

(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7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/138216 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050939

(22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)

(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 2018-243609 2018年12月26日(26.12.2018) JP

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

(72) 発明者: 串田 陽(**KUSHIDA, Yo**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士

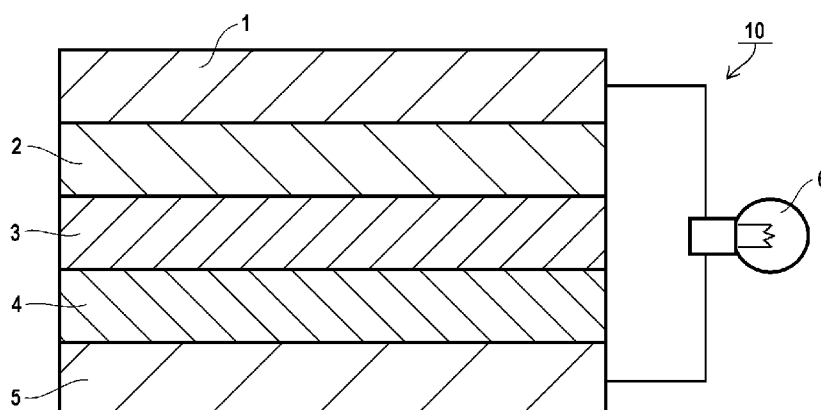
フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕 (**MOCHIZUKI, Hiroaki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三村 智則(**MIMURA, Tomonori**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 安田 浩司(**YASUDA, Koji**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(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).

(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,

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL, ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL, AND MANUFACTURING METHOD FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL OR FOR SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 固体電解質組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a solid electrolyte composition containing (A) an inorganic solid electrolyte having ionic conductivity for a metal belonging to Group 1 or 2 of the periodic table, and (B) a binder. A polymer constituting the (B) binder has, in the main chain thereof, at least one bond among a urethane bond, a urea bond, an amide bond, an imide bond, and an ester bond, and at least one end of the main chain is capped by a group different from a constituent component constituting the main chain, said group being expressed by a specific general formula and having a molecular weight of at least 150. Also provided are a sheet for an all-solid-state secondary cell, an electrode sheet for an all-solid-state secondary cell, and an all-solid-state secondary cell that have a layer comprising said composition.

[続葉有]

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

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: (A) 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する無機固体電解質と、(B) バインダとを含有し、上記(B) バインダを構成するポリマーが、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合を主鎖に有し、かつ、この主鎖の少なくとも1つの末端が、特定の一般式で表される分子量150以上の、上記主鎖を構成する構成成分とは異なる基で封止された、固体電解質組成物、この組成物で構成した層を有する、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池。

明 細 書

発明の名称：

固体電解質組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは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、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート若しくは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（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族若しくは第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（A）と、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合から選ばれる少なくとも1種の結合を主鎖に有するセグメントaと、特定の官能基群から選ばれる少なくとも1種を有する官能基含有炭化水素ポリマーセグメントとを有するバイン

ダ（ポリマー）（B）とを含有する固体電解質組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018／151118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（固体電解質層又は活物質層）は、通常、無機固体電解質、バインダ粒子、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場合、全固体二次電池の製造に用いられる全固体二次電池用シートが曲率の大きな曲げに付されたとき構成層に欠け、割れ、ヒビ又は剥がれが生じる。また、構成層と基材との剥離も生じる。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。

[0006] 本発明は、分散性に優れる固体電解質組成物であって、全固体二次電池用シート構成層中の固体粒子間等の結着性を高め、全固体二次電池用シートにイオン伝導度を高い水準で付与でき、また電池性能に優れた全固体二次電池を実現することが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、上述の固体電解質組成物を用いた全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、これらの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、バインダを構成するポリマーの主鎖に、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合を導入し、かつ、この主鎖の少なくとも1つの末端を、後記一般式（1）で表される分子量150以上の基で封止する

ことにより、上記ポリマーの凝集力を向上させ、上記ポリマーが固体粒子に吸着した状態で固体電解質組成物の分散性を向上できることを見出した。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、全固体二次電池に優れた電池性能を付与できること、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。

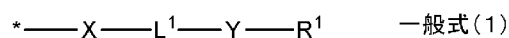
[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>

(A) 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する無機固体電解質と、(B) バインダとを含有し、

上記(B) バインダを構成するポリマーが、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合を主鎖に有し、かつ、この主鎖の少なくとも1つの末端が、下記一般式(1)で表される分子量150以上の、上記主鎖を構成する構成成分とは異なる基で封止された、固体電解質組成物。

[化1]



式中、*はポリマー主鎖の上記末端との結合部を示す。Xは、—O—、—NR^{a1}—又は—S—を示す。Yは、—CR^{a2}₂—、—NR^{a1}—又は—S—を示す。R^{a1}は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、R^{a2}は水素原子又は置換基を示す。L¹は炭化水素基を示す。R¹は水素原子又は置換基を示す。ただし、Yが—CR^{a2}₂—を示す場合、R¹は水素原子を示す。

<2>

上記一般式(1)で表される基のSP値が14MPa^{1/2}以上24MPa^{1/2}未満である、<1>に記載の固体電解質組成物。

<3>

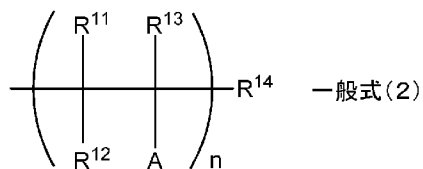
上記一般式(1)で表される基の含有量が、上記ポリマーの主鎖の各構成

成分及び上記一般式（１）で表される基の合計１００モル％中０．１～１０モル％である、＜１＞又は＜２＞に記載の固体電解質組成物。

＜４＞

上記Ｙが－Ｓ－を示し、上記Ｒ^１が下記一般式（２）で表される基を示す、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

[化２]



式中、Ｒ^{１１}～Ｒ^{１３}は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。Ｒ^{１４}は、水素原子又は置換基を示す。Ａは水素原子又は置換基を示す。ｎは１～１０００の整数を示す。

[0009] ＜５＞

上記（Ｂ）バインダの含有量が、上記固体電解質組成物が含有する全固形成分中、０．０１～１０質量％である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜６＞

（Ｃ）活物質を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜７＞

上記（Ｃ）活物質が構成元素にＳｉを含む負極活物質である、＜６＞に記載の固体電解質組成物。

＜８＞

（Ｄ）導電助剤を含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

＜９＞

（Ｅ）分散媒を含む、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の固体電解質組成物。

< 1 0 >

上記（E）分散媒のSP値が $1.4 \sim 2.2 \text{ MPa}^{1/2}$ である、< 9 >に記載の固体電解質組成物。

[0010] < 1 1 >

上記（A）無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、< 1 >～< 1 0 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

< 1 2 >

< 1 >～< 1 1 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で形成した層を有する、全固体二次電池用シート。

< 1 3 >

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、

上記正極活物質層、上記負極活物質層及び上記固体電解質層の少なくとも1層が、< 1 >～< 1 1 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物で形成した層である、全固体二次電池。

< 1 4 >

< 1 >～< 1 1 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を塗布する工程を含む、全固体二次電池用シートの製造方法。

< 1 5 >

< 1 >～< 1 1 >のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を塗布する工程を含む、全固体二次電池の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の固体電解質組成物は分散性に優れる。また、本発明の固体電解質組成物は、構成層中の固体粒子間等の結着性とイオン伝導度に優れた全固体二次電池用シート、及び電池性能に優れた全固体二次電池を実現することができる。また、本発明の全固体二次電池用シートは、構成層中の固体粒子間等の結着性及びイオン伝導度に優れる。また、本発明の全固体二次電池は電池性能に優れる。また、本発明の全固体二次電池用シートの製造方法及び全

固体二次電池の製造方法は、上記全固体二次電池用シート及び全固体二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [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イオン伝導度測定用試験体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

[0013] 本明細書において、「～」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／又はメタアクリルを意味する。また、単に「アクリロイル」又は「(メタ)アクリロイル」と記載するときは、アクリロイル及び／又はメタアクリロイルを意味する。

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他、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。

[0014] 本発明の説明において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

[0015] 本発明の説明において、特定の符号で示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるい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。

[0016] 本明細書において、質量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、特段の断りがない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography）を用いて測定される。

eat ion Chromatography : GPC) によってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。このとき、GPC装置「HLC-8220」(商品名、東ソー社製)を用い、カラムとしてG3000HXL+G2000HXL(いずれも商品名、東ソー社製)を用い、測定温度23℃で流量1 mL/minで、示差屈折計(RI検出器)により検出することとする。溶離液としては、THF(テトラヒドロフラン)、クロロホルム、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、及び、m-クレゾール/クロロホルム混合液(湘南和光純薬社製)から選定することができる。測定試料が溶解する場合、THFを用いることとする。

[0017] [固体電解質組成物]

本発明の固体電解質組成物は、(A)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伝導性を有する無機固体電解質(以下、「(A)無機固体電解質」とも記載する。)と、(B)バインダとを含有する。

推定を含むが、本発明の固体電解質組成物を(E)分散媒を含む形態とした場合(好ましくは、スラリーである場合)には、(B)バインダを構成するポリマー主鎖中の極性の大きい結合(ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合)を有することにより、固体電解質組成物中で、上記結合間の水素結合により上記ポリマーの凝集力が高まるものと考えられる。本発明では、上記ポリマー主鎖の少なくとも1つの末端を、後記一般式(1)で表される分子量150以上の基(末端封止基)で封止したものとすることにより、(B)バインダの凝集を抑制して、スラリーの分散性を向上させることができると考えられる。本発明の固体電解質組成物が、(A)無機固体電解質以外に(C)活物質、(D)導電助剤等を含む場合も同様に、分散安定性を高めることができると考えられる。

このような本発明の固体電解質組成物から構成層を形成することで、本発明の全固体二次電池用シート及び本発明の全固体二次電池は、その構成層中で、(B)バインダを構成するポリマーが密着した固体粒子の結着性及び均

一性が高められていることにより、上記シートのイオン伝導度、上記構成層中の固体粒子等の結着性及び全固体二次電池の電池性能の向上を図ることができると考えられる。

以下に、好ましい実施形態について説明する。

[0018] < (A) 無機固体電解質 >

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1族若しくは第2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限定されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0019] 本発明において、無機固体電解質は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有する。本発明の全固体二次電池が全固体リチウムイオン二次電池である場合、無機固体電解質はリチウムイオンのイオン伝導度を有することが好ましい。

上記無機固体電解質は、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る。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができるため、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0020] ((i) 硫化物系無機固体電解質)

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子 (S) を含有し、かつ、周期律表第 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ものが好ましい。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。

硫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ず、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

硫化物系無機固体電解質として、例えば、下記式 (I) で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。

[0021] $\text{L}_{a1}\text{M}_{b1}\text{P}_{c1}\text{S}_{d1}\text{A}_{e1}$ 式 (I)

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。

[0022] 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量を調整することにより制御できる。

[0023] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、P 及び S を含有する Li-P-S 系ガラス、又は Li、P 及び S を含有する Li-P-S 系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム (Li_2S)、硫化リン (例えば五硫化二磷 (P_2S_5))、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl) 及び上記 Mであらわされる元素の硫化物 (例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2) の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0024] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特に制限されず、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0025] 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。

[0026] ((i i) 酸化物系無機固体電解質)

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第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ず、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0027] 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 $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al, Ga})_{y_d}(\text{Ti, Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$)、 Li_3BO_3 — Li_2SO_4 、 Li_2O — B_2O_3 — P_2O_5 、 Li_2O — SiO_2 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w

は $w < 1$)、L I S I C O N (L i t h i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、N A S I C O N (N a t r i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+xh+yh}(\text{Al}, \text{Ga})_{xh}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-xh}\text{Si}_{yh}\text{P}_{3-yh}\text{O}_{12}$ (ただし、 $0 \leq xh \leq 1$ 、 $0 \leq yh \leq 1$)、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 等から選ばれる少なくとも 1 種) 等が挙げられる。

更に、 LiA^1ON (A^1 は、Si、B、Ge、Al、C、Ga 等から選ばれる少なくとも 1 種) 等も好ましく用いることができる。

[0028] ((i i i) ハロゲン化物系無機固体電解質)

ハロゲン化物系無機固体電解質は、ハロゲン原子を含有し、かつ、周期律表第 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、特に制限されず、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。

[0029] ((i v) 水素化物系無機固体電解質)

水素化物系無機固体電解質は、水素原子を含有し、かつ、周期律表第 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、特に制限されず、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。

