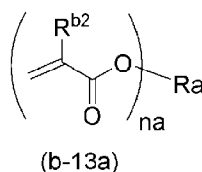
[0119] R^{b2} は R^1 と同義である。 $*$ は結合位置である。 R^{N2} は後述する R^{N1} と同義である。式(b-12c)のベンゼン環には任意の置換基Tが置換していてもよい。

$*$ の結合位置の先に存在する構造部としては、マクロモノマーとしての分子量を満たせば特に限定されないが、(連結基を介して結合してもよい)上記重合鎖が好ましい。このとき、連結基及び重合鎖はそれぞれ置換基Tを有していてもよく、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子)などを有していてもよい。

上記式(b-11)で表される重合性基及び上記式(b-12a)～(b-12c)のいずれかで表される重合性部位において、重合性基を形成する炭素原子であって R^{11} 又は R^{b2} が結合していない炭素原子は無置換炭素原子として表しているが、上述のように、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 としてとりうる上記基が挙げられる。

[0120] 上記マクロモノマーは、下記式(b-13a)で表される化合物であることが好ましい。

[0121] [化14]



[0122] R^{b2} は、 R^1 と同義である。

na は特に限定されないが、好ましくは1～6の整数であり、より好ましくは1又は2であり、更に好ましくは1である。

[0123] Ra は、 na が1のときは置換基、 na が2以上のときは連結基を表す。

Ra としてとりうる置換基としては、特に限定されないが、上記重合鎖が好ましく、(メタ)アクリル樹脂の鎖又はポリシロキサン鎖がより好ましい。

Ra は、式(b-13a)中の酸素原子(—O—)に直接結合していても

よく、連結基を介して結合していてもよい。この連結基としては、特に限定されないが、上述の、重合性基と重合鎖とを連結する連結基が挙げられる。

- [0124] R^a が連結基であるとき、その連結基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数 1 ～ 30 のアルカン連結基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルカン連結基、炭素数 6 ～ 24 のアリール連結基、炭素数 3 ～ 12 のヘテロアリール連結基、エーテル基、スルフィド基、ホスフィニデン基 ($-PR-$: R は水素原子若しくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)、シリレン基 ($-Si(R^{Si})_2-$: R^{Si} は水素原子若しくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)、カルボニル基、イミノ基 ($-NR^{N1}-$: R^{N1} は水素原子又は置換基を示し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基若しくは炭素数 6 ～ 10 のアリール基)、又はその組み合わせであることが好ましい。

- [0125] 上述のマクロモノマー以外のマクロモノマーとしては、例えば、特開 2015-88486 号公報に記載の「マクロモノマー (X)」が挙げられる。

- [0126] (物理架橋性基を有する構成成分)

連鎖重合系のポリマーは、上記構成成分とは別に、ポリマーの側鎖となる部分構造部に物理架橋性基を有する構成成分 (架橋性構成成分) を含む。この物理架橋性基は、上述の通りであり、架橋剤が有する物理架橋性基との物理架橋の種類に応じて適宜の基を選択できる。

架橋性構成成分は、未架橋ポリマーを形成しうる構成成分であればよく、例えば未架橋ポリマーの側鎖となる部分構造部に物理架橋性基を有する化合物 (以下、単に共重合性化合物ということがある。) に由来する構成成分が挙げられる。このような共重合性化合物としては、連鎖重合系のポリマーを構成する構成成分を導く化合物と共重合しうる化合物であれば特に制限されず、例えば、上述の物理架橋性基を有する、ビニル化合物若しくは (メタ) アクリル化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸化合物、上記式 (b-1) で表される化合物の L^1 及び R^2 の少なくとも一方に置換基として上述の物理架橋性基を導入した化合物、更には上述のマクロモノマーに置換基として物理架橋性基を導入したものが挙げられる。より具

体的には、（メタ）アクリル酸化合物、更には、少なくとも1つの水素原子がカルボキシ基、スルホニル基、リン酸基若しくはホスホン酸で置換されたアルキル基の（メタ）アクリル酸エステル化合物（例えば、（メタ）アクリル酸（カルボキシアルキル）エステル化合物）、また、少なくとも1つの水素原子が上記基群（b）に含まれる基で置換されたアルキル基の（メタ）アクリル酸エステル化合物（例えば、（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステル化合物）等が挙げられる。

上記アルキル基の炭素数は、特に制限されず、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。また、アルキル基に対する物理架橋性基の置換位置は、特に制限されず、架橋剤の分子構造を考慮して、後述する物理架橋構造を含む架橋構造の連結原子数を満たす位置が好ましい。

[0127] また、架橋性構成成分を形成する化合物（物理架橋性基を導入可能な化合物）として、上記共重合性化合物の他にも、物理架橋性基を有し、ポリマーの側鎖と高分子反応する化合物も挙げられる。

[0128] 共重合性化合物及び上記高分子反応する化合物がそれぞれ有する物理架橋性基の数は、1個以上であればよく、1～6個であることが好ましく、1個又は2個であることがより好ましい。

[0129] （連鎖重合系の未架橋ポリマーの構造）

連鎖重合系の未架橋ポリマーは、架橋性構成成分を含み、更に、上記（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分、上記ビニル化合物（M2）由来の構成成分、マクロモノマーに由来する構成成分（MM）、これらの構成成分を導く化合物と共重合可能な、他の構成成分を含んでもよい。

（メタ）アクリルポリマーは、上記（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分と架橋性構成成分とを含むことが好ましく、好ましくは更にマクロモノマーに由来する構成成分（MM）を含むことが好ましい。（メタ）アクリルポリマーは、上記ビニル化合物（M2）由来の構成成分、更には他の構成成分を含んでもよい。

[0130] 架橋性構成成分の、未架橋ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、

固体電解質組成物の分散性と固体粒子間等の結着性とイオン伝導性とを高い水準で発揮できる点で、例えば、0質量%を越え50質量%未満であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、2.5～15質量%であることが更に好ましい。

[0131] 連鎖重合系のポリマーが（メタ）アクリルポリマーである場合、（メタ）アクリル化合物（M1）に由来する構成成分の、ポリマー中の含有量は、特に限定されないが、1～99質量%であることが好ましく、5～97質量%であることがより好ましく、10～95質量%であることが特に好ましく、30～80質量%であることが特に好ましい。

ビニル化合物（M2）に由来する構成成分の、ポリマー中の含有量は、特に限定されないが、0～30質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましく、0～10質量%であることが特に好ましい。

ポリマー中の構成成分（MM）の含有量は、特に限定されないが、1～60質量%であることが好ましい。これにより、固体電解質組成物の分散性と固体粒子間等の結着性とイオン伝導性とを高い水準で発揮できる。構成成分（MM）の含有量は、ポリマー中、3～50質量%であることがより好ましく、5～40質量%であることが更に好ましい。

[0132] 未架橋ポリマー（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、未架橋ポリマーに導入されたときに物理架橋性基として機能しない基が好ましい。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。

[0133] 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。

[0134] （未架橋ポリマーの特性、物性）

バインダーが含有する未架橋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、1,000,000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。

[0135] 1分子の未架橋ポリマーが有する物理架橋性基の数は、架橋性構成成分が有する物理架橋性基の数と、未架橋ポリマー中の架橋性構成成分の含有量とで決定され、1個以上であれば特に制限されないが、好ましくは2～100,000個である。

未架橋ポリマーが上記基群（a）から選択される基を有する場合、基群（a）から選択される基の、未架橋ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、分散性、更には強度等の点で、0.15～1 mmol/gであることが好ましく、0.2～0.7 mmol/gであることがより好ましく、0.2～0.5 mmol/gであることが更に好ましい。

上記含有量は、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーが架橋剤と物理架橋している場合、この物理架橋しているポリマーが有する、上記の各基群、特に上記基群（a）から選択される基（由来のカチオン若しくはアニオン）の含有量との合計量とする。

上記含有量はポリマーを赤外線分光法で測定し官能基のピーク面積より計

算することで測定できる。なお、固体電解質組成物中に含有しているポリマーについては、常法により他の成分から分離（単離）したバインダー又はポリマーを用いて測定する。

[0136] 未架橋ポリマーの、固体電解質組成物中の含有量は、上述したバインダーの含有量を満たす限り特に制限されず、適宜に設定される。また、バインダー（物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと架橋剤との合計質量）に対する含有量としては、例えば、1～99.9質量%であることが好ましく、30～99.0質量%であることがより好ましく、50～98.0質量%であることが更に好ましい。未架橋ポリマーの上記両含有量は、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーが架橋剤と物理架橋している場合、この物理架橋しているポリマー分を含めた合計量とする。

[0137] （未架橋ポリマーの合成）

未架橋ポリマーは、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、所望により触媒（重合開始剤、連鎖移動剤等を含む。）の存在下、重合（逐次重合又は付加重合等の連鎖重合）させることにより、合成することができる。逐次重合又は連鎖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。未架橋ポリマーの各特性、物性は、未架橋ポリマーの種類、更には、構成成分（原料化合物）の種類若しくは含有量、ポリマーの分子量等により、調整できる。原料化合物は、未架橋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、上述した原料化合物の他にも、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。

また、通常の逐次重合系若しくは連鎖重合系のポリマーの側鎖と、物理架橋性基を有する化合物とを高分子反応して、合成することもできる。

[0138] 未架橋ポリマーを合成する際の溶媒は、特に限定されず、後述する非水系分散媒として挙げたものを好ましく用いることができる。本発明において、

後述する転相乳化法により、未架橋ポリマーの分散液を調製する場合（バインダーを作製する場合）、未架橋ポリマーを合成する際（未架橋ポリマー溶液を調製する際）に用いた溶媒を、未架橋ポリマーを乳化分散し得る分散媒に置換し、未架橋ポリマーを合成する際に用いた溶媒を除去する方法が好ましい。この方法においては、未架橋ポリマーを合成する際に用いた溶媒の沸点は、未架橋ポリマーを乳化分散し得る分散媒の沸点より低いことが好ましい。未架橋ポリマーを乳化分散し得る分散媒としては、後述する未架橋ポリマーを乳化分散し得る分散媒を好ましく用いることができる。

[0139] （未架橋ポリマーの分散液の調製）

未架橋ポリマーの分散液を調製する方法は、特に制限されず、上記未架橋ポリマーの合成（例えば乳化重合法）により調製することもでき、合成した未架橋ポリマーを適宜の分散媒に分散して調製することもできる。分散媒に未架橋ポリマーを分散させる方法としては、例えば、フローリアクターを用いる方法（未架橋ポリマーの一次粒子同士を衝突させる方法）、ホモジナイザーを用いて攪拌する方法、転相乳化法等が挙げられる。中でも、生産性の点、更には得られる未架橋ポリマーの特性、物性等の点で、合成した未架橋ポリマーを転相乳化する方法が好ましい。

[0140] 転相乳化法としては、未架橋ポリマーを分散させる工程と、未架橋ポリマーの合成時に用いた溶媒を除去する工程とを有する。分散させる工程としては、未架橋ポリマーを乳化分散し得る乳化用分散媒中に未架橋ポリマーの溶液を（例えば、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で0.5～8時間の条件で）滴下して乳化する方法、未架橋ポリマーの溶液を強く攪拌しつつ乳化用分散媒をゆっくりと滴下して乳化させる方法が挙げられる。溶媒を除去する工程としては、こうして得られた未架橋ポリマーの分散液を、減圧濃縮又は不活性気流下で加熱する方法が挙げられる。これにより、未架橋ポリマーの合成時に用いた溶媒を選択的に除去することができ、乳化用分散媒の濃度を高めることができる。

本発明において、上記「強く攪拌」とは、ポリマー溶液に衝撃、せん断、

ずり応力、摩擦、振動等の機械的エネルギーを加える限り特に制限されない。例えば、ホモジナイザー、ホモディスパー、しんとう機、ディゾルバー、タイテックミキサー、攪拌槽での攪拌羽、高圧噴射式分散機、超音波分散機、ボールミル、ビーズミル等の装置を用い、例えば、300～1000 rpmの回転数等の条件で攪拌する態様が挙げられる。また、「ゆっくりと滴下」とは、一括で添加しない限り特に制限されないが、例えば、滴下する乳化用分散媒を10分以上かけて、未架橋ポリマー溶液に滴下混合する条件が挙げられる。

[0141] 乳化用分散媒としては、未架橋ポリマーの構成成分の種類等に応じて適宜に決定される。例えば、炭化水素ポリマー鎖を有する構成成分を含有する場合、この構成成分が溶解しやすく、式(1-1)で表される構成成分等の他の成分を溶解しにくい溶媒が挙げられる。このような乳化用溶媒としては、特に限定されないが、上記非水系分散媒の中でも、脂肪族化合物及び芳香族化合物が好ましい。脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、軽油、灯油、ガソリン等が挙げられる。芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等が挙げられる。乳化用分散媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。ポリマーの乳化分散を阻害しない限りにおいて極性溶媒（エーテル溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒等）を添加してもよい。乳化用分散媒と極性溶媒との質量比率〔乳化用の質量／極性溶媒の質量〕は100／0～70／30が好ましく、100／0～90／10がより好ましく、100／0～99／1が最も好ましい。

未架橋ポリマーを乳化分散し得る乳化用分散媒の常圧における沸点は、60℃以上が好ましく、70℃以上が好ましく、80℃以上が好ましい。

[0142] 転相乳化法において、未架橋ポリマーの粒子の、平均粒径は、用いる未架橋ポリマー溶液の固形分濃度若しくは滴下速度、未架橋ポリマーの種類、更

には、構成成分の種類若しくは含有量等により、調製できる。

[0143] (架橋剤)

