

(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
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085637 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01M 10/52 (2010.01) *H01B 1/10* (2006.01)
H01M 10/562 (2010.01) *H01B 1/20* (2006.01)
H01M 10/58 (2010.01) *H01B 1/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038465

(22) 国際出願日: 2021年10月18日(18.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-177999 2020年10月23日(23.10.2020) JP
特願 2021-031967 2021年3月1日(01.03.2021) JP

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

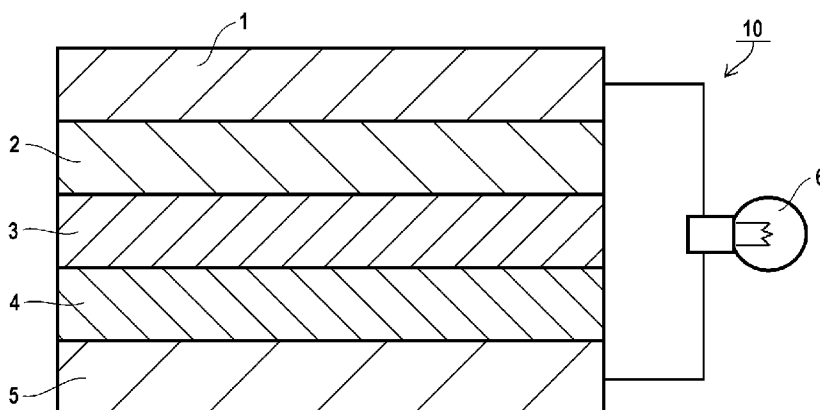
(72) 発明者: 串田 陽(KUSHIDA, Yo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 永田裕三(NAGATA, Yuzo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(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,

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

(54) 発明の名称: 無機固体電解質含有組成物、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及び全固体二次電池の製造方法



(57) Abstract: Provided is an inorganic solid electrolyte-containing composition containing an inorganic solid electrolyte, a polymer binder, and a dispersion medium, wherein the polymer binder: has a constituent component (X) derived from a polycondensable compound having a polycondensable group and a polymerized chain, and a constituent component (A) derived from a polycondensable compound having a specific functional group; includes a polymer having a constituent component (N) comprising a nitrogen atom and being contained in an amount of less than 10 mol% with respect to the total constituent components; and is dissolved in a dispersion medium. Also provided are an all-solid secondary battery sheet and an all-solid secondary battery using the inorganic solid electrolyte-containing composition, and methods for producing an all-solid secondary battery sheet and an all-solid secondary battery.

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 無機固体電解質とポリマーバインダーと分散媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、ポリマーバインダーが重縮合性基と重合鎖とを有する重縮合性化合物に由来する構成成分(X)と特定の官能基を有する重縮合性化合物に由来する構成成分(A)とを有し、窒素原子を含む構成成分(N)を全構成成分中に10モル%未満の含有量で有するポリマーを含んで分散媒に溶解する無機固体電解質含有組成物、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用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：

無機固体電解質含有組成物、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及び全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機固体電解質含有組成物、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及び全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 全固体二次電池は負極、電解質、正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性及び信頼性を大きく改善することができる。また長寿命化も可能になるとされる。更に、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べて高エネルギー密度化が可能となり、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] このような全固体二次電池において、構成層（固体電解質層、負極活物質層、正極活物質層等）を形成する物質として、無機固体電解質、活物質等が用いられる。この無機固体電解質、特に酸化物系無機固体電解質及び硫化物系無機固体電解質は、近年、有機電解液に迫る高いイオン伝導度を有する電解質材料として期待されている。このような無機固体電解質を用いた構成層は、生産性の向上等を考慮して、通常、無機固体電解質とバインダーとを含有する材料（構成層形成材料）を用いて形成される。このような構成層形成材料として、例えば、特許文献1には、固体電解質材料と、グラフトポリマーとを含有する固体電解質層スラリーが記載されている。特許文献1に記載のグラフトポリマーは、二つ以上のセグメントからなり、一つが主鎖を構成し、他がグラフト部分（側鎖）を構成する分岐型ポリマーであって、カルボキシ基等の極性官能基を有さないポリマーとされている。また、特許文献2

には、 pK_a が14以下である置換基X、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する置換基Y等の特定の置換基を持つ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーと、周期律表第一族又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：特開2011-014387号公報