[0030] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。粒子状の無機固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されず、 $0.01\ \mu\text{m}$ 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。なお、無機固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて $20\ \text{mL}$ サンプル瓶中で 1 質量%の分散液を希釈調整する。希釈後の分散試料は、 $1\ \text{kHz}$ 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（HORIBA社製）を用いて、温度 $25\ ^\circ\text{C}$ で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを 50 回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

[0031] 上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ着用いてもよい。

[0032] 無機固体電解質の固体電解質組成物中の固形成分における含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と、低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分 100 質量%において、 5 質量%以上であることが好ましく、 10 質量%以上であることがより好ましく、 20 質量%以上であることが更に好ましく、 30 質量%以上であることが更に好ましい。上限としては、同様の観点から、 99.9 質量%以下であることが好ましく、 99.5 質量%以下であることがより好ましく、 99 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含有量は、活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

本明細書において、固形成分（固形分）とは、窒素雰囲気下 $170\ ^\circ\text{C}$ で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分をいう。

典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0033] < (B) バインダ >

本発明の固体電解質組成物が含有する (B) バインダは、下記のポリマーからなるバインダを含んでいる。

このポリマーは、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合を含む主鎖を有している。また、このポリマーは、主鎖の少なくとも1つの末端に、分子量150以上の後記一般式(1)で表される基(以下、「末端封止基」ともいう。)を有している。

[0034] 本発明において、ポリマーの主鎖とは、ポリマーを構成する、それ以外のすべての分子鎖が、主鎖に対して枝分れ鎖若しくはペンダントとみなしうる線状分子鎖をいう。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末端封止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。

[0035] (ポリマーの主鎖)

ポリマーの主鎖は、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つの結合を有している。主鎖が含むこれら結合は、水素結合を形成することにより、上述のように全固体二次電池用シート又は全固体二次電池の構成層中の固体粒子等の結着性向上に寄与する。したがって、これらの結合が形成する水素結合は、上記結合同士であってもよく、上記結合と主鎖が有するそれ以外の部分構造であってもよい。上記結合は、互いに水素結合を形成可能な点で、水素結合を形成する水素原子を有していること(各結合の窒素原子が無置換であること)が好ましい。

[0036] 上記結合は、ポリマーの主鎖中に含まれる限り特に制限されるものでなく、構成単位(繰返し単位)中に含まれる態様及び／又は異なる構成単位同士を繋ぐ結合として含まれる態様のいずれでもよい。また、主鎖に含まれる上記結合は、1種に限定されず、2種以上であってもよい。この場合、主鎖

の結合様式は、特に制限されず、2種以上の結合をランダムに有していてもよく、特定の結合を有するセグメントと他の結合を有するセグメントで構成された主鎖でもよい。

[0037] 上記結合を有する主鎖としては、特に制限されず、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つのセグメントを有する主鎖が好ましく、ポリアミド、ポリウレア又はポリウレタンからなる鎖を主鎖に有することが好ましく、ポリアミド、ポリウレア又はポリウレタンからなる主鎖がより好ましい。また、ポリウレタンからなる鎖を主鎖に有することが好ましく、ポリウレタンからなる主鎖がさらに好ましい。具体的には、上記結合を有する主鎖は、下記式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される構成成分(モノマー由来の構成成分)、並びに式(1-5)及び(1-6)のいずれかで表される化合物(モノマー)由来の構成成分の2種以上(好ましくは2～8種、より好ましくは2～4種、さらに好ましくは3又は4種)組み合わせてなる主鎖が好ましい。各構成成分の組み合わせは、上記結合に応じて適宜に選択される。

[0038] ウレタン結合により、式(1-1)で表される構成成分と式(1-3)で表される構成成分とが結合する。

ウレア結合により、式(1-1)で表される構成成分と式(1-4)で表される構成成分とが結合する。

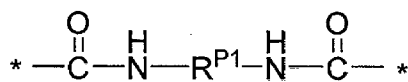
アミド結合により、式(1-2)で表される構成成分と式(1-4)で表される構成成分とが結合する。

イミド結合により、式(1-5)で表される化合物由来の構成成分と式(1-6)で表される化合物由来の構成成分とが結合する。

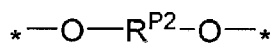
エステル結合により、式(1-2)で表される構成成分と式(1-3)で表される構成成分とが結合する。

[0039]

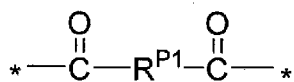
[化3]



式(I-1)



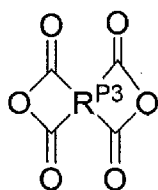
式(I-3)



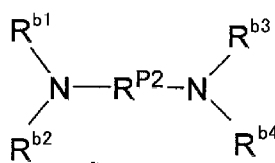
式(I-2)



式(I-4)



式(I-5)



式(I-6)

[0040] 式中、 R^{P1} 及び R^{P2} は、それぞれ分子量又は質量平均分子量が20以上200、000以下の分子鎖を示す。

R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる上記分子鎖は、特に制限されず、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い。

[0041] 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。炭化水素鎖の末端に有し得る末端封止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。

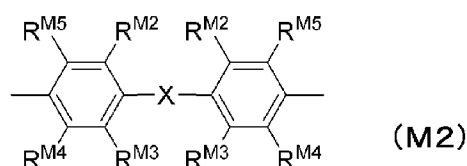
[0042] このような炭化水素鎖としては、上記分子量を満たすものであればよく、低分子量の炭化水素基からなる鎖と、炭化水素ポリマーからなる炭化水素鎖（炭化水素ポリマー鎖ともいう。）との両炭化水素鎖を包含する。

低分子量の炭化水素鎖は、通常の（比重合性の）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く、炭素数2～6のアルキレン基が更に好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基が特に好ましい。

[0043] 脂肪族の炭化水素基としては、特に制限されず、下記式（M2）で表される芳香族の炭化水素基の水素還元体、公知の脂肪族ジイソソアネート化合物が有する部分構造（例えばイソホロンからなる基）等が挙げられる。

芳香族の炭化水素基は、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。

[0044] [化4]



[0045] 式（M2）中、Xは、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{O}-$ を示し、結着性の観点で、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。ここで例示した上記アルキレン基はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

R^{M2}～R^{M5}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。R^{M2}～R^{M5}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、 $-\text{OR}^{\text{M6}}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M6}})_2$ 、 $-\text{SR}^{\text{M6}}$ （R^{M6}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。 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M6}})$

)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。

[0046] 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。

[0047] 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}～R^{P3}に結合する基を形成する。このような末端反応性基としては、イソシネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及び酸無水物等が挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。

末端反応性基を有する炭化水素ポリマーとしては、例えば、いずれも商品

名で、N I S S O - P B 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）、P o l y V E S T - H T シリーズ（エボニック社製）、p o l y - b d シリーズ（出光興産社製）、p o l y - i p シリーズ（出光興産社製）、E P O L（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。

[0048] 上記炭化水素鎖の中でも、 R^{P1} は、低分子量の炭化水素鎖であることが好ましく、芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖がより好ましい。 R^{P2} は、低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖又は脂肪族の炭化水素基が好ましく、低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖及び脂肪族の炭化水素基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化合物由来の構成成分は、 R^{P2} が脂肪族の炭化水素基である構成成分と、 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種を含むことが好ましい。

[0049] ポリアルキレンオキシド鎖（ポリアルキレンオキシ鎖）中の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種のアルキレンオキシドからなる鎖でもよく、2種以上のアルキ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。

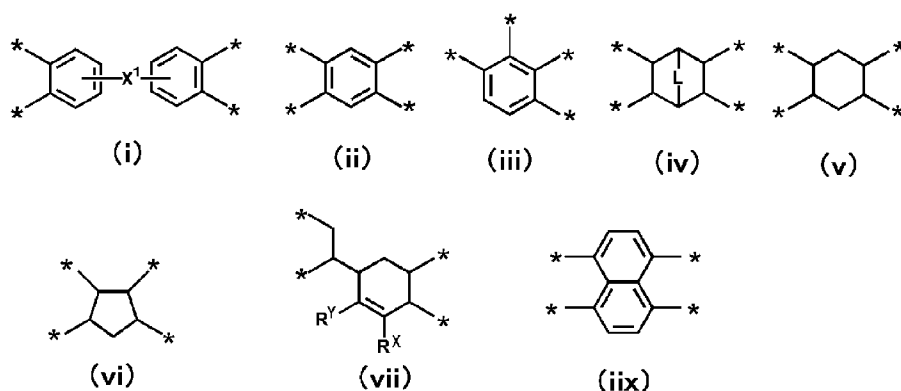
[0050] 分子鎖が含むアルキル基中に、エーテル基（-O-）、チオエーテル基（-S-）、カルボニル基（>C=O）、イミノ基（>NR^N：R^Nは水素原子、炭素数1～6のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基）を有し

ていてもよい。

上記分子鎖の分子量又は質量平均分子量は、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。分子鎖の分子量又は質量平均分子量は、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。

[0051] 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。

[0052] [化5]



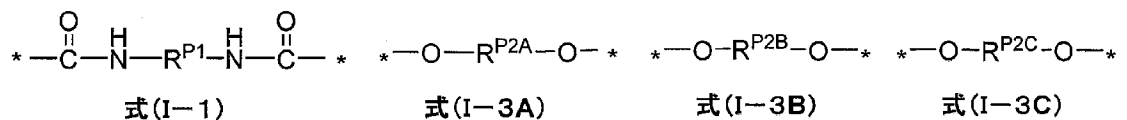
[0053] 式(i)～(ix)中、 X^1 は単結合又は2価の連結基を示す。2価の連結基としては、炭素数1～6のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン)が好ましい。プロピレンとしては、1,3-ヘキサフルオロ-2,2-プロパンジイルが好ましい。Lは $-CH_2=CH_2-$ 又は $-CH_2-$ を示す。 R^X 及び R^Y はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。各式において、*は式(1-5)中のカルボニル基との結合部位を示す。 R^X 及び R^Y として採りうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基Tが挙げられ、アルキル基(炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい)又はアリール基(炭素数は6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が更に好ましい)が好ましく挙げられる。

[0054] 式(1-6)において、 $R^{b1} \sim R^{b4}$ は水素原子又は置換基を示し、水素原子を示すことが好ましい。この置換基として後述の置換基Tが挙げられ、ア

ルキル基が好ましい。

[0055] バインダを構成するポリマーは、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} が脂肪族の炭化水素基（好ましくはエーテル基若しくはカルボニル基又はその両方、より好ましくはカルボキシ基を有する基）である構成成分と、 R^{P2} が分子鎖として上記ポリアルキレンオキシド鎖である構成成分とを有していることが好ましく、更に 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の少なくとも３種を有していることがより好ましい。このバインダを構成するポリマーとしては、下記式（１－１）で表される構成成分、式（１－３Ａ）で表される構成成分及び式（１－３Ｂ）で表される構成成分を有することが好ましく、これらの構成成分に加えて更に式（１－３Ｃ）で表される構成成分を有することがより好ましい。

[0056] [化6]



[0057] 式（１－１）において、 R^{P1} は上述の通りである。式（１－３Ａ）において、 R^{P2A} は脂肪族の炭化水素基を示し、好ましくはエーテル基若しくはカルボニル基又はその両方、より好ましくはカルボキシ基を有している。例えば２，２－ビス（ヒドロキシメチル）酪酸等のビス（ヒドロキシメチル）酢酸化合物が挙げられる。式（１－３Ｂ）において、 R^{P2B} はポリアルキレンオキシド鎖を示す。式（１－３Ｃ）において、 R^{P2C} は、炭化水素ポリマー鎖を示す。 R^{P2A} としてとりうる脂肪族の炭化水素基、 R^{P2B} としてとりうるポリアルキレンオキシド鎖及び R^{P2C} としてとりうる炭化水素ポリマー鎖は、それぞれ、上記式（１－３）における R^{P2} としてとりうる脂肪族の炭化水素基、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。

なお、バインダを構成するポリマー中における上記各式で表される構成成

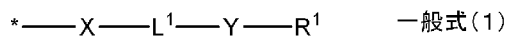
分の含有量は後述する。

[0058] バインダを構成するポリマーは、後述する末端封止基の他にも、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を導く原料化合物と逐次重合可能なものであれば特に制限されない。

[0059] (末端封止基)

(B) バインダを構成するポリマーは、このポリマーが有する上記主鎖の少なくとも1つの末端が、下記一般式(1)で表される分子量150以上の基(末端封止基)で封止されている。この基が重合体を含んでいる場合、上記分子量は数平均分子量を示す。

[0060] [化7]