本発明に用いる架橋剤は、上記未架橋ポリマーが有する物理架橋性基と物理架橋する物理架橋性官能基を少なくとも2個有する化合物（架橋性化合物）である。この架橋剤は、未架橋のポリマーが有する上記物理架橋性基と反応若しくは相互作用して物理架橋構造を形成する。

[0144] 本発明において、物理架橋性官能基とは、未架橋ポリマーが有する物理架橋性基と物理架橋を形成しうる官能基をいい、イオン結合若しくは水素結合の化学結合、又は分子間相互作用により、互いに結合又は相互作用を形成しうる官能基をいう。

架橋剤が有する物理架橋性官能基としては、上述の物理架橋性基を特に制限されずに挙げることができ、未架橋ポリマーが有する物理架橋性基との物理架橋の種類（反応（結合）若しくは相互作用）に応じて適宜に選択される。特に、イオン結合若しくは水素結合により未架橋ポリマーと物理架橋する場合、上述の基群（a）から選択されるいずれかの基、又は上述の基群（b）から選択されるいずれかの基であることが好ましく、上述の基群（b）から選択されるいずれかの基であることがより好ましい。

物理架橋性官能基は、2個以上であればよく、2～20個であることが好ましく、2～6個がより好ましく、2個又は3個であることが特に好ましい。物理架橋性官能基は、物理架橋を形成する結合若しくは相互作用が同種の官能基であっても異種の官能基であってもよいが、同種の官能基が好ましい。同種の官能基の中でも、同じ官能基であることがより好ましい。

[0145] 架橋剤を構成する、物理架橋性官能基以外の基本構造は、特に制限されず、脂肪族若しくは芳香族からなる構造であってもよく、高分子構造であってもよい。例えば、上述の R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる分子鎖、更には後述する式（H-1A）の L^{11A} として採りうる基が挙げられる。 R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる分子鎖の中でも、非水系分散媒に対する分散性改善の点で、低分子量の炭化水素鎖として採りうる（脂肪族若しくは芳香族の）炭化水素基

が好ましい。

このような架橋剤としては、例えば、カルボキシ基を複数有するカルボン酸化合物（ポリカルボン酸化合物）、スルホ基を複数有するスルホン酸化合物（ポリスルホン酸化合物）、リン酸基を複数有するリン酸化合物（ポリリン酸化合物）、ホスホン酸基を複数有するホスホン酸化合物（ポリホスホン酸化合物）、アミノ基を複数有するアミン化合物（ポリアミン化合物）、ピリジン環等の、基群（b）に含まれる含窒素芳香族環を複数有する化合物（例えば、ピリジニル基を複数有するピリジン化合物）等が挙げられる。

ポリアミン化合物及びピリジン化合物としては、具体的には、後述する式（H-1A）又は式（H-1B）で表されるカチオンを形成しうる各化合物が挙げられ、より具体的には、後述する物理架橋構造の具体例を形成しうる化合物が挙げられる。

[0146] 架橋剤は、重合体でない化合物が好ましく、例えば低分子化合物であることが好ましい。架橋剤の分子量としては、特に制限されないが、例えば、1000未満が好ましく、100～700がより好ましい。

架橋剤は、市販品を用いてもよく、常法により合成したものを用いてもよい。

架橋剤の、バインダー（物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと架橋剤との合計質量）に対する含有量としては、物理架橋性官能基の数等に応じて適宜に決定され、例えば、0.01～40質量%であることが好ましく、0.2～10質量%であることがより好ましく、0.7～5質量%であることが更に好ましい。

架橋剤の上記両含有量は、架橋剤が物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと物理架橋している場合、この物理架橋している架橋剤分を含めた合計量とする。

[0147] （物理架橋構造を側鎖に有するポリマー）

物理架橋構造を側鎖に有するポリマーは、上述の未架橋ポリマーの物理架橋性基と架橋剤の物理架橋性官能基とが反応若しくは相互作用して、物理架

橋を形成しているポリマーであり、架橋剤との物理架橋構造を有している。

ポリマーが物理架橋構造を有していることは、例えば、赤外分光法で物理架橋構造をとりうる官能基の吸収の出現、粘弾性測定で架橋構造由来の挙動の有無等により、確認することができる。

[0148] 物理架橋構造は、未架橋ポリマーの物理架橋性基及び架橋剤の物理架橋性官能基の種類に応じて、結合若しくは相互作用する結合部と、架橋剤の、上記物理架橋性官能基以外の基本構造とからなる。例えば、物理架橋がイオン結合で形成される場合、結合部としては、カチオンとアニオンとからなる塩（酸及び塩基によるイオン結合）が挙げられる。このように、イオン結合で物理架橋を形成しているポリマーはカチオン及びアニオンを有しており、カチオン及びアニオンは未架橋ポリマーの物理架橋性基及び架橋剤の物理架橋性官能基に由来する。また、物理架橋が水素結合で形成される場合、結合部としては、水素原子を供与可能な（官能）基と水素原子を受容可能な（官能）基との水素原子を介した水素結合が挙げられる。更に物理架橋が分子間相互作用で形成される場合、結合部としてはアリール基によるスタッキング構造等が挙げられる。

物理架橋を形成しているポリマーが有する結合部の数（及び含有量）は、上記未架橋ポリマーが有する物理架橋性基の数（及び含有量）と同じであり、少なくとも1個であればよい。

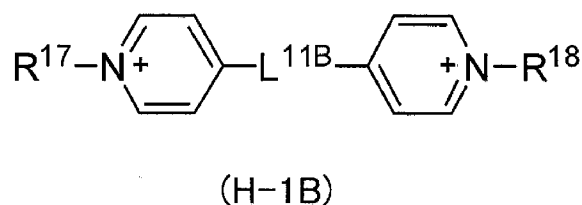
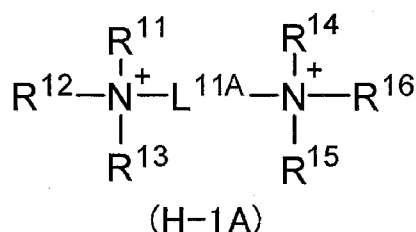
[0149] 以下、物理架橋がイオン結合で形成される態様について、具体的に説明する。

この態様における結合部（塩）を構成するアニオンとしては、上述の基群（a）から選択される基（由来）のアニオンが好ましく、中でもカルボキシ基のアニオン（ $-\text{COO}^-$ ）がより好ましい。カチオンとしては、上述の基群（b）から選択される基（由来）のカチオンが好ましく、中でもアミノ基のカチオン（ $-\text{N}^+\text{R}_3$ ）がより好ましい。ここで、Rは、上記<基群（b）>で説明した、上述の、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルキルシリル基を示す。

上記物理架橋構造は、ポリマーが有する物理架橋性基由来のアニオン若しくはカチオンと、架橋剤由来の多官能性カチオン若しくは多官能性アニオンとで形成されることが好ましい。すなわち、物理架橋を形成しているポリマーが、多官能性カチオン若しくは多官能性アニオンとイオン結合してなる物理架橋構造を有していることが好ましい。物理架橋構造は、ポリマーが有する物理架橋性基由来のアニオンと架橋剤由来の多官能性カチオンとで形成されることがより好ましい。

この多官能性カチオンとしては、好ましくは、下記式（H-1A）で表わされる、ジアミノ化合物由来のカチオン、又は下記式（H-1B）で表わされる、ビピリジン化合物由来のカチオンである。これらのカチオンは、イオン結合による物理架橋構造を形成する部分構造であり、本明細書において単に部分構造ということがある。

[0150] [化15]



[0151] 式中、 $\text{L}^{11\text{A}}$ 及び $\text{L}^{11\text{B}}$ は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数6～60のアリーレン基、炭素数2～24のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_-$ 、カルボニル基、シラン連結基若しくはイミン連結基、又はこれを組み合わせた基を示す。

$\text{L}^{11\text{A}}$ 及び $\text{L}^{11\text{B}}$ として採りうるアルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、非水系分散媒との親和性の点で、直鎖状が好ましい。アルキレン基及びアルケニレン基の炭素数は、それぞれ、好ましくは2以上であり、非水系分散媒との親和性の点で、より好ましくは4以上であり、更に好ましくは5以上であり、特に好ましくは6以上である。炭素数の上限は、好ましくは24以下であり、より好ましくは18以下であり、更に好ましくは12以下であり、特に好ましくは10以下である。

アルキレン基の具体例としては、後述する置換基 T におけるアルキル基又はシクロアルキル基として挙げた基から更に水素原子を 1 つ除去した基を挙げることができる。

[0152] L^{11A} 及び L^{11B} として採りうるアリーレン基の炭素数は、好ましくは 6 ～ 60 であり、より好ましくは 6 ～ 24 であり、更に好ましくは 6 ～ 18 であり、特に好ましくは 6 ～ 12 である。

L^{11A} 及び L^{11B} として採りうるシラン連結基としては、特に制限されず、例えば、 $-[Si(R^{S1})(R^{S2})]_n-$ 又は $-[Si(R^{S1})(R^{S2})O]_n-$ で表される基が挙げられる。 R^{S1} 及び R^{S2} は、特に制限されず、後述する置換基 T をとることができる、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基が好ましい。 n は 1 以上の整数であり、1 ～ 6 の整数が好ましい。

L^{11A} 及び L^{11B} として採りうるイミン連結基としては、特に制限されず、例えば、 $R^{NL}-N=C<$ 、又は、 $-N=C(R^{NL})-$ で表される基が挙げられる。 R^{NL} は水素原子又は置換基を示し、置換基としては後述する置換基 T ととることができる。置換基としては、アルキル基（炭素数 1 ～ 24 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 がさらに好ましく、1 ～ 3 が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2 ～ 24 が好ましく、2 ～ 12 がより好ましく、2 ～ 6 がさらに好ましく、2 ～ 3 が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数 2 ～ 24 が好ましく、2 ～ 12 がより好ましく、2 ～ 6 がさらに好ましく、2 ～ 3 が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数 7 ～ 22 が好ましく、7 ～ 14 がより好ましく、7 ～ 10 が特に好ましい）、アリール基（炭素数 6 ～ 22 が好ましく、6 ～ 14 がより好ましく、6 ～ 10 が特に好ましい）が好ましい。

[0153] 本発明において、組み合わせた基について、組み合わせる基、原子若しくは連結基の数は、特に制限されないが、例えば、2 ～ 100 個、好ましくは 2 ～ 20 個である。組み合わせた基としては、例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基、アルキル基と $-N(R^{NL})-$ とを組み合わせた基、アルキル基と酸素原子とを組み合わせた基、アルキル基とエステル基（酸

素原子及びカルボニル基)とを組み合わせた基等が挙げられる。

[0154] L^{11A} 及び L^{11B} としては、それぞれ、非水系分散に対する親和性の点で、非水系分散媒との疎水性に近いものが好ましく、例えば、アルキル基、アルキル基と $-N(R^{NL})-$ とを組み合わせた基、アルキル基とエステル基とを組み合わせた基がより好ましく、アルキル基が更に好ましい。

[0155] $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～12のアルキル基又はアルキルシリル基を示し、水素原子又はアルキル基が好ましい。

$R^{11} \sim R^{18}$ として採りうるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～3である。アルキル基の具体例としては、後述する置換基Tにおけるアルキル基又はシクロアルキル基を挙げることができる。

$R^{11} \sim R^{18}$ として採りうるアルキルシリル基は、特に制限されず、例えば、 $-Si(R^{S3})_3$ で表される基が挙げられる。 R^{S3} は水素原子又はアルキル基を示す。 R^{S3} として採りうるアルキル基は、上記 R^{11} として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。

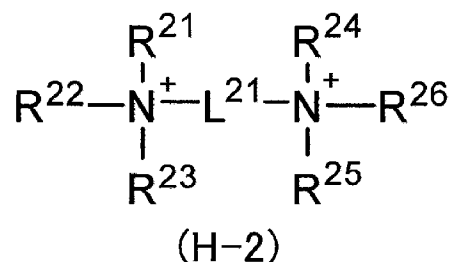
[0156] 式(H-1A)において、 $R^{11} \sim R^{13}$ 及び $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ、同一でも異なってもよいが、 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくとも1つ、及び、 $R^{14} \sim R^{16}$ の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、残りの2つがアルキル基であることがより好ましい。この水素原子は、通常未架橋ポリマーの物理架橋性基に由来する。また、式(H-1A)中の2つのアミノカチオンは、同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

式(H-1B)において、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ、同一でも異なってもよいが、いずれも水素原子(通常、未架橋ポリマーの物理架橋性基に由来する)であることが好ましい。

[0157] 上記多官能性カチオンとしては、より好ましくは、下記式(H-2)で表わされる、ジアミノ化合物由来のカチオン(部分構造)である。

[0158]

[化16]



[0159] 式中、 L^{21} は、炭素数5～12のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数5～12のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{NL}})-$ 若しくはイミン連結基、又はこれらを組み合わせた基を示す。

L^{21} として採りうる、アルキレン基、アリーレン基及びアルケニレン基は、それぞれ、炭素数以外は、 $\text{L}^{11\text{A}}$ として採りうるアルキレン基、アリーレン基及びアルケニレン基と同じである。 L^{21} として採りうるアルキレン基及びアルケニレン基の炭素数は、それぞれ、好ましくは5～10であり、より好ましくは6～8である。アリーレン基の炭素数は、好ましくは6～12であり、より好ましくは6～8である。