[0061] 式中、*はポリマー主鎖に対する上記末端封止基の結合部を示す。Xは、 $-O-$ 、 $-NR^{a1}-$ 又は $-S-$ を示す。Yは、 $-CR^{a2}_2-$ 、 $-NR^{a1}-$ 又は $-S-$ を示す。R^{a1}は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、R^{a2}は水素原子又は置換基を示す。L¹は炭化水素基を示す。R¹は水素原子又は置換基を示す。ただし、Yが $-CR^{a2}_2-$ を示す場合、R¹は水素原子を示す。

Xは $-O-$ が好ましく、Yは $-NR^{a1}-$ 又は $-S-$ が好ましく、 $-S-$ がより好ましい。

[0062] R^{a1}は、水素原子が好ましい。

R^{a1}で示されるアルキル基及びアリール基として、後述の置換基Tとして記載されたアルキル基及びアリール基が挙げられる。

[0063] R^{a2}は、水素原子が好ましい。

R^{a2}で示される置換基として、後述の置換基Tが挙げられる。

[0064] また、後述の例示化合物に付記したように、X、L¹、Y及びR¹は、この順で主鎖の構成成分に結合する基の、構成成分側から当てはめる。

[0065] 上記末端封止基は、(B) バインダを構成するポリマー主鎖を構成する構

成分とは異なる。本発明の説明において、末端封止基（一般式（１）で表される基）が「主鎖を構成する構成成分とは異なる」とは、構成成分と化学構造が異なることを意味し、末端封止基の一部が異なる態様と、全部が異なる態様との両態様を含む。換言すると、末端封止基がポリマーの主鎖を構成する繰返単位（構成成分）となることはない。

（Ｂ）バインダを構成するポリマーが上記末端封止基を有することは、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ により確認できる。

[0066] 上記末端封止基の分子量の上限は、主鎖の数平均分子量よりも小さければよく、２００００以下であることが好ましく、１００００以下であることがより好ましく、５０００以下であることがさらに好ましい。

上記分子量は、例えば、アルカリ加水分解－GC/MS法及び上記末端封止基を導く原料化合物の分子量から求めることができる。

[0067] L^1 で示される２価の炭化水素基（脂肪族及び芳香族を含む。）は、２価の鎖式炭化水素基及び２価の環式炭化水素基のいずれでもよく、２価の鎖式炭化水素基（好ましくは炭素数１～１００、より好ましくは炭素数２～５０、さらに好ましくは４～１２）が好ましい。

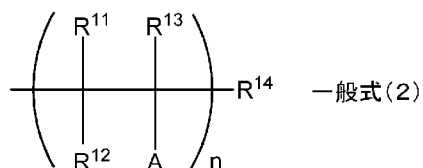
[0068] ２価の鎖式炭化水素基は、２価の飽和鎖式炭化水素基及び２価の不飽和鎖式炭化水素基のいずれでもよく、２価の飽和鎖式炭化水素基（アルキレン基）が好ましい。

[0069] アルキレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、炭素数は１～１００が好ましく、２～５０がより好ましく、４～１２がさらに好ましい。アルキレン基の具体例は、メチレン、エチレン、メチルエチレン、イソプロピレン、ブチレン、ヘキシレン及びシクロヘキシレンが挙げられる。

[0070] R^1 で示される置換基としては、下記一般式（２）又は（４）で表される基が好ましく、一般式（２）で表される基がより好ましい。なお、 R^1 で示される置換基が一般式（２）で表される基である場合、 Y は－S－を示す。

[0071]

[化8]



式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 R^{14} は、水素原子又は置換基を示す。 A は水素原子又は置換基を示す。 n は1～1000の整数を示す。

[0072] $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子を示すことが好ましい。

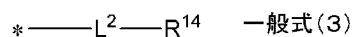
$R^{11} \sim R^{13}$ で示されるアルキル基又はアリール基は、後述の置換基Tとして記載されたアルキル基又はアリール基が好ましい。

[0073] R^{14} は重合停止条件により定まる。

R^{14} で示される置換基は、分子量10～200の置換基が好ましく、分子量15～100の置換基がより好ましく、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基及びカルボキシ基が挙げられる。

[0074] A で示される置換基として、下記一般式(3)で表される基が好ましい。

[0075] [化9]



[0076] 式中、 $*$ は、一般式(2)中の結合部を示す。 L^2 は、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{a3}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{a3}-$ を示す。

R^{14} は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を示す。

[0077] R^{a3} は、上記 R^{a1} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^2 は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{a3}-$ を示すことが好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を示すことがより好ましい。

なお、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ は、酸素原子で R^{14} に結合することが好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{a3}-$ は、窒素原子で R^{14} に結合することが好ましい。

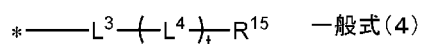
[0078] アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、6～24がより好ましく、8～24が特に好ましく、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルキル

基の具体例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、シクロヘキシル及びドデシルが挙げられる。

[0079] アルケニル基の炭素数は2～12が好ましく、2～6がより好ましく、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルケニル基の具体例として、エテニル、プロペニル、ブテニル、2-メチル-1-プロペニル及びシクロヘキセニル等が挙げられる。

[0080] アリール基の炭素数は6～22が好ましく、6～14がより好ましい。アリール基の具体例として、ベンジル及びナフチルが挙げられる。

[0081] [化10]



[0082] 式中、*t*は0又は2～200の整数を示す。

L^3 はアルキレン基、 $-C(=O)-O-$ 若しくは $-O-$ 又はこれら2つの組合わせを示す。 L^4 はアルキレン基又は「アルキレン基- $O-$ 」を示す。 R^{15} は置換基を示す。

[0083] *t*は0又は2～100の整数が好ましく、0又は2～50の整数がより好ましい。

ただし、一般式(4)で表される基が1つの置換基（例えばアルキル基）と解釈できる場合、*t*は0とする。

[0084] L^3 はアルキレン基又は「アルキレン基- $C(=O)-O-$ 」が好ましい。なお、「アルキレン基- $C(=O)-O-$ 」は、酸素原子で L^4 に結合することが好ましい。

アルキレン基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、炭素数は1～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～6がさらに好ましい。アルキレン基の具体例は、メチレン、エチレン、メチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、ブチレン、ヘキシレン及びシクロヘキシレンが挙げられる。

[0085] L^4 で示されるアルキレン基は、 L^3 で示されるアルキレン基と同義であり、好ましい範囲も同じである。また、 L^4 で示されるアルキレン基- $O-$ のアルキレン基は、 L^3 で示されるアルキレン基と同義であり、好ましい範囲も同

じである。アルキレン基－O－は、酸素原子で R^{15} に結合することが好ましい。

[0086] R^{15} はアルキル基又はアリール基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10が特に好ましく、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、シクロヘキシル及びドデシルが挙げられる。

*t*が0である場合、 L^3 がアルキレン基、 R^{15} がアルキル基を採るとき、 L^3 のアルキレン基の炭素数が最大となるように解釈する。例えば、実施例で合成した末端封止基を導入するための原料化合物A-5では、 L^3 が炭素数7のアルキレン基で、 R^{15} がメチルと解釈する。

[0087] アリール基の炭素数は6～30が好ましく、6～20がより好ましい。アリール基の具体例として、ベンジル及びナフチルが挙げられる。このアリール基は、アルキル基を1個有することが好ましく、このアルキル基の炭素数は、6～22が好ましく、6～14がより好ましく、鎖状、分岐及び環状のいずれでもよい。

[0088] 一般式(1)中のXとYの好ましい組合わせを下記表Aに記載する。

[0089] [表A]

表A			
X	L^1	Y	R^1
-O-	炭化水素基	-S-	一般式(2)で表される基
-O-	炭化水素基	-NR ^{a1} -	一般式(4)で表される基
-O-	炭化水素基	-CR ^{a2} ₂ -	水素原子
-NR ^{a1} -	炭化水素基	-CR ^{a2} ₂ -	水素原子

[0090] 上述の末端封止基のSP値は特に制限されず、14MPa^{1/2}以上24MPa^{1/2}未満が好ましく、15MPa^{1/2}以上22MPa^{1/2}以下がより好ましく、16MPa^{1/2}以上21MPa^{1/2}以下がさらに好ましい。

SP値は有機溶剤に分散する特性を示す指標となる。ここで、末端封止基を特定の分子量以上とし、好ましくは上記SP値以上とすることで、無機固

体電解質との結着性を向上させ、かつ、これにより有機溶剤との親和性を高め、安定に分散させることができ好ましい。SP値は以下のようにして算出することができる。

- [0091] 末端封止基が重合体を含む場合、上記SP値 (SP_p) は、重合体を構成する各繰り返し単位のSP値を、それぞれ、 SP_1 、 $SP_2 \cdots$ とした場合、下記式で算出される値とする。

$$SP_p^2 = SP_1^2 + SP_2^2 + \cdots$$

ここで、繰り返し単位のSP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求めた値 (H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118) とする。

- [0092] 末端封止基が重合体を含まない場合、上記繰り返し単位のSP値と同様にして算出することができる。

- [0093] バインダを構成するポリマー（各構成成分）は、置換基を有していてもよい。置換基としては、下記置換基Tから選択される基が挙げられる。以下に置換基Tを挙げるが、これらに限定されない。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基で、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基（ヘテロアリー

ル基)及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、ヘテロ環オキシ基(上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、ドデ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($-NH_2$)、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。

[0094] 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。

[0095] (B) バインダを構成するポリマーが、主鎖に有する、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合の合計含有量は、2.0～4.5 mmol/gであることが好ましく、3.0～4.0 mmol/gであることがより好ましい。

[0096] バインダを構成するポリマーの構成成分及び末端封止基の含有量の合計中の、式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される構成成分、式(1-5)及び(1-6)のいずれかで表される化合物由来の構成成分及び末端封止基の(合計)含有率は、特に限定されず、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く、80～100質量%であることが更に好ましい。この含有率の上限値は、上記100質量%にかかわらず、例えば、90質量%以下とすることもできる。

バインダを構成するポリマー中の、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、特に限定されず、50質量%以下であることが好ましい。

[0097] バインダを構成するポリマーの構成成分及び末端封止基の含有量の合計中の、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、10～50モル%であることが好ましく、20～50モル%であることがより好ましく、30～50モル%であることが更に好ましい。

バインダを構成するポリマーの構成成分及び末端封止基の含有量の合計中の、式(1-3)、式(1-4)又は式(1-6)で表される化合物由来の構成成分の含有量は、特に制限されず、10～50モル%であることが好ましく、20～50モル%であることがより好ましく、30～50モル%であることが更に好ましい。

バインダを構成するポリマーの構成成分及び末端封止基の含有量の合計中

の、末端封止基の含有量は、特に制限されず、0.1～10モル%であることが好ましく、0.2～5モル%であることがより好ましく、0.4～5モル%であることが更に好ましく、0.7～3モル%であることが更に好ましい。末端封止基の含有量（モル%）とは、ポリマーを構成する各構成成分及び末端封止基の含有量の合計を100モル中の末端封止基のモルの割合である。

なお、バイндаを構成する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。

[0098] 式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が脂肪族の炭化水素基である構成成分の、バイндаを構成するポリマー中の含有量は、特に制限されず、例えば、0～50モル%であることが好ましく、1～30モル%であることがより好ましく、2～20モル%であることが更に好ましく、4～10モル%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アルキレンオキシド鎖である構成成分の、バイндаを構成するポリマー中の含有量は、特に制限されず、例えば、0～50モル%であることが好ましく、10～45モル%であることがより好ましく、20～43モル%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炭化水素ポリマー鎖である構成成分の、バイндаを構成するポリマー中の含有量は、特に制限されず、例えば、0～50モル%であることが好ましく、1～45モル%であることがより好ましく、3～40モル%であることが更に好ましく、3～30モル%であることが更に好ましく、3～20モル%であることが更に好ましく、3～10モル%であることが更に好ましい。

[0099] 上記ポリマーは、主鎖が有する結合の種類に応じて公知の方法により原料化合物を選択し、この原料化合物と、上記末端封止基を導く原料化合物を重付加又は縮重合等して、合成することができる。合成方法としては、例えば

、国際公開第2018/151118号を参照できる。上記末端封止基がポリマーに導入されていることは、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ により確認することができる。

[0100] 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)は、特に制限されず、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が挙げられる。また、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号に記載の化合物及びその具体例が挙げられる。

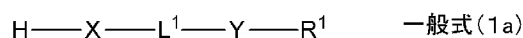
上記式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分を導く原料化合物(ジオール化合物又はジアミン化合物)は、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第2018/020827号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられ、更にジヒドロキシオキサミドも挙げられる。

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。

[0101] 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。

[0102] 上述の末端封止基を導く原料化合物は、下記一般式(1a)で表される化合物が好ましい。

[0103] [化11]



[0104] 式中、X、 L^1 、Y及び R^1 は、一般式(1)のものと同一であり、好ましい範囲も同一である。上記一般式(1a)で表される化合物は、常法により合成することができる。

[0105] (ポリマーの物性等)

上述のポリマー（ポリマーからなるバインダ）は、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、分散媒に対して不溶（の粒子）であることが好ましい。

本発明において、分散媒に対して不溶であるとは、ポリマーを30℃の分散媒（使用量はポリマーの質量に対して10倍）に添加し、24時間静置しても、分散媒への溶解量が3質量%以下であることを意味し、2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。この溶解量は、分散媒に添加したポリマー質量に対する、24時間経過後に分散媒から固液分離して得られるポリマー質量の割合とする。

[0106] 上記ポリマー（バインダ）は、固体電解質組成物中において、例えば分散媒に溶解して存在していてもよく、分散媒に溶解せず固体状で存在（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を粒子状バインダという。）。本発明において、ポリマー（バインダ）は、固体電解質組成物中、更には固体電解質層又は活物質層（塗布乾燥層）において粒子状バインダであることが、電池抵抗及びサイクル特性の点で、好ましい。

[0107] バインダが粒子状バインダである場合、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。

粒子状バインダの平均粒径は、特に制限されないが、1000nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることが更に好ましい。下限値は1nm以上であり、5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることが更に好ましい。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。

[0108] — 質量平均分子量 —

上記ポリマーの質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、15000以上が好ましく、30000以上がより好ましく、50000以上が更に好ましい。上限としては、400000以下が実質的であるが、20000

0以下が好ましく、100000以下がより好ましい。

[0109] このポリマーは、非架橋ポリマーであっても架橋ポリマーであってもよい。また、加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行した場合には、上記分子量より大きな分子量となってもよい。好ましくは、全固体二次電池の使用開始時にポリマーが上記範囲の質量平均分子量であることである。

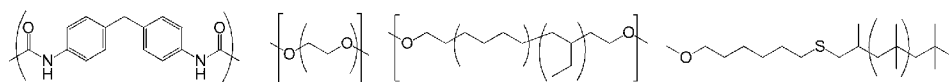
[0110] — 水分濃度 —

上記ポリマーの水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましい。また、このポリマーは、晶析させて乾燥させてもよく、ポリマー分散液をそのまま用いてもよい。

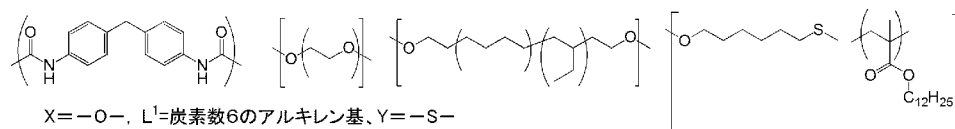
[0111] 以下、本発明に用いられる（B）バイндаを構成するポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記例示化合物は、末端封止基が主鎖の末端に存在する形態、又は、末端封止基が主鎖の両末端に存在する形態を示す。また、各構成成分及び末端封止基の含有量の合計は100モル％である。

[0112]

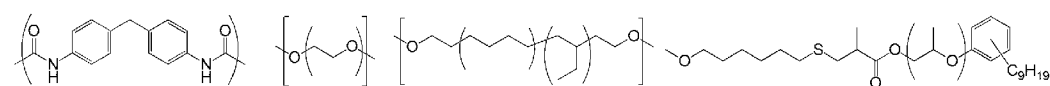
[化12]



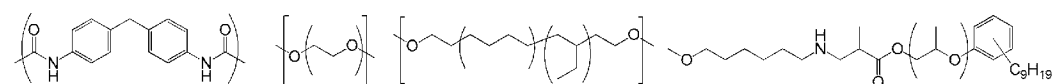
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



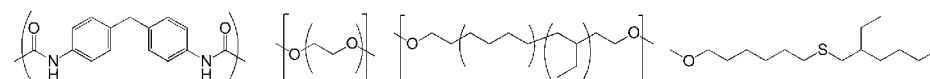
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



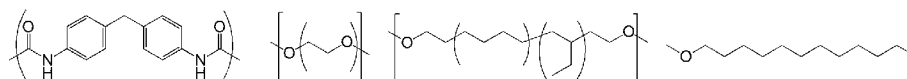
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—NH—

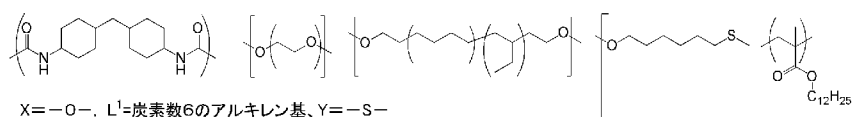


X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—

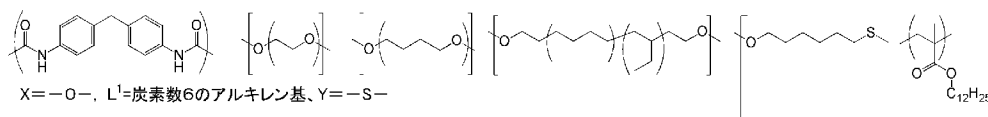


X=—O—, L¹=炭素数11のアルキレン基、Y=—CH₂—(末端で、水素原子と結合してメチル基を構成)

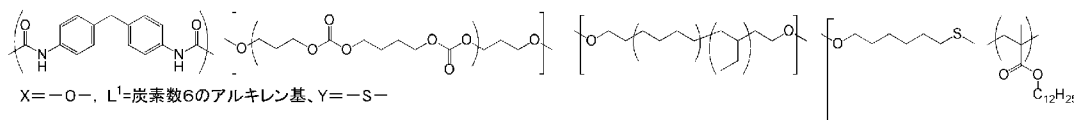
[0113] [化13]



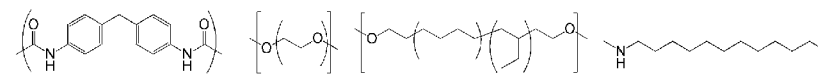
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



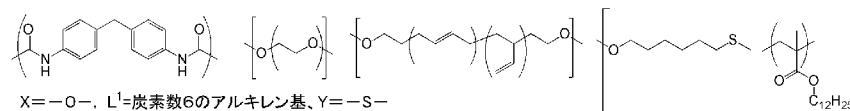
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



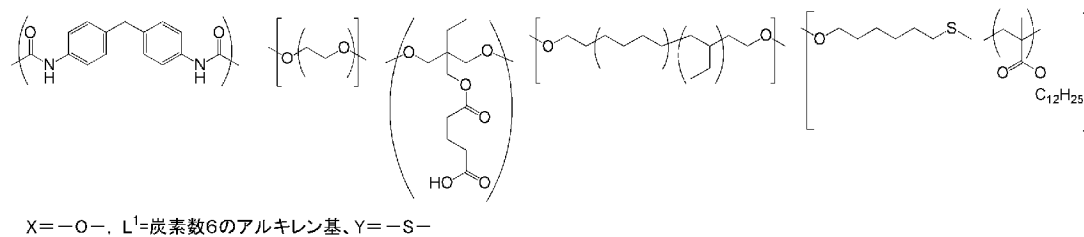
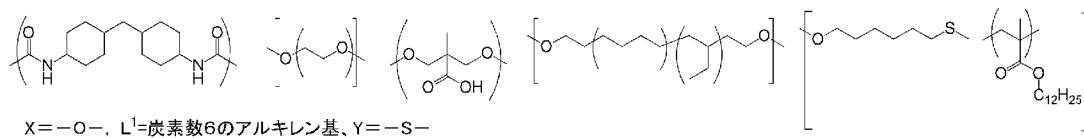
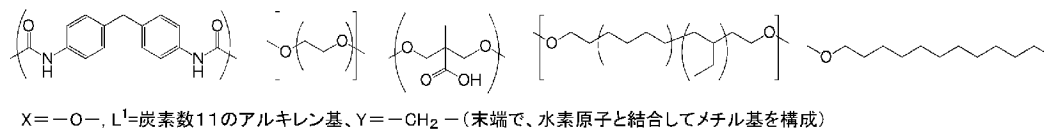
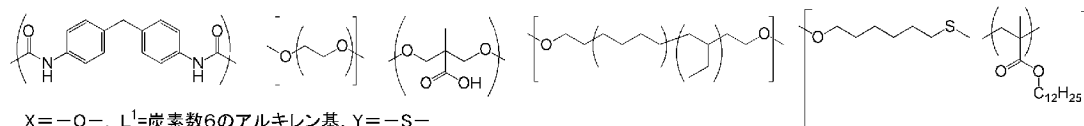
X=—NH—, L¹=炭素数11のアルキレン基、Y=—CH₂—(末端で、水素原子と結合してメチル基を構成)



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—

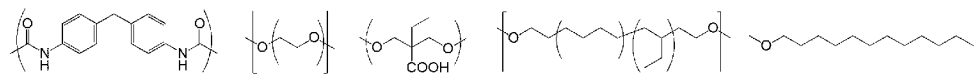
[0114]

[化14]

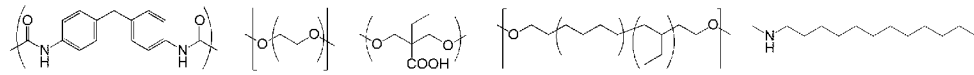


[0115]

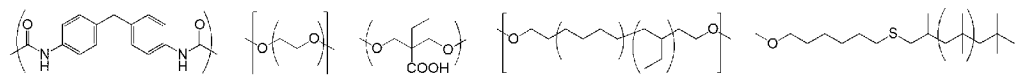
[化15]



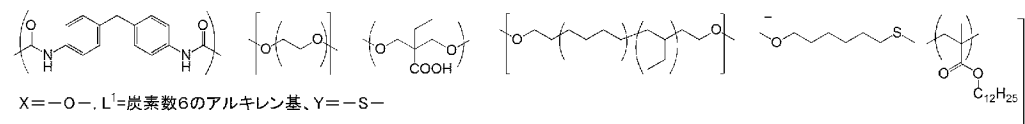
X=—O—, L¹=炭素数11のアルキレン基、Y=—CH₂—(末端で、水素原子と結合してメチル基を構成)



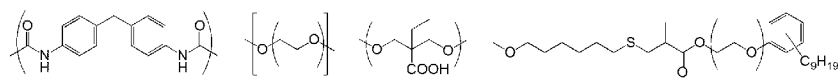
X=—NH—, L¹=炭素数11のアルキレン基、Y=—CH₂—(末端で、水素原子と結合してメチル基を構成)



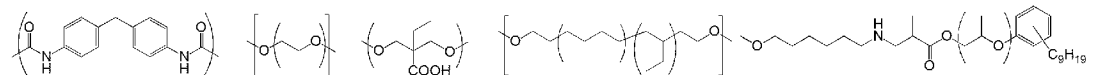
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



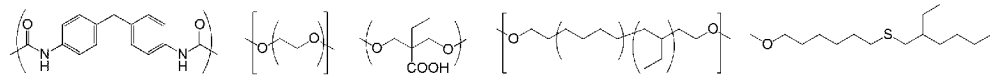
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



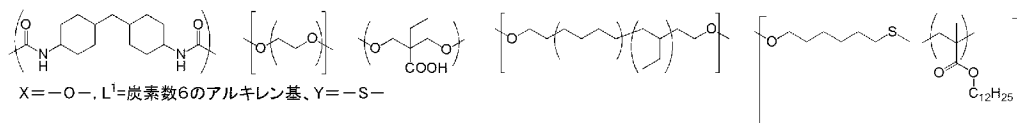
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



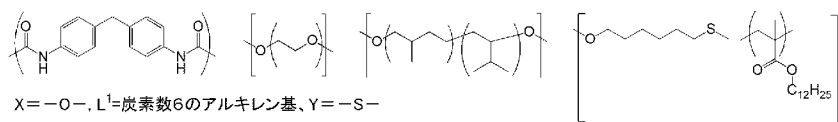
X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—NH—



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—



X=—O—, L¹=炭素数6のアルキレン基、Y=—S—

[0116] (B) バインダの、固体電解質組成物中の含有量は、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、イオン伝導性の両立の点で、固形成分100質量%において、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、3.5質量%以上が更に好ましい。上限としては、電池容量の観点から、20質量%以下が好ましく、16質量%以下がより好ましく、12質量%以下が更に好ましい。