L^{21} として採りうる組み合わせた基は、 $\text{L}^{11\text{A}}$ として採りうる組み合わせた基と同義である。

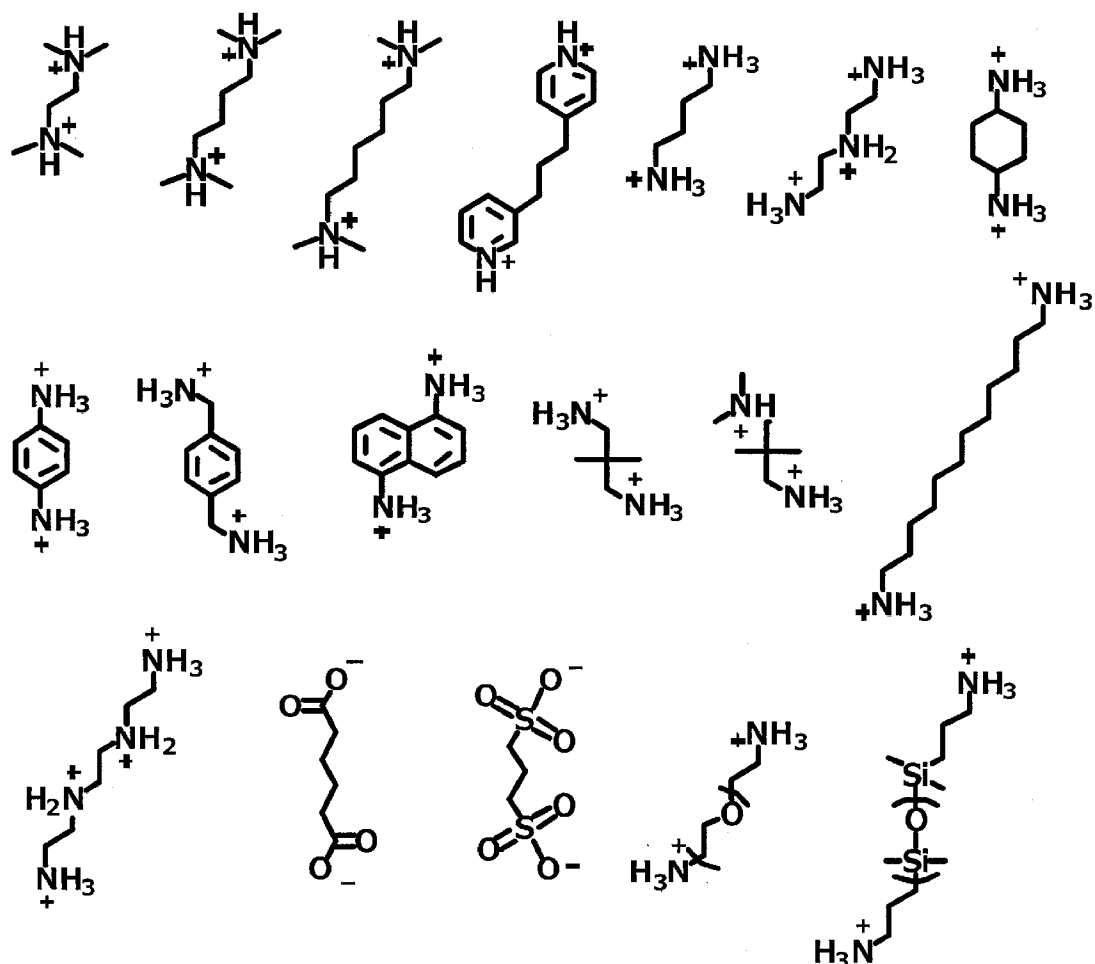
[0160] $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ は、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示し、アルキル基としては R^{11} として採りうるアルキル基と同義である。

式(H-2)における2つのアミノカチオン部($-\text{N}^+(\text{R}^{21})(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})$ 、及び $-\text{N}^+(\text{R}^{24})(\text{R}^{25})(\text{R}^{26})$)は、上記式(H-1A)における2つのアミノカチオン部と同義である。

[0161] 多官能性アニオンとしては、好ましくは上記式(H-1A)又は式(H-1B)で表される多官能カチオン、より好ましくは上記式(H-2)で表される多官能カチオンのカチオン部を上記物理架橋性官能基のアニオンに変更した多官能性アニオンが挙げられる。

[0162] 架橋剤由来の多官能性カチオン若しくは多官能性アニオンの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[化17]



[0163] 物理架橋構造を側鎖に有するポリマーは、物理架橋構造を含む架橋構造を有している。この架橋構造は、ポリマーの主鎖同士を結合する構造部分であり、物理架橋構造と、ポリマーの側鎖の一部又は物理架橋性官能基の一部とを含む。物理架橋構造を含む架橋構造の連結原子数は、ポリマーの側鎖及び架橋剤の組み合わせによって適宜に設定できるが、物理架橋構造がイオン結合又は水素結合で形成される場合、分散性、更には強度等の点で、8～30が好ましく、9～25がより好ましく、10～22が更に好ましい。架橋構造の連結原子数とは、主鎖間を結ぶ最少の原子数をいい、イオン結合を形成するイオンとなっている原子、及び水素結合を形成している水素原子を含める。ただし、カチオンを形成するための水素原子又は基は原子数に算入しない。

[0164] バインダー（固体電解質組成物）は、上述の、未架橋ポリマー、架橋剤、及び物理架橋構造を側鎖に有するポリマーを、それぞれ、1種単独で、又は2種以上、含有していてもよい。

バインダーは、固体電解質等と混合される前に、未架橋ポリマー（好ましくは未架橋ポリマーの分散液）と架橋剤とを混合して（物理架橋して）調製されることが好ましい。このときの混合条件は、特に制限されず、物理架橋の反応若しくは相互作用に応じて適宜に決定される。例えば、未架橋ポリマーと架橋剤とを、非加熱下又は加熱下で混合することにより、物理架橋させることができる。

[0165] <非水系分散媒>

本発明の固体電解質組成物は、非水系分散媒を含有する。

非水系分散媒は、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、上述のバインダーを粒子状で分散させるものが好ましい。本発明において、非水系分散媒は、水を含まない分散媒を意味し、通常、有機溶媒から選択される分散媒である。本発明において、分散媒が水を含まないとは、水の含有率が0質量%である態様に加えて、0.1質量%以下である態様を包含する。ただし、本発明の固体電解質組成物中の水含有量は、好ましくは上記範囲内（非水系組成物）とする。

[0166] 有機溶媒としては、特に制限されないが、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有機溶媒が挙げられる。

非水系分散媒は、分散性、更には強度等の点で、上記有機溶媒の中でも、炭素数が6以上の有機溶媒を含むことが好ましく、炭素数6～12の有機溶媒を含むことがより好ましく、炭素数6～9の有機溶媒を含むことが等に好ましい。

[0167] 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。

[0168] 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、エチレングリコー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。

[0169] 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。

[0170] 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（DI BK）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。

[0171] 本発明において、非水系分散媒は、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種の有機溶媒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非水系分散媒は、１種であっても、２種以上であってもよい。

[0172] 非水系分散媒の、固体電解質組成物中の含有量は、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。

非水系分散媒における、炭素数が６以上の有機溶媒の含有率は、特に制限されず、例えば、非水系分散媒全量に対して５０～１００質量％とすることができる。

[0173] ＜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。正極活物質としては、金属酸化物（好ましくは遷移金属酸化物）が好ましく、負極活物質としては、炭素質材料、金属酸化物、ケイ素系材料、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

質が好ましい。

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（電極層用組成物）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。

[0174] （正極活物質）

正極活物質は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質であり、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。

[0175] （MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、LiCoO₂（コバルト酸リチウム [LCO]）、LiNi₂O₂（ニッケル酸リチウム）、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA]）、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂（ニッケルマンガ

ンコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

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

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類並びに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (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ン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

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

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

[0176] 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。正極活物質を所定の粒径にするには、通常の粉砕機又は分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。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。

[0177] 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。

[0178] 正極活物質の、電極層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。

[0179] (負極活物質)

負極活物質は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質であり、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（合金化可能）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活物質が好ましい。本発明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しているため、負極活物質としてリチウムと合金形成可能な負極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。

[0180] 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にもできる。

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。

[0181] 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。

[0182] 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（VB）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、 Ga_2O_3 、 GeO 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 GeS 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 及び Sb_2S_5 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活物質が好適に挙げられる。

[0183] 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。

[0184] 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）も好ましい。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。

[0185] 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。

[0186] リチウムと合金形成可能な負極活物質は、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、上述のように固体粒子の結着性が低下するが、本発明では上記バインダーにより高い結着性を達成できる。このような活物質として、ケイ素原子若しくはスズ原子を有する負極活物質、 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原子を有する負極活物質（ケイ素原子含有活物質）が好ましく、ケイ素原子の含有量が全構成原子の50mol%以上のケイ素原子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（例えば、ケイ素原子含有活物質を含有するSi負極、スズ原子を有する活物質を含有するSn負極）は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量（エネルギー密度）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。

ケイ素原子含有活物質としては、例えば、Si、SiO_x（0<x≤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、LaSi₂、VSi₂、La-Si、Gd-Si、Ni-Si）、又は組織化した活物質（例えば、LaSi₂/Si）、他にも、SnSiO₃、SnSiS₃等のケイ素原子及びスズ原子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活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

スズ原子を有する負極活物質としては、例えば、Sn、SnO、SnO₂、SnS、SnS₂、更には上記ケイ素原子及びスズ原子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、Li₂SnO₂も包含される。

[0187] 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。

[0188] 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径は、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒径にするには、通常の粉砕機若しく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若しくは篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も行うことができる。所望の粒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、風力分級機などを所望により用いることができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。負極活物質の平均粒径は、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。

[0189] 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。

[0190] 負極活物質の、電極層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。

[0191] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0192] 本発明において、負極活物質層を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。

[0193] (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。

[0194] <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、特に負極活物質としてのケイ素原子含有活物質は導電助剤と併用されることが好ましい。

導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズ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。

[0195] 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、電極層用組成物中の含有量は、固形分100質量部に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

[0196] 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D50は、特に限定されず、例えば、0.01～1 μ mが好ましく、0.02～0.1 μ mが好ましい。

[0197] <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、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。また、上記ポリマーを化学架橋するための、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）、更には重合開始剤（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）を含有していてもよい。

[0198] 本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池の固体電解質層及び活物質層の形成に好適であり、固体電解質層又は負極活物質層の形成用組成物としてより好ましく、負極活物質層の形成用組成物として特に好ましい。

[0199] [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、バインダー、非水系分散媒、更には他の成分を、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、各成分を一括して混合してもよく、順次混合してもよい。本発明においては、ポリマーと架橋剤とを予め物理架橋させ、次いで固体電解質等と混合して固体電解質組成物を形成することが好ましい。粒子状バインダーを用いる場合、粒子状の非架橋ポリマーを合成した後

に架橋剤と予め物理架橋させた粒子状バインダーの分散液として用いることが好ましいが、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。

[0200] [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。

[0201] 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。

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、所望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、上記架橋剤で側鎖が物理架橋されたポリマーを含むバインダーとを含有しており、高強度を示す。この固体電解質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の固体電解質組成物の固形分中における各成分の含有量と同義である。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。

[0202] 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。

[0203] 全固体二次電池用電極シート（単に「電極シート」ともいう。）は、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。電極シートは上述の他の層を有してもよい。電極シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚と同じである。

電極シートの活物質層は、本発明の固体電解質組成物（電極層用組成物）で形成されることが好ましい。電極シートの活物質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の固体電解質組成物（電極用組成物）の固形分中における各成分の含有量と同義である。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。

[0204] [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、所望により基材（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、非水系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

組成物から非水系分散媒を除去した組成からなる層）をいう。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非水系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。

[0205] 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。

[0206] [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、所望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、所望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、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。活物質層は、無機固体電解質と活物質と好ましくは導電助剤とを含有する。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好ましくは導電助剤と所望により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又はケイ素原子含有活物質からなる層（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等からなる層の厚さは、それぞれ、特に限定されず、例えば、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 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所望により上記各成分とを含有する。

[0207] (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、固体電解質組成物又は固体電解質含有シート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、 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層、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、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

[0208] 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。

[0209] (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。

[0210] 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。

[0211] 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成形材料として好ましく用いることができる。また、本発明の固体電解質含有シートは、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。

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

[0212] 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。

[0213] （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、固体電解質層及び負極活物質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る。負極活物質層は、本発明の固体電解質組成物又は上記電極シートを用いて形成する以外にも、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又はケイ素原子含有活物質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。

[0214] 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。

[0215] 集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。また

、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0216] 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、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。

[0217] [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含有シートの製造方法を含んで（経て）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、電池容量等の電池性能に優れた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。

[0218] 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）工程を有する方法を経て製造できる。

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（電極層用組成物）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（電極層用組成物）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。所望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。

[0219] 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。

更に、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シート、及び全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。次いで、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートと全固体二次電池用固体電解質シートとを、正極活物質層又は負極活物質層と固体電解質層とを接触させた状態に、重ねて、加圧する。こうして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートに固体電解質層を転写する。その後、全固体二次電池用固体電解質シートの基材を剥離した固体電解質層と全固体二次電池用負極シート又は全固体二次電池用正極シートとを（固体電解質層に負極活物質層又は正極活物質層を接触させた状態に）重ねて加圧する。こうして、全固体二次電池を製造することができる。この方法にお

ける加圧方法及び加圧条件等は、特に制限されず、後述する、塗布した組成物の加圧において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

[0220] 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、好ましくは固体電解質層及び負極活物質層を、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、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）又はケイ素原子含有活物質等が挙げられる。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し、固体電解質又は活物質のシート成形体を用いることもできる。

[0221] <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、非

水系分散媒を除去し、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。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性を得ることができる。

[0222] 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、物理架橋を形成する反応若しくは相互作用をその種類等によっては更に生起させることができ、架橋剤との物理架橋構造を有するポリマーを含むバインダーによって、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。

[0223] 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若しく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0.1～1500 MPa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非水系分散媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、塗布溶媒又は非水系分散媒が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスを同時及び／又は逐次行ってもよい。

[0224] 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℃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。