本発明の固体電解質組成物において、(B) バインダの質量に対する、無

機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比 $\left[\left(\text{無機固体電解質の質量} + \text{活物質の質量} \right) / \left(\text{バインダの質量} \right) \right]$ は、1, 000～1の範囲が好ましい。この比率は500～2がより好ましく、100～5が更に好ましい。

[0117] 本発明の固体電解質組成物は、(B) バインダを1種単独で、又は2種以上、含有していてもよい。

[0118] < (C) 活物質 >

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有してもよい。

活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物、又は、負極活物質である金属酸化物が好ましい。

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

[0119] (正極活物質)

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物、有機物、硫黄などのLiと複合化できる元素、又は、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。

[0120] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガニッケル酸リチウム) が挙げられる。

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

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

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 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、LMO、NCA 又は NMC がより好ましい。

[0121] 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

体積平均粒子径（球換算平均粒子径）は特に限定されない。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子径にするには、通常の粉碎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。正極活物質粒子の体積平均粒子径（球換算平均粒子径）は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて測定することができる。

[0122] 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。

[0123] 正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、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。

[0124] （負極活物質）

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫等の金属酸化物、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体及びリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、Sn、Si、Al及びIn等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されず、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0125] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料

である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック（ＡＢ）等のカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等）、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂若しくはフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。更に、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0126] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、更に金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。

[0127] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13（IIIB）族～15（VB）族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBiの1種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、並びにカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅及びSnSiS₃が好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であってもよい。

[0128] 負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的にはLi₄Ti₅O₁₂（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り

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。

[0129] 本発明においては、S i 系の負極を適用することもまた好ましい。一般的にS i 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L i イオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのL i イオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

S i 負極に用いられる負極活物質の具体例として、S i 及びS i O_x（0 < x ≤ 1）が挙げられる。

[0130] 負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、0.1 ~ 60 μm が好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

[0131] 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。

[0132] 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（cm²）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。

[0133] 負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、

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。

[0134] 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。

[0135] <（D）導電助剤>

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有してもよい。導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子を用いてもよい。またこれらの内1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

本発明において、負極活物質と導電助剤とを併用する場合、電池を充放電

した際にLiの挿入と放出が起きず、負極活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に負極活物質層中において負極活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく負極活物質に分類する。電池を充放電した際に負極活物質として機能するかどうかは、一義的に言うことができず、負極活物質との組み合わせにおいて決定される。

導電助剤の含有量は、固体電解質組成物中の固形分100質量%に対して、0～10質量%が好ましく、3～7質量%がより好ましい。

[0136] < (E) 分散媒 >

本発明の固体電解質組成物は、固形成分を分散させるため分散媒を含有することが好ましい。

分散媒体は、上記の各成分を分散させるものであればよく、例えば、各種の有機溶媒が挙げられる。分散媒の具体例としては下記のもの挙げられる。

[0137] アルコール化合物溶媒としては、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-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-ヘキサジオール、1, 3-ブタンジオール及び1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

[0138] エーテル化合物溶媒としては、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールジメチルエーテル、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ジブチルエーテル等）、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、ジブチルエーテル等）、テトラヒドロフラン及びジオキサン（1, 2-, 1, 3-及び1, 4-の各異性体を含

む)が挙げられる。

[0139] アミド化合物溶媒としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、1－メチル－2－ピロリドン、2－ピロリジノン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、2－ピロリジノン、 ϵ －カプロラクタム、ホルムアミド、N－メチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルプロパンアミド及びヘキサメチルホスホリックトリアミドが挙げられる。

[0140] アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、及びトリブチルアミンが挙げられる。

[0141] ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン及びジブチルケトンが挙げられる。

[0142] エステル系化合物溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、酪酸ペンチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸ブチル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル及びカプロン酸ブチルが挙げられる。

[0143] 芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン及びメシチレンが挙げられる。

[0144] 脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ペンタン、シクロペンタン、デカリン及びシクロオクタンが挙げられる。

[0145] ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル及びブチロニトリルが挙げられる。

[0146] 分散媒は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ま

しく、220℃以下であることが更に好ましい。

上記分散媒は、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。

[0147] 本発明において、脂肪族化合物溶媒及びエステル系化合物溶媒を用いることが好ましい。

また、固体電解質組成物の分散性をより向上させるため、分散媒のSP値が18～21 MPa^{1/2}であることが好ましい。SP値が上記範囲にある分散媒の具体例として、酢酸ブチル、ヘプタン、シクロオクタン、ジブチルケトン及びジブチルエーテルが挙げられる。

また、分散媒のSP値と上記一般式(1)で表される末端封止基のSP値との差(分散媒のSP値－上記一般式(1)で表される末端封止基のSP値)は、固体電解質組成物の分散性をより向上させるため、0.1～5 MPa^{1/2}であることが好ましく、0.1～3 MPa^{1/2}であることがより好ましい。

なお、SP値の算出方法は、上述の「末端封止基が重合体を含まない場合」の算出方法と同様である。

[0148] 固体電解質組成物中の分散媒の含有量は、特に制限されず、0質量%以上であればよい。本発明の固体電解質組成物が分散媒を含有する場合、その含有量は、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。

[0149] <(F) リチウム塩>

本発明の固体電解質組成物は、リチウム塩を含有してもよい。

リチウム塩としては、特に制限はなく、例えば、特開2015-088486号公報の段落0082～0085記載のリチウム塩が好ましい。

リチウム塩の含有量は、固体電解質組成物中の固形分100質量部に対して、0質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましい。上限としては、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

[0150] <その他のバインダ>

本発明の固体電解質組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で、上述

の（Ｂ）バインダの他に、通常用いられるバインダを含有してもよい。

通常用いられるバインダとしては有機ポリマーが挙げられ、例えば、以下に述べる樹脂からなるバインダが好ましく使用される。

[0151] 含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリビニレンジフルオリド（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（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）が挙げられる。

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、水素添加スチレンブタジエンゴム（ＨＳＢＲ）、ブチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレンが挙げられる。アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー類、（メタ）アクリルアミドモノマー類、及びこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体（好ましくは、アクリル酸とアクリル酸メチルとの共重合体）が挙げられる。

また、その他のビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。

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

これらは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。

[0152] なお、上記バインダは市販品を用いることができる。また、常法により調製することもできる。

[0153] ＜固体電解質組成物の調製＞

本発明の固体電解質組成物は、（Ａ）無機固体電解質及び（Ｂ）バインダ、必要により、（Ｅ）分散媒又は他の成分を、例えば、各種の混合機を用いて、混合することにより、調製することができる。好ましくは、（Ａ）無機固体電解質及び（Ｂ）バインダと、必要により（Ｅ）分散媒、他の成分を分散媒に分散させたスラリーとして、調製できる。

固体電解質組成物のスラリーは、各種の混合機を用いて調製できる。混合装置としては、特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー及びディスクミルが挙げられる。混合条件は特に制限されないが、例えば、ボールミルを用いた場合、150～700rpm (rotation per minute) で1時間～24時間混合することが好ましい。

分散媒を含有しない固体電解質組成物を調製する場合には、上記の(A)無機固体電解質の分散工程と同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。なお、(B)バインダは、(A)無機固体電解質及び／又は(C)活物質若しくは(D)導電助剤等の成分の分散工程と同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。また、本発明の固体電解質組成物に添加及び／又は混合する際の(B)バインダの形態は、(B)バインダそのものであっても、(B)バインダの溶液であっても、(B)バインダの分散液(ポリマーの非水溶媒分散物)であってもよい。中でも、無機固体電解質の分解を抑制し、かつ、活物質と無機固体電解質の粒子表面に点在化してイオン伝導度を担保できる点からは、バインダの分散液が好ましい。

[0154] [全固体二次電池用シート]

本発明の全固体二次電池用シートは、(A)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伝導性を有する無機固体電解質と、(B)バインダとを含有する層を有する。この(B)バインダは、特に断りがない限り、本発明の固体電解質組成物における(B)バインダと同義である。

[0155] 本発明の固体電解質組成物を用いて作製される本発明の全固体二次電池用シートは、(B)バインダを含有するため、結着性及びイオン伝導度に優れる。この結果、本発明の全固体二次電池用シートを組み込んだ全固体二次電池は、イオン伝導度が高く、サイクル特性を向上できると考えられる。また、全固体二次電池用シートを、ロール トゥ ロール法により製造することができ、しかも固体電解質層又は活物質層に欠陥が生じにくく、活物質又は

固体電解質層から活物質又は無機固体電解質が脱落しにくい。

[0156] 本発明の全固体二次電池用シートは、全固体二次電池に好適に用いることができ、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又は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。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートということがある。

[0157] 全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層（電極層）を有するシートであればよく、固体電解質層又は活物質層（電極層）が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層又は活物質層（電極層）から形成されているシートであってもよい。以降、基材上に固体電解質層又は活物質層（電極層）を有する態様のシートを例に、詳細に説明する。

この全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層を有していれば、他の層を有してもよいが、活物質を含有するものは全固体二次電池用電極シートに分類される。他の層としては、例えば、保護層、集電体、導電体層等が挙げられる。

全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、固体電解質層と、必要により保護層とを基材上に、この順で有するシートが挙げられる。

[0158] 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、後記集電体で説明した材料、有機材料及び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、ポリエチレン及びセルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス及びセラミック等が挙げられる。

[0159] 全固体二次電池用シートにおける、固体電解質層及び活物質層は、それぞれ、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、特段の断りをしない限り、固体電解質組成物の固形分におけるものと同じである。

全固体二次電池用シートの固体電解質層の層厚は、本発明の全固体二次電池において説明する固体電解質層の層厚と同じである。

このシートは、本発明の固体電解質組成物、好ましくは、（A）無機固体電解質と、（B）バインダと、（E）分散媒とを含有する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を形成することにより、得られる。詳細は後述する。

ここで、本発明の固体電解質組成物は、上記の方法によって、調製できる。

[0160] 本発明の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、全固体二次電池の活物質層を形成するためのシートであって、集電体としての金属箔上に活物質層を有する電極シートである。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。

電極シートを構成する各層の構成及び層厚は、後記の、本発明の全固体二次電池において説明した各層の構成及び層厚と同じである。

電極シートは、本発明の、活物質を含有する固体電解質組成物を金属箔上に製膜（塗布乾燥）して、金属箔上に活物質層を形成することにより、得られる。詳細は後述する。

[0161] [全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極と、この正極に対向する負極と、正極及び負極の間の固体電解質層とを有する。正極は、正極集電体上に正極活物質層を有する。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有する。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層は、本発明の固体電解質組成物を用いて形成され、（A）無機固体電解質と（B）バインダとを含有する。

固体電解質組成物を用いて形成された活物質層及び／又は固体電解質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、特段の断りをし

ない限り、固体電解質組成物の固形分におけるものと同じである。

本発明の全固体二次電池は積層型であってもよく、この積層型全固体二次電池は、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を1ユニットとして、1～100ユニット有する形態が好ましく、2～50ユニット有する形態がより好ましい。

[0162] 以下に、図1を参照して、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0163] 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、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の形成材料として好ましく用いることができる。また、本発明の全固体二次電池用シートは、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層として好適である。以下、図1の層構成を有する全固体二次電池を全固体二次電池シートと称することもある。

本明細書において、正極活物質層（以下、正極層とも称す。）と負極活物質層（以下、負極層とも称す。）を合わせて電極層又は活物質層と称することがある。また、正極活物質及び負極活物質のいずれか、又は両方を合わせて、単に、活物質又は電極活物質と称することがある。

[0164] （正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）

全固体二次電池10においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれかが本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている。

すなわち、固体電解質層 3 が本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、固体電解質層 3 は、(A) 無機固体電解質と (B) バインダとを含む。固体電解質層は、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含まない。

正極活物質層 4 及び／又は負極活物質層 2 が、活物質を含有する本発明の固体電解質組成物を用いて作製されている場合、正極活物質層 4 及び負極活物質層 2 は、それぞれ、正極活物質又は負極活物質を含み、更に、(A) 無機固体電解質と (B) バインダとを含む。活物質層が無機固体電解質を含有するとイオン伝導度を向上させることができる。

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 (A) 無機固体電解質及び (B) バインダは、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0165] 本発明においては、全固体二次電池における負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層のいずれかの層が、(A) 無機固体電解質と (B) バインダとを含有する固体電解質組成物を用いて作製され、(A) 無機固体電解質と (B) バインダとを含有する層である。

本発明において、全固体二次電池における負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層が、いずれも、上記固体電解質組成物で作製されることが好ましい態様の 1 つである。

[0166] 正極活物質層 4、固体電解質層 3、負極活物質層 2 の厚さは特に限定されない。一般的な電池の寸法を考慮すると、上記各層の厚さは、それぞれ、10～1,000 μm が好ましく、20 μm 以上 500 μm 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 4、固体電解質層 3 及び負極活物質層 2 の少なくとも 1 層の厚さが、50 μm 以上 500 μm 未満であることが更に好ましい。

[0167] (集電体 (金属箔))

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、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、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。

[0168] 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。

[0169] 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、機能性の層若しくは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。

[0170] (筐体)

上記の各層を配置して全固体二次電池の基本構造を作製することができる。用途によってはこ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。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。

[0171] [全固体二次電池用シートの製造]

本発明の全固体二次電池用シートは、本発明の固体電解質組成物（好ましくは（E）分散媒を含有する。）を基材上（導電体層等の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を形成することにより、得られる。

上記態様により、（A）無機固体電解質と（B）バインダとを（含有する固体電解質層を）基材上に有する全固体二次電池用シートを作製することができる。また、作製した全固体二次電池用シートから基材を剥がし、固体電解質層からなる全固体二次電池用シートを作製することもできる。

その他、塗布等の工程については、下記全固体二次電池の製造に記載の方法を使用することができる。

[0172] 全固体二次電池用シートの構成層は、電池性能に影響を与えない範囲内で（E）分散媒を含有してもよい。具体的には、各構成層の全質量中1 ppm以上10000 ppm以下含有してもよい。

本発明の全固体二次電池用シート中の（E）分散媒の含有割合は、以下の方法で測定することができる。

全固体二次電池用シートを20 mm角で打ち抜き、ガラス瓶中で重テトラヒドロフランに浸漬させる。得られた溶出物をシリンジフィルターでろ過して¹H-NMRにより定量操作を行う。¹H-NMRピーク面積と溶媒の量の相関性は検量線を作成して求める。

[0173] [全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造]

全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造は、常法によって行うことができる。具体的には、全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートは、本発明の固体電解質組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。以下詳述する。

[0174] 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（製膜）する工程を含む（

介する) 方法により、製造できる。

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

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

[0175] 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、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質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。

[0176] 上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、全固体二次電池用負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シートと張り合わせることもできる。

[0177] <各層の形成（成膜）>

固体電解質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、固体電解質組成物は、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、（E）分散媒を除去し、固体状態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。

[0178] 塗布した固体電解質組成物、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を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50～1500

MPaの範囲であることが好ましい。

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

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

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。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

[0179] 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。

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。全固体二次電池用シート以外、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又は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。

[0180] <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開放することにより、行うことができる。

[0181] [全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様

には特に限定はなく、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。

[0182] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池をいう。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。この中で、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサ이드等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のLi-P-S系ガラス、LLT若しくはLLZ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に有機化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質のバインダ若しくは添加剤として有機化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のLi-P-S系ガラス、LLT若しくはLLZが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Liイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Liイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがある。上記

のイオン輸送材料としての電解質と区別する際には、これを「電解質塩」又は「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては、例えば LiTFSI が挙げられる。

本発明において「組成物」というときには、2種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集又は偏在が生じていてもよい。

実施例

[0183] 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。また、「室温」は 25°C を意味する。

[0184] [(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. HamGa, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及びA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして、 Li-P-S 系ガラスを合成した。

[0185] 具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ）2.42g及び五硫化ニリン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化ニリンの混合物全量

を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度25℃で、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉末の硫化物系無機固体電解質（Li-P-S系ガラス、LPSと表記することがある。）6.20gを得た。

[0186] [(B) バインダを構成するポリマー（バインダポリマー）の合成]

<バインダポリマーS-1の合成>

200mL 3つ口フラスコに、ポリエチレングリコール（富士フィルム和光純薬社製、商品名 ポリエチレングリコール 200）4.46gと、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（東京化成社製）0.55g、NIS SO-PB GI-1000（商品名、日本曹達社製）5.58gとを加え、THF（テトラヒドロフラン）74g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（和光純薬社製）7.76g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、日東化成社製）560mg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1-ドデカノール（和光純薬社製）0.23gを加えてポリマー末端を封止して、重合反応を停止し、ポリマーS-1の20質量%THF溶液（ポリマー溶液）を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液に対してTHF 74gを加えた溶液に、150rpmで攪拌しながら、ヘプタン222gを10分間かけて滴下し、ポリマーS-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50g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を除去した。こうして、ポリマーS-1からなるバインダーのヘプタン分散液を得た。

[0187] <バインダポリマーS-2～S-15及びT-1～T-6の合成>

バインダポリマーS-1の合成において、下記表1に記載の原料化合物の組成を採用したこと以外は、バインダポリマーS-1と同様にして、バインダポリマーS-2～S-15及びT-1～T-6を合成した。

[0188] [表1]

表 1

No.	構成成分 #1		構成成分 #2		構成成分 #3		構成成分 #4		末端封止基を 導入するための 原料化合物				平均 粒径 (nm)	分子量 の MW	結合量 (mmol/g)
	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	組成 (mol%)	末端封止基 の分子量	SP 値					
S-1	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	1-トリブチル	2	185	18	56000	110	3.6
S-2	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	7.5	1-トリブチル	0.5	185	18	64000	80	3.2
S-3	MDI	50	PEG200	34	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	1-トリブチル	4	185	18	61000	60	3.6
S-4	MDI	50	PEG200	35	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	トリブチルアミン	2	184	19	62000	80	3.6
S-5	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-1	2	1500	17	81000	150	3.6
S-6	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-2	2	2700	19	63000	320	3.6
S-7	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-3	2	500	19	79000	60	3.6
S-8	MDI	50	PEG200	41	DMBA	6	-	0	A-3	3	500	19	77000	70	4.2
S-9	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-4	2	500	19	45000	50	3.6
S-10	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-5	2	245	17	51000	40	3.6
S-11	H12MDI	50	PEG400	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-2	2	2700	19	61000	550	3.6
S-12	MDI	50	PEG400	42	-	0	NISSO-PB GI1000	6	A-2	2	2700	19	62000	90	3.6
S-13	MDI	50	PEG400	42	-	0	EPOL	6	A-2	2	2700	19	76000	100	3.1
S-14	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	A-6	2	176	25	51000	60	3.6
S-15	MDI	50	PEG200	35	1,6-DAH	6	NISSO-PB GI1000	6	A-2	2	2700	19	77000	40	3.6
T-1	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	1-トリブチル	2	129	18	55000	50	3.6
T-2	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	-	0	-	-	49000	80	3.6
T-3	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	PEGME	2	550	21	55000	90	3.6
T-4	MDI	50	PEG200	36	DMBA	6	NISSO-PB GI1000	6	PPGME	2	260	19	64000	80	3.6
T-5	MDI	50	PEG200	35	-	-	NISSO-PB GI1000	6	1,2-HDD	6	-	-	78000	70	3.3
T-6	MDI	50	PPG3000	24	PEG2000	24	-	0	HEMA	2	130	21	72000	620	0.7

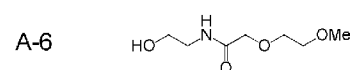
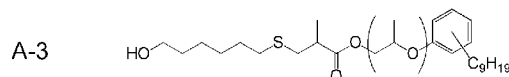
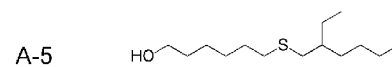
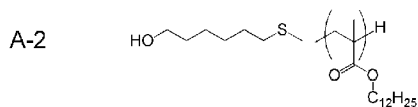
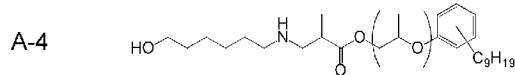
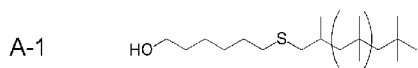
- [0189] 構成成分M1：式（1-1）で表される構成成分
構成成分M2：式（1-3B）で表される構成成分
構成成分M3：式（1-3A）で表される構成成分又は式（1-3A）で表される構成成分において両末端の酸素原子をNHに変更した構成成分
構成成分M4：式（1-3C）で表される構成成分
なお、バイндаポリマーT-6の各構成成分は各構成成分欄に順に記載した。

[0190] （表の注）

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート
H12MDI：ジシクロヘキシルメタン4，4'-ジイソシアネート
PEG200：ポリエチレングリコール 200（商品名、富士フィルム和光純薬社製）
PEG400：ポリエチレングリコール 400（商品名、富士フィルム和光純薬社製）
PEG2000：ポリエチレングリコール 2000（商品名、富士フィルム和光純薬社製）
PPG3000：ポリプロピレングリコール、ジオール型、3000（商品名、富士フィルム和光純薬社製）
DMBA：2，2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸
NISSO-PBG1000：日本曹達社製商品名、両末端水酸基水素化ポリブタジエン
EPOI（出光興産社、登録商標）：水酸基末端液状ポリオレフィン
PEGME：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル
PPGME：ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル
1，6-DAH：1，6-ジアミノヘキサン
1，2-HDD：1，2-ヘキサデカンジオール
HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

[0191]

[化16]



[0192] 結合量 (mmol/g) : バインダを構成するポリマーが、主鎖に有する、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合の合計含有量

[0193] [実施例 1]

＜固体電解質組成物、正極用組成物及び負極用組成物の調製＞

上記合成したバインダポリマーを用いて以下のようにして、後記表 2 に記載する、固体電解質組成物、正極用組成物及び負極用組成物を調製した。

[0194] (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、下記表 2 に記載の組成で各成分を投入した。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、固体電解質組成物 K-1 ~ K-18 及び Kc11 ~ Kc16 を調製した。

[0195] <正極又は負極用組成物の調製>

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、上記合成した LPS を 2.7 g、表 1 に示すバインダポリマーの分散液又は溶液、及び分散媒を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) にこの容器をセットし、25℃で、回転数 150 rpm で 10 分間攪拌した。その後、活物質を投入し、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 100 rpm で 5 分間混合を続け、正極用組成物 PK-1、負極用組成物 NK-1 ~ NK-1

2、NK c 2 1～NK c 2 4 をそれぞれ調製した。

[0196] [試験例]

上記調製した固体電解質組成物に対して下記分散安定性試験を行った。結果を後記表 1 に記載する。

[0197] <試験例：分散安定性試験>

調製した固体電解質組成物を直径 1 0 m m、高さ 1 5 c m のガラス試験管に高さ 1 0 c m まで加え、2 5 °C 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 1 0 c m）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（1 0 c m）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（c m）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「D」以上が合格レベルである。

－評価基準－

A : 上澄みの高さ／全量の高さ < 0. 1

B : 0. 1 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ < 0. 3

C : 0. 3 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ < 0. 5

D : 0. 5 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ < 0. 7

E : 0. 7 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ < 0. 9

F : 0. 9 ≤ 上澄みの高さ／全量の高さ

[0198]

[表2-1]

表 2

組成物 No.	(A) 無機固体電解質		(B) ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺		(C) 分散媒		(D) 活物質		(E) 導電助剤		分散 安定性	備考
	含有量 (質量%)		含有量 (質量%)		SP 値	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)		含有量 (質量%)			
K-1	Li-P-S	45	S-1	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	B	本発明
K-2	Li-P-S	45	S-2	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	B	本発明
K-3	Li-P-S	45	S-3	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	C	本発明
K-4	Li-P-S	45	S-4	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	C	本発明
K-5	Li-P-S	45	S-5	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	B	本発明
K-6	Li-P-S	45	S-6	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	A	本発明
K-7	Li-P-S	45	S-7	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	C	本発明
K-8	Li-P-S	45	S-8	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	B	本発明
K-9	Li-P-S	45	S-9	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	C	本発明
K-10	Li-P-S	45	S-10	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	D	本発明
K-11	Li-P-S	45	S-1	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	A	本発明
K-12	Li-P-S	45	S-5	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	B	本発明
K-13	Li-P-S	45	S-11	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	B	本発明
K-14	Li-P-S	45	S-12	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	A	本発明
K-15	Li-P-S	45	S-13	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	B	本発明
K-16	LLT	45	S-2	5	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	50	-	0	-	B	本発明
K-17	Li-P-S	45	S-14	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	C	本発明
K-18	Li-P-S	45	S-15	5	酪酸ブ ⁺ チ ⁺ ル	20	50	-	0	-	C	本発明
PK-1	Li-P-S	15	S-1	2	ハ ⁺ イ ⁺ タ ⁺	18	48	NMC	32	AB	B	本発明

[表2-2]