[0225] ＜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。

[0226] [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、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車（電気自動車等）、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

実施例

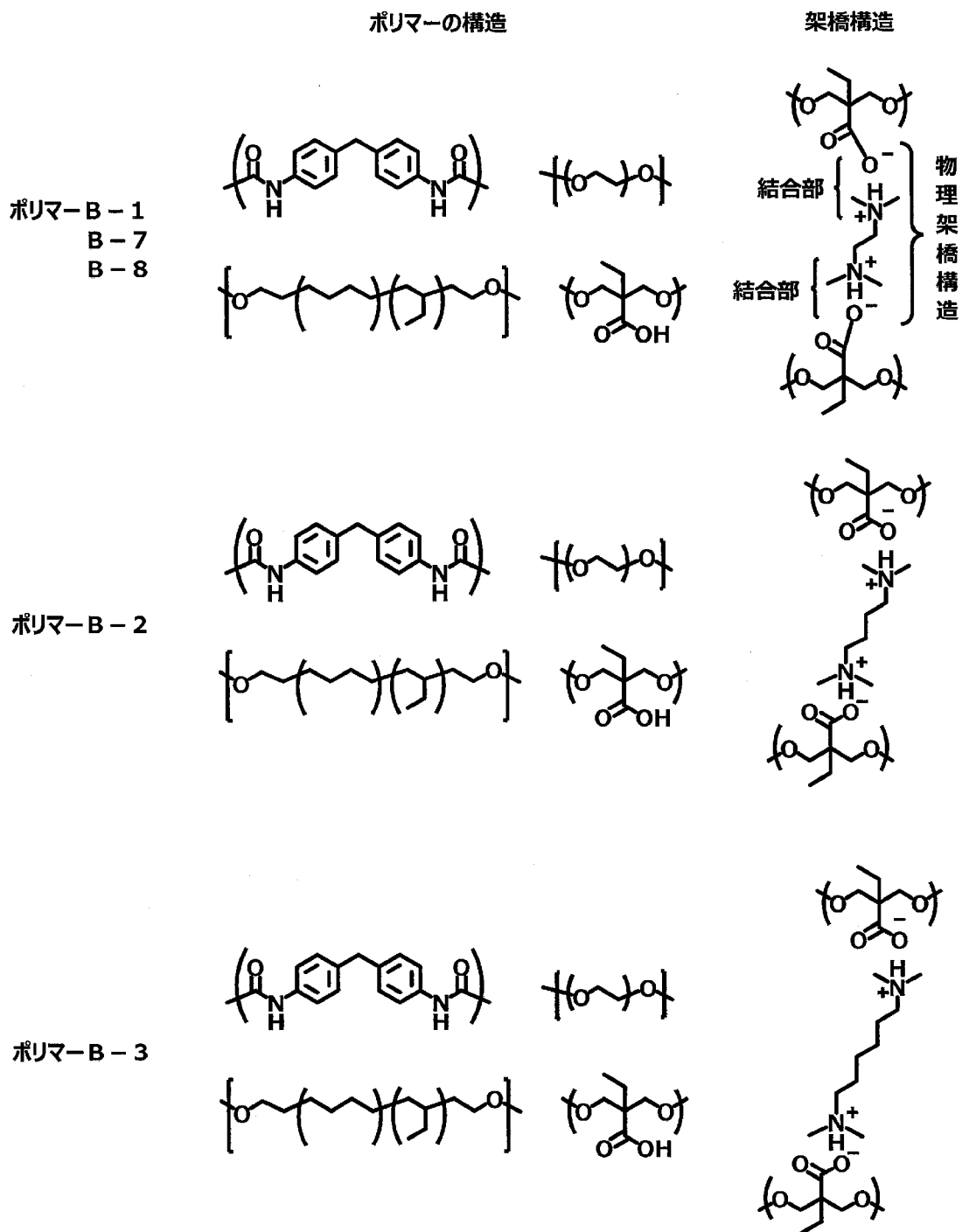
[0227] 以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において組

成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

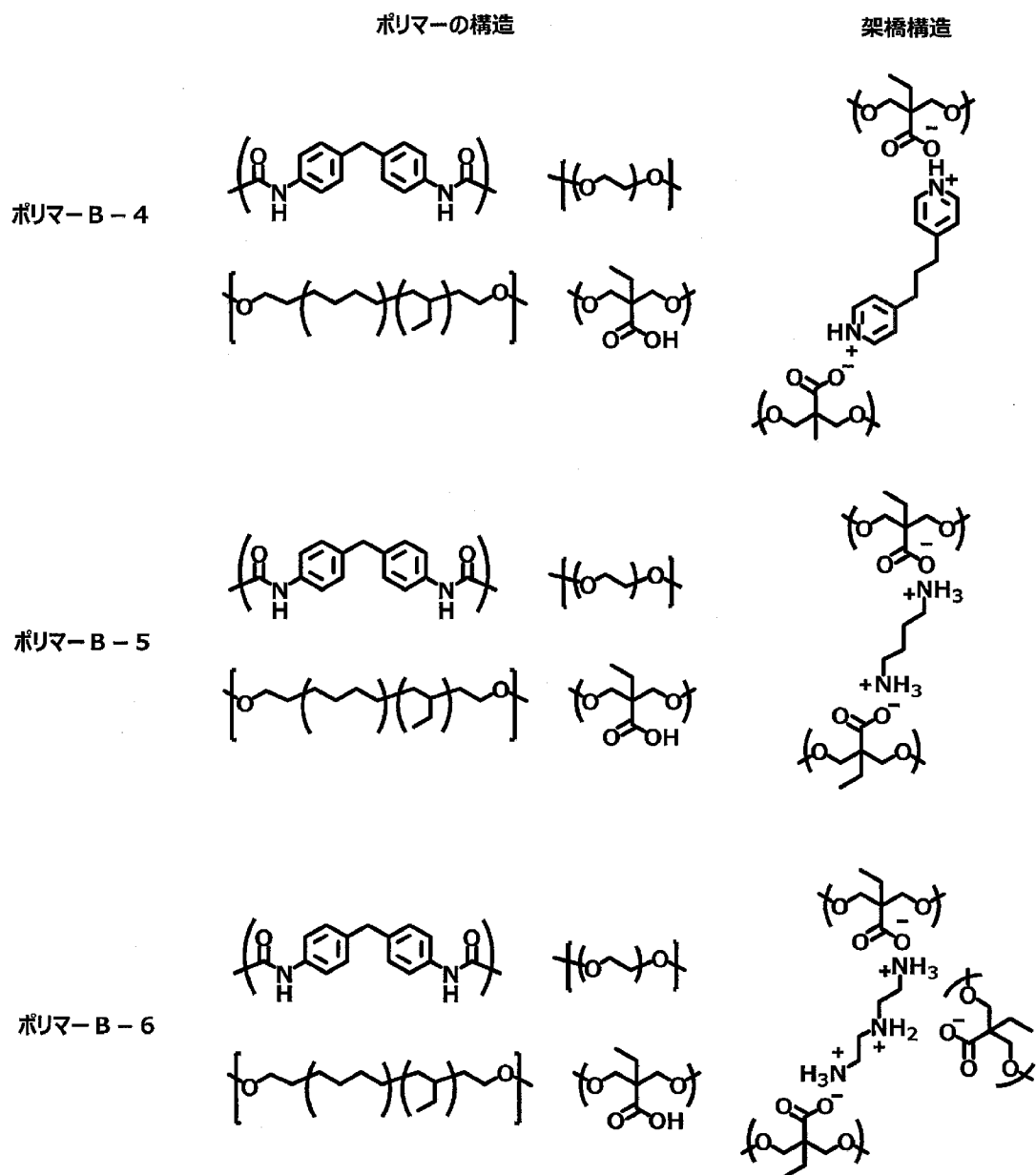
[0228] 実施例及び比較例に用いるバインダーを以下に示す。

下記式において、バインダーを構成するポリマーの構造と架橋構造とを併記する。

[0229] [化18]

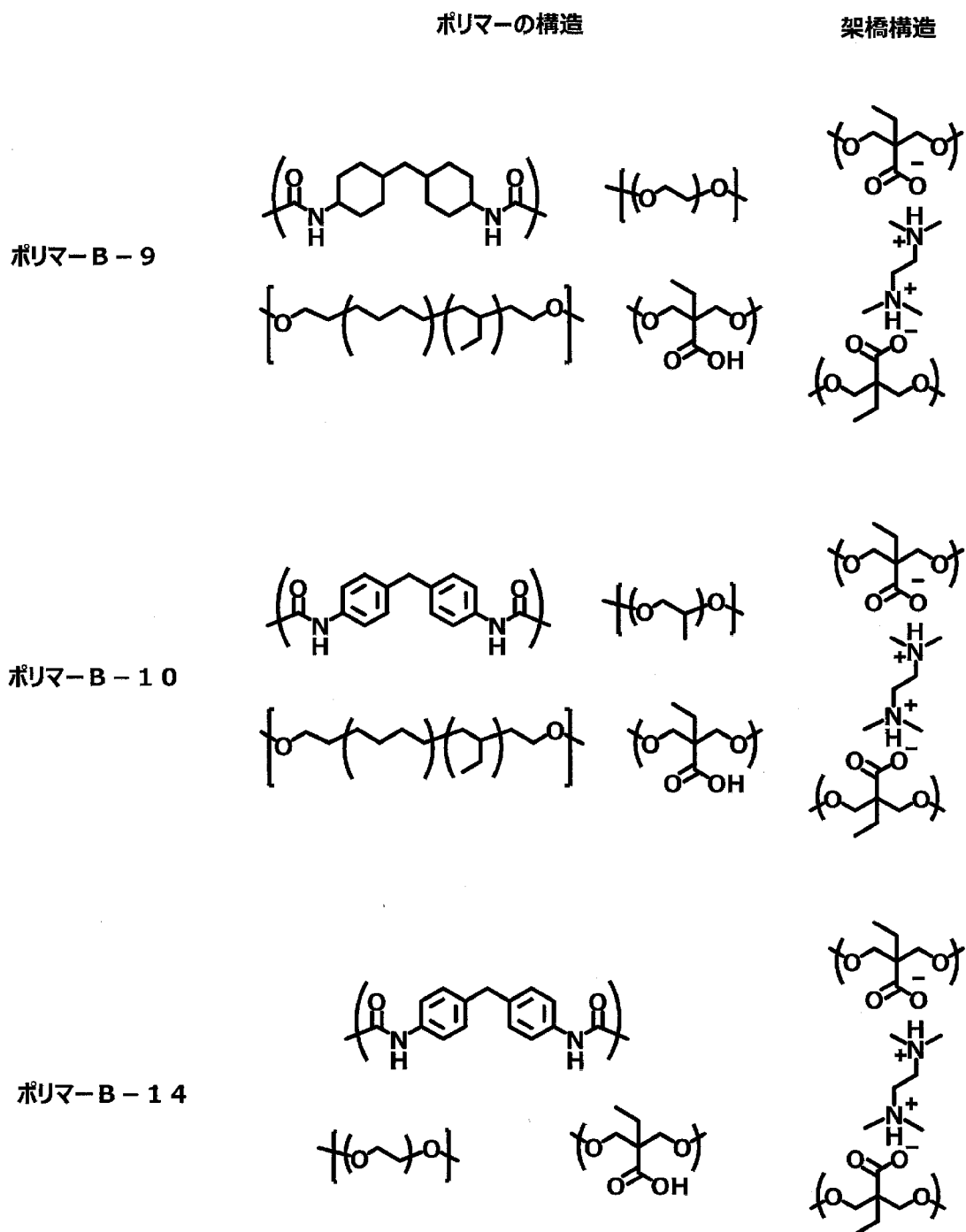


[0230] [化19]



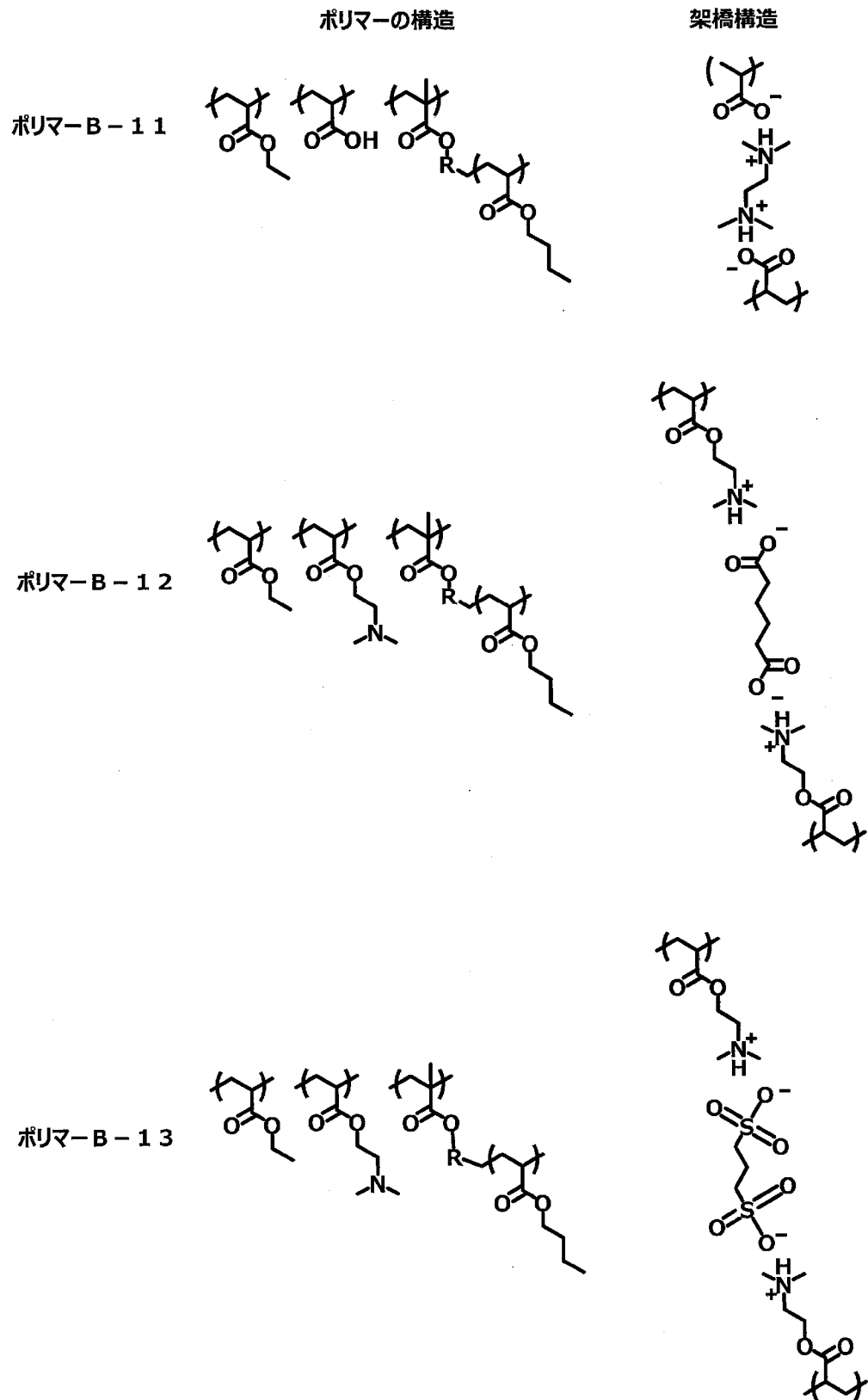
[0231]

[化20]



[0232]

[化21]



[0233] 実施例及び比較例に用いる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。

[0234] <合成例 1 : ポリマー B-1 の合成及びバインダー分散液 B-1 の調製>
(ポリマー B-1 の合成)

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) 1.95 g と、ポリエチレングリコール (数平均分子量 200、富士フィルム和光純薬社製) 12.62 g と、NISSO-PBG1-1000 (商品名、日本曹達社製) 26.32 g とを加え、THF (テトラヒドロフラン) 262 g に溶解した。この溶液に、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社製) 24.53 g を加えて 60℃ で攪拌し、均一に溶解させた。得られた溶液に、ネオスタン U-600 (商品名、ビスマストリス (2-エチルヘキサノエート)、日東化成社製) 120 mg を添加して 60℃ で 5 時間攪拌し、粘性ポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にメタノール 1.9 g を加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、未架橋ポリマーとしてウレタンポリマー B-1 を合成して、ポリマー B-1 の 20 質量% THF 溶液 (ポリマー溶液 B-1) を得た。

[0235] (ポリマー分散液 B-1 の調製)

次に、得られたポリマー溶液 B-1 を 350 rpm で攪拌しながら、ヘプタン (沸点 98℃) 720 g を 1 時間かけて滴下し、ポリマー B-1 の乳化液を得た。窒素ガスをフローしながらこの乳化液を 85℃ で 120 分加熱した。得られた残留物後にヘプタン 150 g を加えて更に 85℃ で 60 分加熱した。この操作を 4 回繰り返し、THF (沸点 66℃) を除去した。こうして、ポリマー B-1 の 10 質量% ヘプタン分散液 B-1 を得た。

[0236] (バインダー分散液 B-1 の調製)

得られたヘプタン分散液 B-1 に、架橋剤として N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (NEDA) を 0.76 g 加えて、温度 25℃ で 30 分攪拌して、ポリマー B-1 及び架橋剤 NEDA を含むバインダー分散液 B-1 (10 質量% ヘプタン分散液) を得た。

[0237] <合成例 2 ~ 10 : ポリマー B-2 ~ B-10 の合成及びバインダー分散液

B-2～B-10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、ウレタンポリマーB-2～B-10をそれぞれ合成し、ポリマー溶液B-2～B-10をそれぞれ調製した。

こうして得たポリマー溶液B-2～B-10を用いて、ポリマー分散液B-1の調製と同様にして、ポリマー分散液B-2～B-10をそれぞれ調製した。

次いで、バインダー分散液B-1の調製において、架橋剤として下記表1に記載の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、上記バインダー分散液B-1の調製と同様にして、バインダー分散液B-2～B-10をそれぞれ調製した。

[0238] ＜合成例11：ポリマーB-11の合成及びバインダー分散液B-11の調製＞

（ポリマーB-11の合成）

還流冷却管、ガス導入コックを付した1L三口フラスコにヘプタンを200g加え、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液（アクリル酸エチル（和光純薬社製）103.8g、アクリル酸（和光純薬社製）20g、マクロモノマーAB-6（東亜合成社製）を60g（固形分量）、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬社製）を2.0g混合した液）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。得られた混合物にV-601を更に1.0g添加し、90℃で2時間攪拌した。こうして、未架橋ポリマーとして（メタ）アクリルポリマーB-11を合成して、ポリマー分散液B-11を調製した。

次いで、得られたポリマー分散液B-11に、架橋剤としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを16.2g加えて、温度25℃で

30分撪拌して、ポリマーB-11及び架橋剤NEDAを含むバインダー分散液B-11を得た。

用いたマクロモノマーAB-6は、末端官能基がメタクリロイル基であるポリブチルアクリレート（数平均分子量6000）である。

[0239] <合成例12及び13：ポリマーB-12、B-13の合成及びバインダー分散液B-12、B-13の調製>

ポリマーB-11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-11の合成と同様にして、（メタ）アクリルポリマーB-12及びB-13をそれぞれ合成し、ポリマー分散液B-12及びB-13をそれぞれ調製した。

次いで、バインダー分散液B-11の調製において、架橋剤として下記表1に記載の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、上記バインダー分散液B-11の調製と同様にして、バインダー分散液B-12及びB-13をそれぞれ調製した。

[0240] <合成例14：ポリマーB-14の合成及びバインダー溶液B-14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、ウレタンポリマーB-14を合成し、ポリマー溶液B-14を調製した。

次いで、バインダー分散液B-1の調製において、得られたポリマー溶液B-14を（転相乳化させることなく）用いたこと以外は、バインダー分散液B-1の調製と同様にして、バインダー溶液B-14を調製した。

[0241] <合成例15：ポリマーBC-1の合成及びバインダー溶液BC-1の調製>

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（和光純薬社製）2.5g、ジェファーミンD-2000（商品名、ポリオキシプロピレンジアミン、

数平均分子量 2,000、ハンツマン社製) 17.6 g を 200 mL のフラスコに仕込み、メチルエチルケトン 52 g に溶解させた。得られた溶液を 60℃ に昇温させて 30 分間加熱攪拌した後、ネオスタン U-600) 51 mg を加えて、更に 5 時間 60℃ で加熱攪拌した。そこへ、ブチルアミン 1.7 g を加えて引き続き 60℃ で 1 時間加熱攪拌した。こうして、ウレアポリマー BC-1 を合成し、ポリマー溶液 BC-1 (含有量 30 質量%) を調製した。

こうして得られたポリマー溶液 BC-1 をバインダー溶液 BC-1 とした。

バインダー溶液 BC-1 は、架橋剤で架橋されていないウレアポリマー BC-1 をバインダーとして含有している。

[0242] <バインダー溶液 BC-2>

上記合成例 1 で調製した、ポリウレタンポリマー B-1 のヘプタン分散液 B-1 を、バインダー溶液 BC-2 とした。このバインダー溶液 BC-2 は、架橋剤で架橋されていないウレタンポリマー B-1 をバインダーとして含有している。

[0243] <調製例 1 : バインダー水溶液 BC-3 の調製>

特許文献 3 の実施例 1 と同様にして、イソブテンと無水マレイン酸との共重合樹脂及びポリエチレンイミンを含有するバインダー水溶液 BC-3 を調製した。

[0244] <調製例 2 : バインダー分散液 BC-3 の調製>

上記調製例 1 で調製したバインダー水溶液 BC-3 を用いて、ポリマー分散液 B-1 の調製と同様にして、ポリマー分散液 BC の調製を試みた。しかし、共重合樹脂 (バインダー) が非水系分散媒 (酢酸ブチル) に分散せず、分散液を調製できなかった。

[0245] <合成例 16 : ポリマー BC-4 の合成及びバインダー分散液 BC-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、ウレタンポリマー BC-4 を合成し、ポリマー溶液 BC-4 を調製した。このポリマー溶液 BC-4 を用いて、ポリマー分散液 B-1 の調製と同様にして、ポリマー分散液 BC-4 を調製した。

こうして得られたポリマー分散液 BC-4 をバインダー分散液 BC-4 とした。

[0246] <合成例 17 : ポリマー BC-5 の合成及びバインダー分散液 BC-5 の調製>

還流冷却管、ガス導入コックを付した 1 L 三口フラスコに、マクロモノマー M-1 の 43 質量%酪酸ブチル溶液を 47 質量部、酪酸ブチルを 60 質量部加え、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後に 80 °C に昇温した。そこへ、別容器にて調製した液（マクロモノマー M-1 の 43 質量%酪酸ブチル溶液を 93 質量部、アクリル酸ブチル（富士フィルム和光純薬社製）を 90 質量部、メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬社製）を 26 質量部、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート（商品名：カレンズ MOI-BP、昭和電工社製）を 20 質量部、V-601（商品名、ジメチルー 2,2'-アゾビス（2-メチルプロピネート、富士フィルム和光純薬社製）を 1.1 質量部混合した液）を 2 時間かけて滴下し、その後 80 °C で 2 時間攪拌した。その後 V-601 を 0.2 g 添加し、さらに 95 °C で 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、酪酸ブチルを 250 質量部加えてろ過した。得られた分散液に下記で得られた AD-1 を 4 質量部混合し、ネオスタン U-600（商品名、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）、日東化成社製）1 質量部を添加して、120 °C で 4 時間攪拌して架橋することで樹脂（（メタ）アクリルポリマー）BC-5 の分散液を得た。固形分濃度は 30.2 % であった。

[0247] AD-1 : 下記の方法で合成したポリマー

還流冷却管、ガス導入コックを付した 1 L 三口フラスコにトルエンを 19

0質量部加え、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後、80℃に昇温した。別容器にて調製した液（アクリル酸ブチルを150質量部、ヒドロキシブチルアクリレート（和光純薬工業株式会社製）を50質量部、V-601（和光純薬工業株式会社製）を1.9質量部混合した液）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。その後V-601を0.2g添加し、更に95℃で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、メタノールに加えて沈殿させ、メタノールで2回洗浄後、120℃で真空乾燥することでポリマーAD-1を得た。

[0248] <マクロモノマーM-1の合成例>

還流冷却管、ガス導入コックを付した1L三口フラスコにトルエンを190質量部加え、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後、80℃に昇温した。別容器にて調製した液（処方α）を2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間攪拌した。その後V-601を0.2g添加し、さらに95℃で2時間攪拌した。攪拌後95℃に保った溶液に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノー1-オキシル（東京化成工業株式会社製）を0.025質量部、メタクリル酸グリシジル（富士フイルム和光純薬社製）を13質量部、テトラブチルアンモニウムブロミド（東京化成工業株式会社製）を2.5質量部加えて大気下で120℃3時間攪拌した。室温まで冷却した後、メタノールに加えて沈殿させメタノールで2回洗浄後、50℃で送風乾燥した。得られた固体を300質量部のヘプタンに溶解させることでマクロモノマーM-1の溶液を得た。固形分濃度は43.4%、質量平均分子量は16,000であった。

（処方α）

メタクリル酸ドデシル（富士フイルム和光純薬社製）	150質量部
メタクリル酸メチル（富士フイルム和光純薬社製）	59質量部
3-メルカプトイソ酪酸（東京化成工業株式会社製）	2質量部
V-601（富士フイルム和光純薬社製）	1.9質量部

[0249] 得られたバインダー分散液B-1～B-14において、各バインダーを構

成するポリマーが物理架橋していることを上述の方法により確認した。その結果、いずれのポリマーも、上記式に示すように、カルボキシ基由来のカルボキシラートアニオンとアミノ基由来のアンモニウムカチオンとからなる塩（結合部）の形成、及び架橋構造の形成が確認された。表 1 には、形成された架橋構造の連結原子数を示す。

（メタ）アクリルポリマー B C - 5 は、その側鎖において共有結合により化学架橋した構造を有している。

[0250] 得られた各バインダー分散液について、バインダーの平均粒径を、上述の方法により、測定した。その結果を表 1 に示す。また、物理架橋性基を側鎖に有する（未架橋）ポリマーの質量平均分子量は、上述の方法により測定した。その結果を表 1 に示す。更に、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーについて、基群（a）から選択される基の含有量（表 1 において「官能基量」という）を上述の方法により測定した結果を表 1 に示す。

得られた各バインダー分散液について、バインダーの分散状態を目視により、評価して、表 1 の「形状」欄に示した。バインダーが非水系分散媒に分散して粒子状のバインダーを形成している状態を「粒子」と称する。一方、バインダー溶液において、バインダーが非水系分散媒に溶解して粒子状のバインダーを形成せず溶液となっている状態を「溶液」と称する。

[0251] 表 1 において、構成成分 M 1 ～ M 4 は、以下の通りである。

ウレタンポリマー

構成成分 M 1 : 式 (1 - 1) で表される構成成分

構成成分 M 2 : 式 (1 - 3 B) で表される構成成分

構成成分 M 3 : 式 (1 - 3 C) で表される構成成分

構成成分 M 4 : 式 (1 1) で表される構成成分

ウレアポリマー

構成成分 M 1 : 式 (1 - 1) で表される構成成分

構成成分 M 2 : 式 (1 - 3 B) で表される構成成分において両末端の酸素原子を N H に変更した構成成分

構成成分M3：式（I-3C）で表される構成成分

（メタ）アクリルポリマー

構成成分M1：（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分

構成成分M3：マクロモノマー由来の構成成分

構成成分M4：物理架橋性基を有する構成成分

なお、ポリマーBC-5の各構成成分は各構成成分欄に順に記載した。

[0252]