表2続き

組成物 No.	(A) 無機固体電解質 含有量 (質量%)		(B) ハインター 含有量 (質量%)		(C) 分散媒 SP 値		(D) 活物質 含有量 (質量%)		(E) 導電助剤 含有量 (質量%)		分散 安定性	備考
NK-1	Li-P-S	20	S-1	2	18	18	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-2	Li-P-S	20	S-2	2	18	18	48	27	VGCF	3	C	本発明
NK-3	Li-P-S	20	S-3	2	20	20	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-4	Li-P-S	20	S-4	2	20	20	48	27	VGCF	3	A	本発明
NK-5	Li-P-S	20	S-5	2	18	18	48	27	VGCF	3	A	本発明
NK-6	Li-P-S	20	S-6	2	18	18	48	27	VGCF	3	A	本発明
NK-7	Li-P-S	20	S-7	2	18	18	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-8	Li-P-S	20	S-8	2	18	18	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-9	Li-P-S	20	S-9	2	18	18	48	27	VGCF	3	C	本発明
NK-10	Li-P-S	20	S-10	2	18	18	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-11	Li-P-S	20	S-10	2	18	18	48	27	VGCF	3	B	本発明
NK-12	Li-P-S	20	S-12	2	18	18	48	27	VGCF	3	C	本発明
Kc11	Li-P-S	45	T-1	5	18	18	50	0	-	0	E	比較例
Kc12	Li-P-S	45	T-2	5	18	18	50	0	-	0	F	比較例
Kc13	Li-P-S	45	T-3	5	18	18	50	0	-	0	F	比較例
Kc14	Li-P-S	45	T-4	5	18	18	50	0	-	0	E	比較例
Kc15	Li-P-S	45	T-5	5	18	18	50	0	-	0	E	比較例
Kc16	Li-P-S	45	T-6	5	18	18	50	0	-	0	E	比較例
NKc21	Li-P-S	20	T-1	2	18	18	48	27	VGCF	3	F	比較例
NKc22	Li-P-S	20	T-2	2	18	18	48	27	VGCF	3	F	比較例
NKc23	Li-P-S	20	T-3	2	18	18	48	27	VGCF	3	E	比較例
NKc24	Li-P-S	20	T-4	2	18	18	48	27	VGCF	3	F	比較例

[0200] <表の注>

LLT : $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (平均粒径 $3.25\ \mu\text{m}$ 豊島製作所製)

Li-P-S : 上記で合成したLi-P-S系ガラス

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

AB : アセチレンブラック

VGCF : 商品名、昭和電工社製カーボンナノファイバー

Si : Siパウダー (商品名APS : $1\sim5\ \mu\text{m}$ 、Alpha Aesar社製)

黒鉛 : CGB20 (商品名、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 、日本黒鉛社製)

[0201] 表2から明らかなように、本発明で規定の末端封止基が導入されていないバイндаポリマーを含有する固体電解質組成物は、いずれも分散性が不合格であった。これに対して本発明の固体電解質組成物は分散性がいずれも合格であった。

[0202] [実施例2]

<全固体二次電池用シートの作製>

以下のようにして、後記表3に記載する全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートを作製した。

[0203] (全固体二次電池用固体電解質シートの作製)

上記で得られた各固体電解質組成物を厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔上に、アプリケーション (商品名 : SA-201 ベーカー式アプリケーション、テスター産業社製) により塗布し、 80°C 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°C 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、全固体二次電池用固体電解質シート101~118及びc11~c16を作製した。固体電解質層の膜厚は $50\ \mu\text{m}$ であった。

[0204] <全固体二次電池用電極シートの作製>

上記で得られた正極又は負極用組成物を厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (

正極集電体)又は銅箔(負極集電体)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、80℃で2時間加熱し、乾燥(分散媒を除去)した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極又は負極用組成物を25℃で加圧(10MPa、1分)し、膜厚80μmの正極又は負極活物質層を有する各シートを作製した。

次いで、各シートの活物質層上に、上記で作製した全固体二次電池用シートを固体電解質層が正極又は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、膜厚50μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート117、全固体二次電池用負極シート118~131及びc21~c24をそれぞれ作製した。

[0205] [試験例]

上記で作製した全固体二次電池用シートについて、以下の試験を行った。
以下に試験方法を記載し、結果を下記表3にまとめて記載する。

[0206] [試験例:イオン伝導度測定]

以下のようにして、イオン伝導度測定用試験体を作製した。

(1) 全固体二次電池用固体電解質シートを用いたイオン伝導度測定用試験体の作製

上記で得られた全固体二次電池用固体電解質シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、この全固体二次電池用固体電解質シート12を図2に示す2032型コインケース11に入れた。具体的には、直径15mmの円板状に切り出したアルミ箔(図2に図示しない)を固体電解質層と接触させ、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。2032型コインケース11をかしめることで、8ニュートン(N)の力で締め付けられた、イオン伝導度測定用試験体13を作製した。

[0207] (2) 全固体二次電池用電極シートを用いたイオン伝導度測定用試験体の作製

上記で作製した2枚の全固体二次電池用電極シート（全固体二次電池用電極シートのうち、固体電解質層側のアルミニウム箔は剥離済み）から、それぞれ、直径14.5mmの円板状シートを切り出した。切り出した2枚の円盤状シートの固体電解質層同士を貼り合わせて、積層体（集電体－電極活物質層－固体電解質層－固体電解質層－電極活物質層－集電体からなる積層体）12を作製した。この積層体12をイオン伝導度測定用試料として、スパーサーとワッシャー（図2に示さない）を組み込んで、ステンレス製の2032型コインケース11に入れた。2032型コインケース11をかしめることで、8ニュートン（N）の力で締め付けられた、図2に示す構成を有するイオン伝導度測定用試験体13を作製した。

[0208] イオン伝導度測定用試験体として得られたイオン伝導度測定用試験体13を用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、イオン伝導度測定用試験体13について、30℃の恒温槽中、1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名、SOLARTRON社製）を用いて、電圧振幅5mV、周波数1MHz～1Hzまで交流インピーダンス測定した。これにより、イオン伝導度測定用試料の層厚方向の抵抗を求め、下記式（1）により計算して、イオン伝導度を求めた。

$$\text{式（1）：イオン伝導度 } \sigma \text{（mS／cm）} = 1000 \times \text{試料層厚（cm）} / [\text{抵抗（}\Omega\text{）} \times \text{試料面積（cm}^2\text{）}]$$

式（1）において、試料層厚は、積層体12を2032型コインケース11に入れる前に測定し、2枚の集電体の厚みを差し引いた値（固体電解質層の層厚又は固体電解質層及び電極活物質層の合計層厚）である。試料面積は、直径14.5mmの円板状シートの面積である。

[0209] 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「D」以上が合格である。

ーイオン伝導度の評価ランクー

A : $0.60 \leq \sigma$

B : $0.50 \leq \sigma < 0.60$

C : $0.40 \leq \sigma < 0.50$

D : $0.30 \leq \sigma < 0.40$

E : $0.20 \leq \sigma < 0.30$

F : $\sigma < 0.20$

[0210] [試験例：耐屈曲性（結着性）の評価]

上記で得た各シートから $3\text{ cm} \times 14\text{ cm}$ の長方形の試験片を切り出した。切り出した試験片を、円筒形マンドレル試験機「商品コード 056」（マンドレル直径 10 mm 、Aligood 社製）を用いての日本工業規格（JIS） K5600-5-1（耐屈曲性（円筒形マンドレル：タイプ2の試験装置を用いた試験）、国際標準規格（ISO）1519と同試験。）に従って、屈曲させた。固体電解質層をマンドレルとは逆側（基材をマンドレル側）にセットした。

屈曲後、屈曲部分を含む $3\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ の範囲を目視にて観察し、欠陥の発生状態を調べた、欠陥の発生状態を下記評価基準に当てはめて、シートの強度を評価した。「C」以上が合格である。なお、「A」～「C」では構成層と基材との剥離も生じなかった。

ーマンドレル試験評価基準ー

A : 欠陥（欠け、割れ、ヒビ、剥がれ）が全く見られなかった。

B : 観測対象とした面積に占める欠陥部分の面積の割合が、0%越え10%以下

C : 観測対象とした面積に占める欠陥部分の面積の割合が、10%越え30%以下

D : 観測対象とした面積に占める欠陥部分の面積の割合が、30%越え50%以下

E : 観測対象とした面積に占める欠陥部分の面積の割合が、50%越え7

0%以下

F：観測対象とした面積に占める欠陥部分の面積の割合が、70%越え

欠陥部分の面積は、固体電解質層の表面積に換算した面積（投影面積）である。

[0211] [表3]

表 3

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ーポリマー No.	電極用 組成物 No.	バインダ ーポリマー No.	イオン 伝導度	耐屈曲性	備考 1	備考 2
101	K-1	S-1	-	-	C	C	固体電解質シート	本発明
102	K-2	S-2	-	-	B	B	固体電解質シート	本発明
103	K-3	S-3	-	-	B	C	固体電解質シート	本発明
104	K-4	S-4	-	-	C	B	固体電解質シート	本発明
105	K-5	S-5	-	-	B	A	固体電解質シート	本発明
106	K-6	S-6	-	-	A	A	固体電解質シート	本発明
107	K-7	S-7	-	-	B	B	固体電解質シート	本発明
108	K-8	S-8	-	-	B	B	固体電解質シート	本発明
109	K-9	S-9	-	-	C	B	固体電解質シート	本発明
110	K-10	S-10	-	-	A	B	固体電解質シート	本発明
111	K-11	S-1	-	-	C	B	固体電解質シート	本発明
112	K-12	S-5	-	-	A	B	固体電解質シート	本発明
113	K-13	S-11	-	-	A	A	固体電解質シート	本発明
114	K-14	S-12	-	-	A	B	固体電解質シート	本発明
115	K-15	S-13	-	-	B	C	固体電解質シート	本発明
116	K-16	S-2	-	-	B	C	固体電解質シート	本発明
117	K-17	S-14	-	-	C	C	固体電解質シート	本発明
118	K-18	S-15	-	-	C	C	固体電解質シート	本発明
119	K-1	S-1	PK-1	S-1	C	B	正極シート	本発明
120	K-2	S-2	NK-1	S-1	B	B	負極シート	本発明
121	K-3	S-3	NK-2	S-2	B	B	負極シート	本発明
122	K-4	S-4	NK-3	S-3	B	B	負極シート	本発明
123	K-5	S-5	NK-4	S-4	B	B	負極シート	本発明
124	K-6	S-6	NK-5	S-5	A	A	負極シート	本発明
125	K-7	S-7	NK-6	S-6	A	A	負極シート	本発明
126	K-8	S-8	NK-7	S-7	B	A	負極シート	本発明
127	K-9	S-9	NK-8	S-8	B	B	負極シート	本発明
128	K-10	S-10	NK-9	S-9	B	B	負極シート	本発明
129	K-11	S-1	NK-10	S-10	B	B	負極シート	本発明
130	K-12	S-5	NK-11	S-10	A	B	負極シート	本発明
131	K-13	S-11	NK-12	S-12	A	A	負極シート	本発明
c11	Kc11	T-1	-	-	E	E	固体電解質シート	比較例
c12	Kc12	T-2	-	-	E	E	固体電解質シート	比較例
c13	Kc13	T-3	-	-	F	E	固体電解質シート	比較例
c14	Kc14	T-4	-	-	E	E	固体電解質シート	比較例
c15	Kc15	T-5	-	-	F	F	固体電解質シート	比較例
c16	Kc16	T-6	-	-	E	F	固体電解質シート	比較例
c21	Kc11	T-1	NKc21	T-1	E	E	負極シート	比較例
c22	Kc12	T-2	NKc22	T-2	E	E	負極シート	比較例
c23	Kc13	T-3	NKc23	T-3	E	E	負極シート	比較例
c24	Kc14	T-4	NKc24	T-4	E	E	負極シート	比較例

[0212] <表の注>

バインダーポリマーNo.：各組成物に含まれるバインダーポリマーのNo

．を示す。

[0213] 表3から明らかなように、本発明の規定を満たさない固体電解質組成物から作製した固体電解質シート及び負極シートは、イオン伝導度及び耐屈曲性がいずれも不合格であった。これに対して、本発明の規定を満たす固体電解質シート、正極シート及び負極シートは、イオン伝導度及び耐屈曲性がいずれも合格であった。

[0214] [実施例3]

<全固体二次電池の作製>

以下のようにして、図1に示す層構成を有する全固体二次電池（No. 101）を作製した。

上記で得られた全固体二次電池用正極シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、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、固体電解質層上に15mmφに切り出したリチウム箔を重ねた。その上にさらにステンレス箔を重ねた後、2032型コインケース11をかしめることで、図2に示すNo. 101の全固体二次電池13を作製した。