[表1]

表 1

No.	構成成分 M1		構成成分 M2		構成成分 M3		構成成分 M4		架橋剤		形状	官能基量 (mmol/g)	粒径 (nm)	質量 平均 分子量	連結 原子数
	略号	含有量 (質量%)	略号	含有量 (質量%)	略号	含有量 (質量%)	略号	含有量 (質量%)	略号	含有量 (質量%)					
B-1	MDI	36.9	PEG200	19.1	GI1000	39.8	DMBA	3.0	NEDA	1.2	粒子	0.21	123	52000	8
B-2	MDI	36.9	PEG200	19.0	GI1000	39.8	DMBA	3.0	NBDA	1.3	粒子	0.21	115	52000	10
B-3	MDI	36.8	PEG200	19.0	GI1000	39.8	DMBA	3.0	NHDA	1.4	粒子	0.21	103	52000	12
B-4	MDI	36.4	PEG200	18.8	GI1000	39.8	DMBA	3.0	DPP	2.0	粒子	0.21	124	52000	15
B-5	MDI	37.0	PEG200	19.1	GI1000	39.8	DMBA	3.0	BDA	1.1	粒子	0.21	132	52000	10
B-6	MDI	37.1	PEG200	19.3	GI1000	39.8	DMBA	3.0	TA	0.8	粒子	0.21	153	52000	8, 11
B-7	MDI	26.9	PEG200	5.3	GI1000	39.8	DMBA	20.0	NEDA	8.0	粒子	1.35	350	43000	8
B-8	MDI	37.5	PEG200	20.1	GI1000	39.8	DMBA	2.0	NEDA	0.6	粒子	0.10	152	54000	8
B-9	H12MDI	37.1	PEG200	18.9	GI1000	39.8	DMBA	3.0	NEDA	1.2	粒子	0.21	82	39000	8
B-10	MDI	31.1	PPG400	24.9	GI1000	39.8	DMBA	3.0	NEDA	1.2	粒子	0.21	114	48000	8
B-11	EA	51.9	-	-	AB-6	30.0	AA	10.0	NEDA	8.1	粒子	1.39	98	56000	8
B-12	EA	56.8	-	-	AB-6	30.0	DMAEA	10.0	ADA	3.2	粒子	0.70	120	49000	18
B-13	EA	55.4	-	-	AB-6	30.0	DMAEA	10.0	PPDS	4.6	粒子	0.70	145	49000	17
B-14	MDI	53.7	PEG200	42.1	-	-	DMBA	3.0	NEDA	1.2	溶液	0.21	-	50000	8
BC-1	MDI	11.5	D-2000	80.7	BA	7.8	-	-	-	-	溶液	0	-	55000	-
BC-2	MDI	37.5	PEG200	19.7	GI1000	39.8	DMBA	3.0	-	-	粒子	0	160	52000	-
BC-4	MDI	37.5	PEG200	22.5	GI1000	40.0	-	-	-	-	粒子	0	115	55000	-
BC-5	BA	45.0	MMA	13.0	M-1	30.0	MOI-BP	10.0	AD-1	2.0	粒子	0	210	115000	-

[0253] <表の略号>

表中、構成成分及び架橋剤欄中の「－」は該当する構成成分又は架橋剤を有していないことを示す。

表中、構成成分M 1 ～M 4 欄には、各構成単位を導く化合物名を下記の略号で示した。

－ 構成成分M 1 －

MD I : 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社製)

H 1 2 MD I : ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (東京化成工業社製)

E A : アクリル酸エチル (富士フィルム和光純薬社製)

B A : アクリル酸ブチル (富士フィルム和光純薬社製)

－ 構成成分M 2 －

P E G 2 0 0 : ポリエチレングリコール (数平均分子量 2 0 0、富士フィルム和光純薬社製)

P P G 4 0 0 : ポリプロピレングリコール (数平均分子量 4 0 0、富士フィルム和光純薬社製)

D－2 0 0 0 : ジェファーミンD－2 0 0 0 (商品名)、ポリオキシプロピレンジアミン、数平均分子量 2, 0 0 0、ハンツマン社製)

MMA : メタクリル酸メチル (富士フィルム和光純薬社製)

－ 構成成分M 3 －

G I 1 0 0 0 : N I S S O－P B G I－1 0 0 0 (商品名、両末端水酸基水素化ポリブタジエン、数平均分子量 1 5 0 0、日本曹達社製)

A B－6 : 末端官能基がメタクリロイル基であるポリブチルアクリレート (数平均分子量 6, 0 0 0、東亜合成社製)

B A : ブチルアミン

M－1 : 上記で合成したマクロモノマー

－ 構成成分M 4 －

D M B A : 2, 2－ビス (ヒドロキシメチル) 酪酸 (東京化成工業社製)

A A : アクリル酸 (富士フィルム和光純薬社製)

DMAEA : アクリル酸ジメチルアミノエチル (富士フィルム和光純薬社製)

MOI-BP : 2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート (昭和電工社製)

— 架橋剤 —

NEDA : N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (東京化成工業社製)

NBDA : N, N, N', N' -テトラメチル-1,4-ブタンジアミン (東京化成工業社製)

NHDA : N, N, N', N' -テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン (東京化成工業社製)

DPP : 1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン (東京化成工業社製)

BDA : 1,4-ブタンジアミン (東京化成工業社製)

TA : ジエチレントリアミン (東京化成工業社製)

ADA : アジピン酸 (東京化成工業社製)

PPDS : 1,3-プロパンジスルホン酸 (東京化成工業社製)

AD-1 : 上記の方法で合成したポリマー

[0254] <合成例A : 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。

[0255] 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 (Li₂S、Aldrich社製、純度>99.98%) 2.42g、五硫化二リン (P₂S₅、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℃、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（ Li-P-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 Li-P-S 系ガラスの平均粒径は15 μm であった。

[0256] 実施例1

固体電解質組成物及び固体電解質含有シートをそれぞれ製造して、この固体電解質組成物及び固体電解質含有シートについて下記特性を評価した。その結果を表2に示す。

[0257] <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Aで合成したLPS 4.85 g、表2に示すバインダー分散液若しくは溶液（固形分質量として0.15 g）、及び表2に示す非水系分散媒を16.0 g投入した。その後、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）にセットし、温度25℃、回転数150 rpmで10分間混合を続けて、非水系組成物として固体電解質組成物C-1～C-15及びCC-1～CC-4をそれぞれ調製した。

[0258] バインダー分散液として上記調製例1で調製したバインダー水溶液BC-3を用いて、固体電解質組成物C-1と同様にして、固体電解質組成物の調製を試みた。しかし、バインダー水溶液BC-3の水溶媒によりLPSが分解して、固体電解質層を形成可能な固体電解質組成物を調製できなかった。

[0259] <固体電解質含有シートの作製>

上記で得られた各固体電解質組成物C-1～C-15及びCC-1～CC-4を厚み20 μ mのアルミニウム箔上に、アプリーター（商品名：SA-201ベーカー式アプリーター、テスター産業社製）により塗布し、80℃で2時間加熱し、固体電解質組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、120℃の温度及び600MPaの圧力で10秒間、乾燥させた固体電解質組成物を加熱及び加圧し、固体電解質含有シートS-1～S-15及びBS-1～BS-4をそれぞれ作製した。固体電解質層の膜厚は50 μ mであった。

[0260] <評価1：分散性の評価>

調製した固体電解質組成物を、直径10mm、高さ15cmのガラス試験管に高さ10cmまで加え、25℃で2時間静置した後に、分離した上澄みの高さを目視で確認して測定した。固体電解質組成物の全量（高さ10cm）に対する上澄みの高さの比：上澄みの高さ／全量の高さを求めた。この比が下記評価ランクのいずれに含まれるかにより、固体電解質組成物の分散性（分散安定性）を評価した。上記比を算出するに際し、全量とはガラス試験管に投入した固体電解質組成物の全量（10cm）をいい、上澄みの高さとは固体電解質組成物の固形成分が沈降して生じた（固液分離した）上澄み液の量（cm）をいう。

本試験において、上記比が小さいほど、分散性に優れることを示し、評価ランク「4」以上が合格レベルである。

— 評価ランク —

- 8 : 上澄みの高さ／全量の高さ<0.1
- 7 : 0.1 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.2
- 6 : 0.2 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.3
- 5 : 0.3 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.4
- 4 : 0.4 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.5
- 3 : 0.5 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.7
- 2 : 0.7 $\leq$ 上澄みの高さ／全量の高さ<0.9

1 : $0.9 \leq \text{上澄みの高さ} / \text{全量の高さ}$

[0261] <評価2 : 結着性の評価>

固体電解質含有シートを径の異なる棒に巻きつけ、固体電解質層の欠け、割れ若しくはヒビの有無、及び、固体電解質層のアルミニウム箔（集電体）からの剥がれの有無を確認した。これらの欠陥等の異常が発生することなく巻きつけられた棒の最小径が下記評価ランクのいずれに含まれるかにより、結着性を評価した。

本発明において、棒の最小径が小さいほど、結着性が強固であることを示し、評価ランク「4」以上が合格である。

— 評価ランク —

- 8 : 最少径 < 2 mm
- 7 : $2 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 4 \text{ mm}$
- 6 : $4 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 6 \text{ mm}$
- 5 : $6 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 10 \text{ mm}$
- 4 : $10 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 14 \text{ mm}$
- 3 : $14 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 20 \text{ mm}$
- 2 : $20 \text{ mm} \leq \text{最少径} < 32 \text{ mm}$
- 1 : $32 \text{ mm} \leq \text{最少径}$

[0262] <評価3 : イオン伝導度の測定>

上記で得られた固体電解質含有シートを直径 14.5 mm の円板状に切り出し、この固体電解質含有シートを図 2 に示すコインケース 11 に入れた。具体的には、直径 15 mm の円板状に切り出したアルミニウム箔（図 2 に図示しない）を、固体電解質含有シートの固体電解質層と接触させて全固体二次電池用積層体 12（アルミニウム—固体電解質層—アルミニウムからなる積層体）を形成し、スペーサーとワッシャー（ともに図 2 において図示しない）を組み込んで、ステンレス製の 2032 型コインケース 11 に入れた。コインケース 11 をかしめることで、イオン伝導度測定用の全固体二次電池 13 を作製した。

[0263] 得られたイオン伝導度測定用の全固体二次電池 13 を用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、25℃の恒温槽中、SOLARTRON社製 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER (商品名) を用いて電圧振幅 5 mV、周波数 1 MHz ~ 1 Hz まで交流インピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式 (1) により計算して求めた。

イオン伝導度 (mS/cm) =

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

・式 (1)

式 (1) において、試料膜厚及び試料面積は、全固体二次電池用積層体 12 を 2032 型コインケース 16 に入れる前に測定し、アルミニウム箔の厚みを差し引いた値 (すなわち、固体電解質層の膜厚及び面積) である。

[0264] 得られたイオン伝導度が下記評価ランクのいずれに含まれるかを判定した。

本試験におけるイオン伝導度は評価ランク「4」以上が合格である。

ー 評価ランク ー

8 : $0.5 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度}$

7 : $0.4 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.5 \text{ mS/cm}$

6 : $0.3 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.4 \text{ mS/cm}$

5 : $0.2 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.3 \text{ mS/cm}$

4 : $0.1 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.2 \text{ mS/cm}$

3 : $0.05 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.1 \text{ mS/cm}$

2 : $0.01 \text{ mS/cm} \leq \text{イオン伝導度} < 0.05 \text{ mS/cm}$

1 : $\text{イオン伝導度} < 0.01 \text{ mS/cm}$

[0265]

[表2]

固体電解質組成物														固体電解質含有シート			備考
No.	硫化物系無機 固体電解質		バインダー分散 液若しくは溶液		非水系 分散媒	分散性	No.	結着性	イオン 伝導度								
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)													
C-1	LPS	97	B-1	3	酪酸ブチル	7	S-1	7	7	本発明							
C-2	LPS	97	B-1	3	THF	4	S-2	4	4	本発明							
C-3	LPS	97	B-2	3	酪酸ブチル	7	S-3	8	7	本発明							
C-4	LPS	97	B-3	3	酪酸ブチル	8	S-4	8	8	本発明							
C-5	LPS	97	B-4	3	酪酸ブチル	6	S-5	6	6	本発明							
C-6	LPS	97	B-5	3	酪酸ブチル	6	S-6	7	6	本発明							
C-7	LPS	97	B-6	3	酪酸ブチル	5	S-7	6	6	本発明							
C-8	LPS	97	B-7	3	酪酸ブチル	5	S-8	6	6	本発明							
C-9	LPS	97	B-8	3	酪酸ブチル	6	S-9	6	5	本発明							
C-10	LPS	97	B-9	3	酪酸ブチル	7	S-10	6	6	本発明							
C-11	LPS	97	B-10	3	酪酸ブチル	7	S-11	7	7	本発明							
C-12	LPS	97	B-11	3	酪酸ブチル	5	S-12	5	6	本発明							
C-13	LPS	97	B-12	3	酪酸ブチル	5	S-13	5	5	本発明							
C-14	LPS	97	B-13	3	酪酸ブチル	5	S-14	5	5	本発明							
C-15	LPS	97	B-14	3	THF	4	S-15	4	4	本発明							
CC-1	LPS	97	BC-1	3	酪酸ブチル	5	BS-1	2	3	比較例							
CC-2	LPS	97	BC-2	3	THF	2	BS-2	2	3	比較例							
CC-3	LPS	97	BC-4	3	THF	2	BS-3	2	3	比較例							
CC-4	LPS	97	BC-5	3	酪酸ブチル	3	BS-4	3	3	比較例							

[0266] <表の略号>

L P S : 合成例 A で合成した硫化物系無機固体電解質

T H F : テトラヒドロフラン

[0267] 表 2 に示す結果から次のことが分かる。

主鎖で水素結合しうるものの側鎖で物理架橋していないウレアポリマー (

未架橋ウレタポリマー）からなるバインダーを用いた固体電解質組成物 C C-1 は分散性に問題はなかったが、固体電解質含有シート B S-1 は十分な結着性及びイオン伝導度を示さない。一方、主鎖で水素結合しうるものの側鎖で物理架橋していないウレタンポリマー（未架橋ウレタンポリマー）からなるバインダーを用いた固体電解質組成物 C C-2 及び C S-3 は分散性が十分ではなかった。また、これらの固体電解質組成物で作製した固体電解質含有シート B S-2 及び B S-3 は結着性及びイオン伝導度にも劣る。また、側鎖で共有結合による化学架橋構造を有する（メタ）アクリルポリマーからなるバインダーを用いた固体電解質組成物 C C-4 は、分散性に劣り、十分な結着性及びイオン伝導度を示す固体電解質含有シートを得ることができない。

[0268] これに対して、物理架橋構造を有するウレタンポリマー若しくは（メタ）アクリルポリマーからなるバインダーを用いた本発明の固体電解質組成物 C-1 ～ C-15 は、いずれも、優れた分散性を示す。また、これら固体電解質組成物を用いて作製した、本発明の固体電解質含有シート S-1 ～ S-15 は、優れた結着性及びイオン伝導度を両立している。

特に、本発明で規定する式（H-1A）中の L¹¹ がアルキル基であると、更にアルキル基の炭素数が 5 以上であると、固体電解質組成物が更に高い分散性を示し、結着性及びイオン伝導度を高い水準で両立できる。また、本発明で規定するバインダーに対して炭素数が 6 以上の非水系分散媒を併用すると、分散性の更なる向上が可能となり、優れた結着性及びイオン伝導度を達成できる。

[0269] 実施例 2

全固体二次電池を製造して、下記特性を評価した。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0270] <負極用組成物 U-1 ～ U-15 及び V-1 ～ V-4 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 A で合成した LPS を 4.0 g、表

3に示すバインダー分散液若しくは溶液（固形分質量として0.3g）、及び表3に示す非水系分散媒を22g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300rpmで60分間攪拌した。その後、負極活物質としてケイ素（Si、Aldrich社製）5.3g及び導電助剤としてアセチレンブラック（デンカ社製）0.4gを投入して遊星ボールミルP-7に容器をセットし、25℃、回転数100rpmで10分間混合を続けて、非水系組成物として負極活物質組成物U-1～U-15及びV-1～V-4をそれぞれ調製した。

＜負極用組成物U-16、U-17、V-5及びV-6の調製＞

上記負極用組成物U-1の調製において、下記表1に記載の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、上記負極用組成物U-1の調製と同様にして、負極用組成物U-16、U-17、V-5及びV-6をそれぞれ調製した。

[0271] ＜全固体二次電池用負極シートの作製＞

上記で得られた負極用組成物を厚み10μmのステンレス鋼箔（負極集電体）上に、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）により塗布し、100℃で2時間加熱し、負極用組成物を乾燥（非水系分散媒を除去）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を25℃で加圧（10MPa、1分）し、膜厚50μmの負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シートPU-1～PU-17及びPV-1～V-6をそれぞれ作製した。

[0272]

[表3]

負極用組成物													全固体二次電池用負極シート	備考
No.	負極活物質		固体電解質		導電助剤		バインダー分散液若しくは溶液		非水系分散媒					
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)				
U-1	Si	53	LPS	40	AB	4	B-1	3	酪酸ブチル		PU-1	本発明		
U-2	Si	53	LPS	40	AB	4	B-1	3	THF		PU-2	本発明		
U-3	Si	53	LPS	40	AB	4	B-2	3	酪酸ブチル		PU-3	本発明		
U-4	Si	53	LPS	40	AB	4	B-3	3	酪酸ブチル		PU-4	本発明		
U-5	Si	53	LPS	40	AB	4	B-4	3	酪酸ブチル		PU-5	本発明		
U-6	Si	53	LPS	40	AB	4	B-5	3	酪酸ブチル		PU-6	本発明		
U-7	Si	53	LPS	40	AB	4	B-6	3	酪酸ブチル		PU-7	本発明		
U-8	Si	53	LPS	40	AB	4	B-7	3	酪酸ブチル		PU-8	本発明		
U-9	Si	53	LPS	40	AB	4	B-8	3	酪酸ブチル		PU-9	本発明		
U-10	Si	53	LPS	40	AB	4	B-9	3	酪酸ブチル		PU-10	本発明		
U-11	Si	53	LPS	40	AB	4	B-10	3	酪酸ブチル		PU-11	本発明		
U-12	Si	53	LPS	40	AB	4	B-11	3	酪酸ブチル		PU-12	本発明		
U-13	Si	53	LPS	40	AB	4	B-12	3	酪酸ブチル		PU-13	本発明		
U-14	Si	53	LPS	40	AB	4	B-13	3	酪酸ブチル		PU-14	本発明		
U-15	Si	53	LPS	40	AB	4	B-14	3	THF		PU-15	本発明		
U-16	黒鉛	53	LPS	40	AB	4	B-1	3	THF		PU-16	本発明		
U-17	黒鉛	57	LPS	40	-	-	B-1	3	THF		PU-17	本発明		
V-1	Si	53	LPS	40	AB	4	BC-1	3	酪酸ブチル		PV-1	比較例		
V-2	Si	53	LPS	40	AB	4	BC-2	3	THF		PV-2	比較例		
V-3	Si	53	LPS	40	AB	4	BC-4	3	THF		PV-3	比較例		
V-4	Si	53	LPS	40	AB	4	BC-5	3	酪酸ブチル		PV-4	比較例		
V-5	黒鉛	53	LPS	40	AB	4	BC-1	3	酪酸ブチル		PV-5	比較例		
V-6	黒鉛	57	LPS	40	-	-	BC-1	3	酪酸ブチル		PV-6	比較例		

[0273] <表の略号>

Si : ケイ素

LPS : 合成例Aで合成した硫化物系無機固体電解質

AB : アセチレンブラック (デンカ社製)

THF : テトラヒドロフラン (富士フイルム和光純薬社製)

[0274] <固体電解質層の形成>

表4に示す全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、上記実施例1で作製した、表4に示す固体電解質含有シートを固体電解質層が負極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃で50MPa加圧して転写（積層）した後に、25℃で600MPa加圧することで、全固体二次電池用負極シートの負極活物質層（膜厚46μm）上に膜厚50μmの固体電解質層を積層した。

[0275] <正極用組成物の調製>

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記合成例Aで合成したLPSを2.7g、KYNAR FLEX 2500-20（商品名、PVdF-HFP：ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製）を固形分質量として0.3g、及び酪酸ブチルを22g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300rpmで60分間攪拌した。その後、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC）7.0gを投入し、同様にして、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、25℃、回転数100rpmで5分間混合を続け、正極用組成物を調製した。

[0276] <全固体二次電池用正極シートの作製>

上記で得られた正極用組成物を厚み20μmのアルミニウム箔（正極集電体）上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）により塗布し、100℃で2時間加熱し、正極用組成物を乾燥（非水系分散媒を除去）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を25℃で加圧（10MPa、1分）し、膜厚80μmの正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

この全固体二次電池用正極シートから直径14.0mmの円板状に打ち抜いて、円盤状正極シートを得た。

[0277] <全固体二次電池の製造>

作製した各全固体二次電池用負極シート（固体電解質含有シートのアルミ

ニウム箔は剥離済み)を直径14.5mmの円板状に切り出し、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に入れて、固体電解質層上に円盤状正極シートを重ねた。全固体二次電池用積層体12(アルミニウム箔ー正極活物質層ー固体電解質層ー負極活物質層ーステンレス鋼箔からなる積層体)を形成した。その後、2032型コインケース11をかしめることで、図2に示す全固体二次電池201~219、c21~c26をそれぞれ製造した。このようにして製造した全固体二次電池13は、図1に示す層構成を有する。

[0278] <評価1:電池特性1(放電容量維持率)>

全固体二次電池201~219及びc21~c26の電池特性として、放電容量維持率を測定して、サイクル特性を評価した。

具体的には、各全固体二次電池の放電容量維持率を、充放電評価装置:TOSCATER-3000(商品名、東洋システム社製)により測定した。充電は、電流密度0.1mA/cm²で電池電圧が4.2Vに達するまで行った。放電は、電流密度0.1mA/cm²で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。この充電1回と放電1回とを充放電1サイクルとして1サイクル充放電を行って、全固体二次電池を初期化した。初期化後の充放電1サイクル目の放電容量(初期放電容量)を100%としたときに、放電容量維持率(初期放電容量に対する放電容量)が80%に達した(低下した)際の充放電サイクル数が、下記評価ランクのいずれに含まれるかにより、サイクル特性を評価した。

本試験において、放電容量維持率は、評価ランク「4」以上が合格である。

なお、全固体二次電池201~219の初期放電容量は、いずれも、全固体二次電池として機能するのに十分な値を示した。

ー 評価ランク ー

8: 100サイクル≦充放電サイクル数

- 7 : 50 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 100 サイクル
- 6 : 30 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 50 サイクル
- 5 : 20 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 30 サイクル
- 4 : 10 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 20 サイクル
- 3 : 5 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 10 サイクル
- 2 : 2 サイクル $\leq$ 充放電サイクル数 $<$ 5 サイクル
- 1 : 充放電サイクル数 $<$ 2 サイクル

[0279] <評価2：電池特性2（抵抗）>

全固体二次電池 201～219 及び c21～c26 の電池特性として、その抵抗を測定して、抵抗の高低を評価した。

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）により評価した。充電は、電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が 4.2 V に達するまで行った。放電は、電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。この充電1回と放電1回とを充放電1サイクルとして繰り返して2サイクル充放電して、2サイクル目の 5 mA h/g （活物質質量 1 g 当たりの電気量）放電後の電池電圧を読み取った。この電池電圧が下記評価ランクのいずれに含まれるかにより、全固体二次電池の抵抗を評価した。電池電圧が高いほど低抵抗であることを示す。本試験において、評価ランク「4」以上が合格である。

— 評価ランク —

- 8 : $4.1 \text{ V} \leq$ 電池電圧
- 7 : $4.0 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 4.1 V
- 6 : $3.9 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 4.0 V
- 5 : $3.7 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 3.9 V
- 4 : $3.5 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 3.7 V
- 3 : $3.2 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 3.5 V
- 2 : $2.5 \text{ V} \leq$ 電池電圧 $<$ 3.2 V
- 1 : 充放電できず

[0280] <評価3：活物質容量>

全固体二次電池201～219及びc21～c26の電池特性として、活物質の理論容量を下記のようにして算出して評価した。容量が高いほどエネルギー密度が高いことを示す。

－ 理論容量の算出 －

リチウムの挿入時の飽和組成から算出した。

黒鉛：黒鉛は $C \rightarrow LiC_6$ となるため、黒鉛1gあたりのLi挿入量は1340（クーロン）となる（ $[(1(g) / 6(\text{黒鉛1分子あたりのLi挿入量})) / 12(\text{黒鉛分子量})] \times 96500(\text{ファラデー定数})$ ）。

3.6クーロンが1mAhのため、黒鉛の理論容量は372（mAh/g）（ $1340 / 3.6$ ）となる。

ケイ素：ケイ素は $Si \rightarrow Li_{4.4}Si$ となるため、ケイ素1gあたりのLi挿入量は15110（クーロン）となる（ $[(1(g) \times 4.4(\text{ケイ素1分子あたりのLi挿入量})) / 28.1(\text{ケイ素分子量})] \times 96500(\text{ファラデー定数})$ ）。

よって、ケイ素の理論容量は、4197（mAh/g）（ $15110 / 3.6$ ）となる。

－ 評価ランク －

5： $1500 \text{ mAh/g} \leq \text{活物質理論容量}$

4： $1200 \text{ mAh/g} \leq \text{活物質理論容量} < 1500 \text{ mAh/g}$

3： $800 \text{ mAh/g} \leq \text{活物質理論容量} < 1200 \text{ mAh/g}$

2： $400 \text{ mAh/g} \leq \text{活物質理論容量} < 800 \text{ mAh/g}$

1： $\text{活物質理論容量} < 400 \text{ mAh/g}$

[0281]

[表4]

表 4

No.	層構成		放電容量 維持率	抵抗	活物質 容量	備考
	全固体二次電池 用負極シート	固体電解質 含有シート				
201	PU-1	S-1	7	7	5	本発明
202	PU-2	S-2	4	4	5	本発明
203	PU-3	S-3	7	7	5	本発明
204	PU-4	S-4	8	8	5	本発明
205	PU-5	S-5	6	6	5	本発明
206	PU-6	S-6	6	6	5	本発明
207	PU-7	S-7	5	6	5	本発明
208	PU-8	S-8	5	5	5	本発明
209	PU-9	S-9	5	5	5	本発明
210	PU-10	S-10	6	6	5	本発明
211	PU-11	S-11	7	7	5	本発明
212	PU-12	S-12	5	5	5	本発明
213	PU-13	S-13	5	4	5	本発明
214	PU-14	S-14	5	4	5	本発明
215	PU-15	S-15	4	4	5	本発明
216	PU-2	S-3	4	5	5	本発明
217	PU-16	S-1	5	5	1	本発明
218	PU-17	S-1	4	4	1	本発明
219	PU-10	BS-4	5	4	5	本発明
c21	PV-1	BS-1	2	3	5	比較例
c22	PV-2	BS-2	2	2	5	比較例
c23	PV-3	BS-3	2	2	5	比較例
c24	PV-4	BS-4	3	3	5	比較例
c25	PV-5	BS-1	2	4	1	比較例
c26	PV-6	BS-1	1	3	1	比較例