このようにして製造した全固体二次電池は、図1に示す層構成を有する（ただし、リチウム箔が、負極活物質層2及び負極集電体1に相当する）。

[0215] 以下のようにして、図1に示す層構成を有する全固体二次電池（No. 102）を作製した。

表4に記載の固体電解質組成物K-2及び負極用組成物NK-2を用いて上記と同様にして負極シートを作製した。この負極シートの固体電解質層上に下記のようにして調製した正極用組成物を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、80℃で2時間加熱し、乾燥（分散媒を除去）することにより正極活物質層を形成して積層体を得た。この積層体を直径14.5mmの円板状に切り出し、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、正極活物質層上に15mmφに切り出したアル

ミニウム箔を重ね、全固体二次電池用積層体を作製した。2032型コインケース11をかしめることで、図2に示すNo. 102の全固体二次電池13を作製した。

[0216] 以下のようにして、全固体二次電池（No. 102）の作製に用いた正極用組成物を調製した。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成した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。

[0217] 固体電解質組成物及び負極用組成物をそれぞれ後記表4の組成物に変えた以外は、全固体二次電池No. 102と同様にして、全固体二次電池No. 103～120およびc101～c106を作製した。

[0218] [試験例]

上記で作製した全固体二次電池について、以下の試験を行った。以下に試験方法を記載し、結果を下記表4に記載する。

[0219] [試験例：放電容量維持率の評価]

上記のようにして作製した全固体二次電池No. 101～116及びc101～c104について、その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：TOSCAT-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3.6Vに達するまで行った。

放電は、電流密度 0.1 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 3 サイクル充放電を繰り返して、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。下記評価ランクにおいて、「C」以上が合格である。

ー放電容量維持率の評価ランクー

- A : 500 サイクル以上
- B : 300 サイクル以上、500 サイクル未満
- C : 200 サイクル以上、300 サイクル未満
- D : 100 サイクル以上、200 サイクル未満
- E : 50 サイクル以上、100 サイクル未満
- F : 50 サイクル未満

[0220]

[表4]

表 4

No.	固体電解質組成物	電極用組成物	放電容量維持率 (サイクル特性)	備考
101	K-1	PK-1	A	本発明
102	K-2	NK-1	A	本発明
103	K-3	NK-2	B	本発明
104	K-4	NK-3	A	本発明
105	K-5	NK-4	B	本発明
106	K-6	NK-5	B	本発明
107	K-7	NK-6	A	本発明
108	K-8	NK-7	B	本発明
109	K-9	NK-8	B	本発明
110	K-10	NK-9	B	本発明
111	K-11	NK-10	B	本発明
112	K-12	NK-11	A	本発明
113	K-13	NK-12	A	本発明
114	K-14	NK-12	B	本発明
115	K-15	NK-12	C	本発明
116	K-16	NK-12	C	本発明
117	K-17	NK-12	B	本発明
118	K-18	NK-12	C	本発明
119	Kc11	NK-12	C	本発明
120	K-4	NKc11	C	本発明
c101	Kc11	NKc21	E	比較例
c102	Kc12	NKc22	E	比較例
c103	Kc13	NKc23	F	比較例
c104	Kc14	NKc24	F	比較例
c105	Kc15	NKc23	F	比較例
c106	Kc16	NKc24	F	比較例

[0221] 表4から明らかなように、本発明の規定を満たさない固体電解質組成物から作製した全固体二次電池は、サイクル特性が不合格であった。これに対して、本発明の規定を満たす全固体二次電池は、サイクル特性が合格であった。

[0222] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0223] 本願は、2018年12月26日に日本国で特許出願された特願2018-243609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

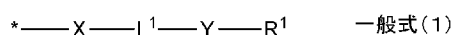
- [0224] 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 1 0 全固体二次電池
- 1 1 2 0 3 2 型コインケース
- 1 2 全固体二次電池用固体電解質シート、積層体又は全固体二次電池用積層体
- 1 3 イオン伝導度測定用試験体

請求の範囲

[請求項1] (A) 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する無機固体電解質と、(B) バインダとを含有し、

前記（Ｂ）バインダを構成するポリマーが、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも１つの結合を主鎖に有し、かつ、当該主鎖の少なくとも１つの末端が、下記一般式（１）で表される分子量１５０以上の、前記主鎖を構成する構成成分とは異なる基で封止された、固体電解質組成物。

[化1]



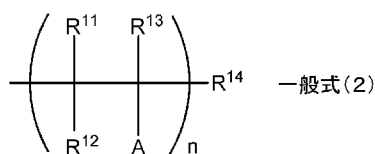
式中、*はポリマー主鎖の前記末端との結合部を示す。Xは、 $-O-$ 、 $-NR^{a1}-$ 又は $-S-$ を示す。Yは、 $-CR^{a2}_2-$ 、 $-NR^{a1}-$ 又は $-S-$ を示す。R^{a1}は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、R^{a2}は水素原子又は置換基を示す。L¹は炭化水素基を示す。R¹は水素原子又は置換基を示す。ただし、Yが $-CR^{a2}_2-$ を示す場合、R¹は水素原子を示す。

【請求項2】 前記一般式（１）で表される基のＳＰ値が $1.4 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上 $2.4 \text{ MP a}^{1/2}$ 未満である、請求項１に記載の固体電解質組成物。

[請求項3] 前記一般式（１）で表される基の含有量が、前記ポリマーの主鎖の各構成成分及び上記一般式（１）で表される基の合計１００モル％中０．１～１０モル％である、請求項１又は２に記載の固体電解質組成物。

【請求項4】 前記 Y が－S－を示し、前記 R¹が下記一般式（2）で表される基を示す、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

[化2]

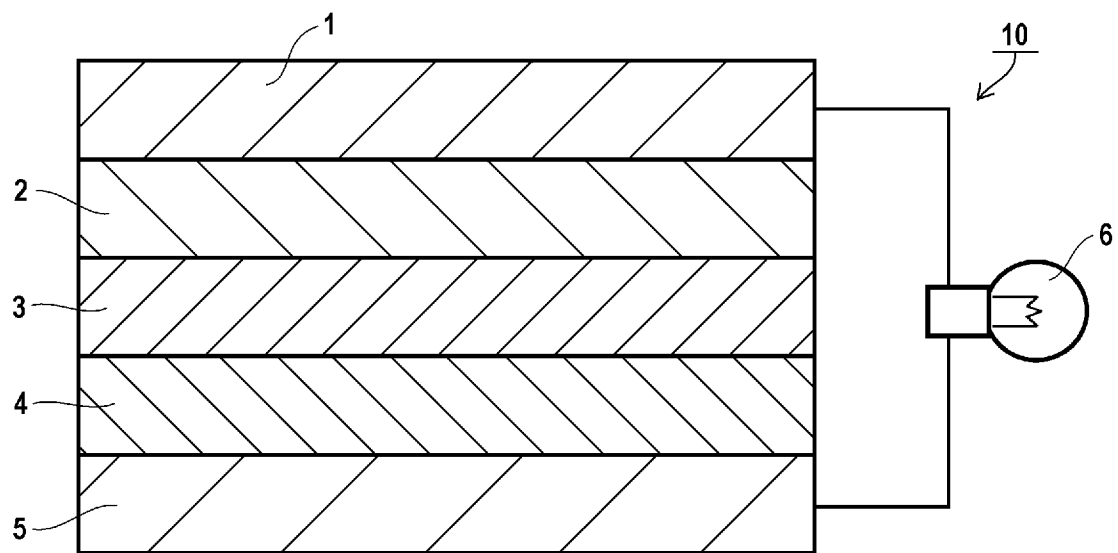


式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。 R^{14} は、水素原子又は置換基を示す。 A は水素原子又は置換基を示す。 n は1～1000の整数を示す。

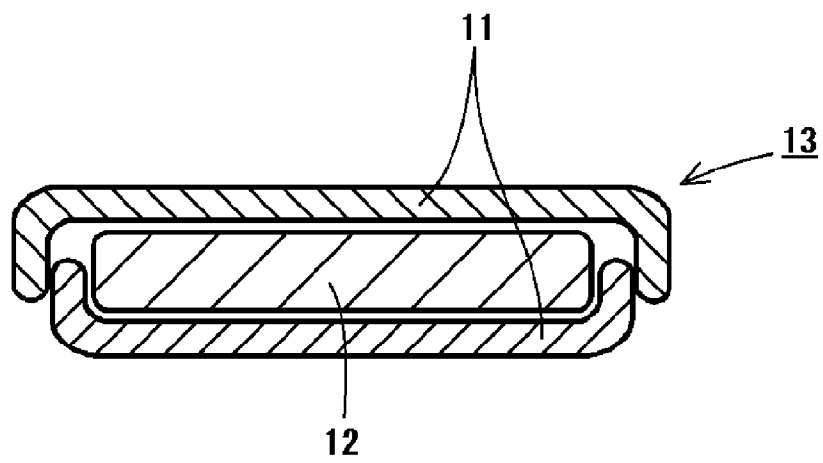
- [請求項5] 前記(B) バインダの含有量が、前記固体電解質組成物が含有する全固形成分中、0.01～10質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項6] (C) 活物質を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項7] 前記(C) 活物質が構成元素にSiを含む負極活物質である、請求項6に記載の固体電解質組成物。
- [請求項8] (D) 導電助剤を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項9] (E) 分散媒を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項10] 前記(E) 分散媒のSP値が $1.4 \sim 2.2 \text{ MPa}^{1/2}$ である、請求項9に記載の固体電解質組成物。
- [請求項11] 前記(A) 無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、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] 請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で形成した層を有する、全固体二次電池用シート。
- [請求項13] 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層が、請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物で形成した層である、全固体二次電池。
- [請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を塗布する工程を含む、全固体二次電池用シートの製造方法。
- [請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を塗布す

る工程を含む、全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/0585 (2010.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01B1/10 (2006.01) i
FI: H01M10/0562, H01M10/0585, H01M4/62 Z, H01M4/139, H01B1/06 A, H01B1/10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/0585, H01B1/06, H01B1/10

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2018-206703 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 December 2018	1-15
A	JP 2017-130264 A (FUJIFILM CORP.) 27 July 2017	1-15
A	WO 2017/018456 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 February 2017	1-15
A	WO 2016/136089 A1 (FUJIFILM CORP.) 01 September 2016	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06.03.2020

Date of mailing of the international search report
17.03.2020

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/JP2019/050939

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-206703 A	27.12.2018	(Family: none)	
JP 2017-130264 A	27.07.2017	(Family: none)	
WO 2017/018456 A1	02.02.2017	US 2018/0090787 A1	
		CN 107851841 A	
WO 2016/136089 A1	01.09.2016	US 2017/0352917 A1	
		CN 107251308 A	
		KR 10-2017-0107079 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)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 FI: H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/62 Z; H01M4/139; H01B1/06 A; H01B1/10																	
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）） H01M4/139; H01M4/62; H01M10/0562; H01M10/0585; H01B1/06; H01B1/10 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> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			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>P, A</td> <td>JP 2018-206703 A（三洋化成工業株式会社）27.12.2018（2018 - 12 - 27）</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-130264 A（富士フイルム株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27）</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/018456 A1（富士フイルム株式会社）02.02.2017（2017 - 02 - 02）</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/136089 A1（富士フイルム株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01）</td> <td>1-15</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	P, A	JP 2018-206703 A（三洋化成工業株式会社）27.12.2018（2018 - 12 - 27）	1-15	A	JP 2017-130264 A（富士フイルム株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27）	1-15	A	WO 2017/018456 A1（富士フイルム株式会社）02.02.2017（2017 - 02 - 02）	1-15	A	WO 2016/136089 A1（富士フイルム株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01）	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
P, A	JP 2018-206703 A（三洋化成工業株式会社）27.12.2018（2018 - 12 - 27）	1-15															
A	JP 2017-130264 A（富士フイルム株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27）	1-15															
A	WO 2017/018456 A1（富士フイルム株式会社）02.02.2017（2017 - 02 - 02）	1-15															
A	WO 2016/136089 A1（富士フイルム株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01）	1-15															
☐ 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 style="vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td style="vertical-align: top;"> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献													
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																
国際調査を完了した日 06.03.2020		国際調査報告の発送日 17.03.2020															
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） 近藤 政克 4X 9734 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/JP2019/050939

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-206703	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-130264	A	27.07.2017	(ファミリーなし)	
WO	2017/018456	A1	02.02.2017	US 2018/0090787	A1
				CN 107851841	A
WO	2016/136089	A1	01.09.2016	US 2017/0352917	A1
				CN 107251308	A
				KR 10-2017-0107079	A