[0282] 表4に示す結果から次のことが分かる。

No. c21～c23、c25及びc26の全固体二次電池は、未架橋のポリマーからなるバインダーを用いて作製した、負極用組成物PV-1～PV-3、PV-5、PV-6及び固体電解質含有シートBS-1～BS-3により負極活物質層及び固体電解質層を作製した全固体二次電池である。これらの全固体二次電池は、いずれも、抵抗が大きく放電容量と両立した電池性能を示さない。また、側鎖で共有結合による化学架橋構造を有するポリマ

ーからなるバインダーを含有する負極用組成物 P V - 4 及び固体電解質含有シート B S - 4 により作製した正極活物質層及び固体電解質層を備えた全固体二次電池 N o . c 2 4 も、同様に、十分な結着性及びイオン伝導度を示さない。

これに対して、実施例 1 で調製した本発明の固体電解質組成物 C - 1 ~ C - 1 5 を用いて作製した、負極用組成物 P U - 1 ~ P U - 1 7 及び固体電解質含有シート S - 1 ~ S - 1 5 で負極活物質層及び固体電解質層を作製した全固体二次電池 N o . 2 0 1 ~ 2 1 9 は、いずれも、放電容量維持率が高く、抵抗上昇を抑え（電池電圧が高く）、優れた電池性能を示す。特に、本発明で規定する式 (H - 1 A) 中の L¹¹ がアルキル基であると、更にアルキル基の炭素数が 5 以上であると、更に優れた電池性能性を示す。また、本発明で規定するバインダーに対して炭素数が 6 以上の非水系分散媒を併用すると、高い電池性能を示す。負極活物質としてケイ素を用いると高いエネルギー密度を示す。

[0283] 実施例 3

実施例 1 の固体電解質組成物の調製 C - 1 ~ C - 1 5 において、L P S に代えて L i_{0.33} L a_{0.55} T i O₃ (L L T) を用いたこと以外は、実施例 1 の固体電解質組成物の調製と同様にして、固体電解質として L L T を含有する固体電解質組成物をそれぞれ調製した。これらの固体電解質組成物を用いて、実施例 1 及び 2 と同様にして、固体電解質含有シート、全固体二次電池用負極シートを作製し、全固体二次電池をそれぞれ製造して、上記各試験を行った。その結果、L L T を含有する固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池は、いずれも、L P S を含有する固体電解質組成物、これを用いた、固体電解質含有シート及び全固体二次電池と同様に、優れた特性若しくは性能を発揮する。

[0284] 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

べきであると考えらる。

[0285] 本願は、2018年12月21日に日本国で特許出願された特願2018-239432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。

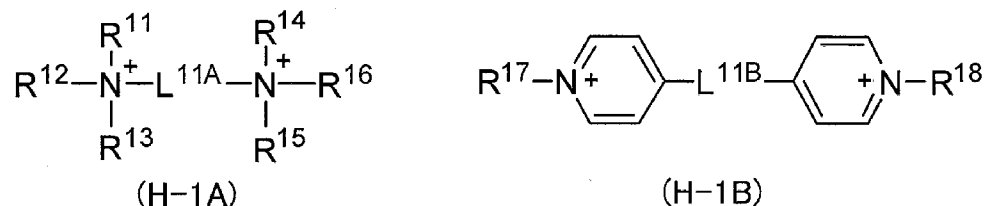
符号の説明

- [0286] 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、バインダーと、非水系分散媒とを含有する固体電解質組成物であって、
- 前記バインダーが、物理架橋性基を側鎖に有するポリマーと、前記物理架橋性基と架橋する物理架橋性官能基を2個以上有する架橋剤とを含む、固体電解質組成物。
- [請求項2] 前記ポリマーと前記架橋剤とが物理架橋を形成している請求項1に記載の固体電解質組成物。
- [請求項3] 前記物理架橋を形成しているポリマーが、下記基群（a）から選択される基のアニオンを少なくとも1個有する請求項2に記載の固体電解質組成物。
- <基群（a）>
- カルボキシ基、スルホ基、リン酸基及びホスホン酸基
- [請求項4] 前記物理架橋を形成しているポリマーが、下記基群（b）から選択される基のカチオンを有する請求項2又は3に記載の固体電解質組成物。
- <基群（b）>
- アミノ基、ピロール環基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、イミダゾリン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、及びピリジン環基
- [請求項5] 前記物理架橋を形成しているポリマーが、下記式（H-1A）又は式（H-1B）で表わされるカチオンとイオン結合してなる物理架橋構造を有する請求項2～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[化1]



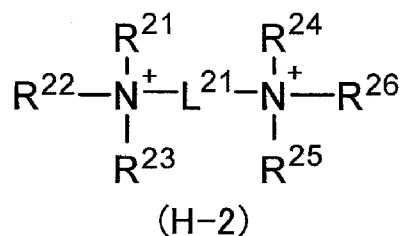
式中、 $\text{L}^{11\text{A}}$ 及び $\text{L}^{11\text{B}}$ は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数6～60のアリーレン基、炭素数2～24のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{NL}})-$ 、カルボニル基、シラン連結基若しくはイミン連結基又はこれらを組み合わせた基を示す。 R^{NL} は水素原子又は置換基を示す。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ は水素原子、炭素数1～12のアルキル基又はアルキルシリル基を示す。

[請求項6] 前記アルキレン基の炭素数が5以上である請求項5に記載の固体電解質組成物。

[請求項7] 前記物理架橋を形成しているポリマーが、下記式(H-2)で表わされるカチオンとイオン結合してなる物理架橋構造を有する請求項2～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[化2]



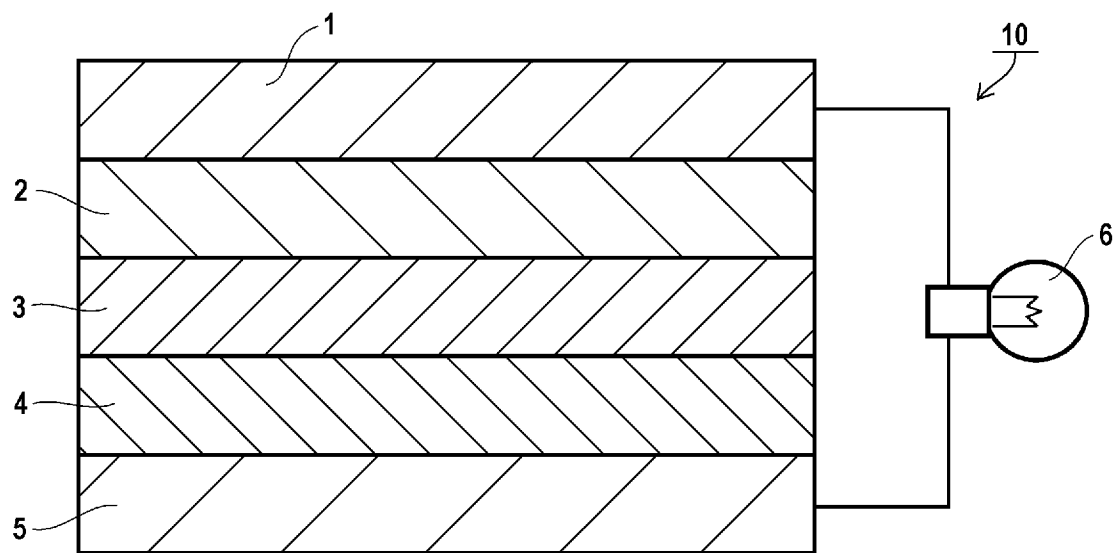
式中、 L^{21} は、炭素数5～12のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数5～12のアルケニレン基、酸素原子、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{NL}})-$ 若しくはイミン連結基又はこれらを組み合わせた基を示す。 R^{NL} は水素原子又は置換基を示す。

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示す。

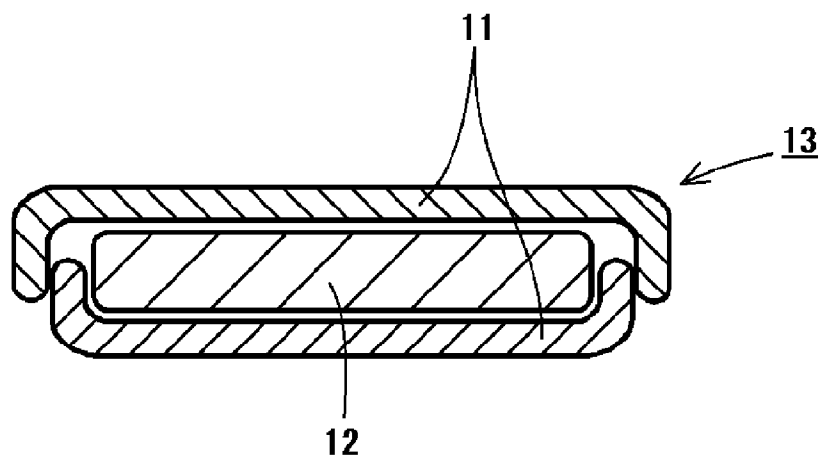
- [請求項8] 前記ポリマーが、上記基群（a）から選択される基を0.15～1 mmol/g含有する請求項3～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項9] 前記ポリマーが、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーである請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項10] 前記バインダーが、平均粒径5 nm～10 μmの粒子である請求項1～9のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項11] 前記バインダーの、固体電解質組成物の固形分中の含有量が0.001～10質量％である請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項12] 導電助剤を含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項13] 前記無機固体電解質が、下記式（I）で表される請求項1～12のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- 式（I）： $L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$
- 式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を示す。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1：b1：c1：d1：e1は1～12：0～5：1：2～12：0～10を満たす。
- [請求項14] 前記非水系分散媒が、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種の有機溶媒を含む請求項1～13のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項15] 前記非水系分散媒が、炭素数6以上の有機溶媒を含む請求項1～14のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項16] 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挿入放出が可能なケイ素原子含有活物質を含有する請求項1～15のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

- [請求項17] 請求項1～16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18] 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1～16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19] 請求項1～16のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を製膜する、固体電解質含有シートの製造方法。
- [請求項20] 請求項19に記載の製造方法を含む全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/00(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i

FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0585; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/38 Z; H01B1/06 A; H01B1/10; C08L101/02; C08K5/00; C08K3/32; C08K3/16; C08K3/24

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)

C08K5/00; C08L101/02; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; H01M10/0585; H01B1/06; H01B1/10; C08K3/16; C08K3/24; C08K3/32

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2016/132872 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 25.08.2016 (2016-08-25)	1-20
A	WO 2016/129427 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 18.08.2016 (2016-08-18)	1-20
A	JP 2015-191865 A (FUJIFILM CORPORATION) 02.11.2015 (2015-11-02)	1-20
A	JP 2018-14317 A (FUJIFILM CORPORATION) 25.01.2018 (2018-01-25)	1-20



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

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

"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
27 February 2020 (27.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048675

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/132872 A1	25 Aug. 2016	US 2017/0346075 A1	
WO 2016/129427 A1	18 Aug. 2016	US 2017/0301950 A1	
JP 2015-191865 A	02 Nov. 2015	US 2017/0237114 A1	
		WO 2015/147281 A1	
JP 2018-14317 A	25 Jan. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/00(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0585; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/38 Z; H01B1/06 A; H01B1/10; C08L101/02; C08K5/00; C08K3/32; C08K3/16; C08K3/24																	
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）） C08K5/00; C08L101/02; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0562; H01M10/0585; H01B1/06; H01B1/10; C08K3/16; C08K3/24; C08K3/32 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/132872 A1（富士フイルム株式会社）25.08.2016（2016-08-25）</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/129427 A1（富士フイルム株式会社）18.08.2016（2016-08-18）</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-191865 A（富士フイルム株式会社）02.11.2015（2015-11-02）</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-14317 A（富士フイルム株式会社）25.01.2018（2018-01-25）</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			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 2016/132872 A1（富士フイルム株式会社）25.08.2016（2016-08-25）	1-20	A	WO 2016/129427 A1（富士フイルム株式会社）18.08.2016（2016-08-18）	1-20	A	JP 2015-191865 A（富士フイルム株式会社）02.11.2015（2015-11-02）	1-20	A	JP 2018-14317 A（富士フイルム株式会社）25.01.2018（2018-01-25）	1-20
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 2016/132872 A1（富士フイルム株式会社）25.08.2016（2016-08-25）	1-20															
A	WO 2016/129427 A1（富士フイルム株式会社）18.08.2016（2016-08-18）	1-20															
A	JP 2015-191865 A（富士フイルム株式会社）02.11.2015（2015-11-02）	1-20															
A	JP 2018-14317 A（富士フイルム株式会社）25.01.2018（2018-01-25）	1-20															
☐ 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。																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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				
* 引用文献のカテゴリー	“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																
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																
“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	“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																
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“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																	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																
27.02.2020	10.03.2020																
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） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																

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/JP2019/048675

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/132872	A1	25.08.2016	US	2017/0346075	A1	
WO	2016/129427	A1	18.08.2016	US	2017/0301950	A1	
JP	2015-191865	A	02.11.2015	US	2017/0237114	A1	
				WO	2015/147281	A1	
JP	2018-14317	A	25.01.2018	(ファミリーなし)			