特許文献2：特開2015-191865号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 無機固体電解質、活物質、導電助剤等の固体粒子で構成される構成層は、固体粒子同士の界面接触状態が制約されて、界面抵抗が上昇（伝導度が低下）しやすい。しかも、このような構成層を備えた全固体二次電池は繰り返して充放電すると徐々に電池性能が低下する（サイクル特性の低下を招く）。

また、全固体二次電池の製造に用いる構成層形成材料には、電池性能（例えば、抵抗、サイクル特性）の向上等の観点から、固体粒子が分散媒中に高度に分散していることが求められる。

しかも、近年、全固体二次電池の実用化に向けた開発が急速に進行しており、これに対応した対策も求められている。例えば、生産性の向上、製造コスト低減の観点から、固体粒子等の固形分濃度を高めた無機固体電解質含有組成物（スラリーの濃厚化）の実用が望まれている。しかし、固体粒子等の固形分濃度を高めると、優れた分散性を示す無機固体電解質含有組成物であっても経時により固体粒子がある程度の凝集若しくは沈殿することは避けられない。そのため、実用化に向けた構成層形成材料には、固形分濃度を高めても、経時により凝集若しくは沈殿した固体粒子を、調製直後（初期）の優れた分散状態に、再度分散させることができる特性（再分散特性）が求められる。

しかし、特許文献 1 及び 2 にはこの観点についての記載はない。

[0006] 本発明は、固体粒子の固形分濃度を高めても優れた分散特性（初期分散性及び再分散特性）を示す無機固体電解質含有組成物であって、低抵抗でサイクル特性にも優れた全固体二次電池の実現を可能とする無機固体電解質含有組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用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] 本発明者らは、上述の観点から、無機固体電解質及び分散媒と併用されるポリマーバインダーについて、種々検討を重ねた結果、ポリマーバインダーを、重合鎖を有する構成成分（X）と特定の官能基を有する構成成分（A）とを有し、窒素原子を含む構成成分（N）を低含有量で有するポリマーにより形成されるものとしたうえで、このポリマーバインダーに分散媒に対して粒子状で分散する特性ではなく溶解する特性を付与することにより、固体粒子の固形分濃度を高めても、また固体粒子が凝集等しても、調製後の優れた分散性（初期分散性）を再現できることを見出した。また、この特定のポリマーバインダー、無機固体電解質及び分散媒を含有する無機固体電解質含有組成物を構成層形成材料として用いることにより、低抵抗の構成層を備えた全固体二次電池用シート、更には低抵抗でサイクル特性にも優れた全固体二次電池を実現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 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、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、

ポリマーバインダーが、重合鎖を有する構成成分（X）と、下記官能基群（a）のうち少なくとも 1 つの官能基を有する構成成分（A）とを有し、窒

素原子を含む構成成分（N）を全構成成分中に10モル%未満の含有量で有するポリマーを含み、かつ上記分散媒に溶解する、無機固体電解質含有組成物。

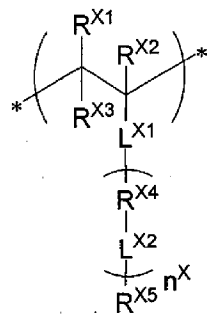
＜官能基群（a）＞

スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、チオエステル基、フルオロアルキル基、及びこれらの塩

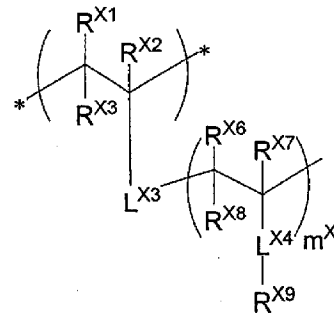
[0009] ＜2＞構成成分（X）が下記式（X1）又は（X2）で表される、＜1＞に記載の無機固体電解質含有組成物。

[化1]

式(X1)



式(X2)



式（X1）及び式（X2）中、

$R^{X1} \sim R^{X3}$ 及び $R^{X6} \sim R^{X8}$ は水素原子又は置換基を示す。 R^{X4} は炭化水素基又はアルキルシリル基を示す。 R^{X5} は置換基を示す。 R^{X9} は水素原子又は置換基を示す。

$L^{X1} \sim L^{X3}$ は連結基を示す。 L^{X4} は単結合又は連結基を示す。

n^X 及び m^X は平均重合度を示し、2以上の数である。

[0010] ＜3＞構成成分（N）がポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造中又は重合鎖以外の側鎖となる部分構造中にアミノ基を形成する窒素原子を含む構成成分である、＜1＞又は＜2＞に記載の無機固体電解質含有組成物。

＜4＞ポリマーが、コア部とこのコア部に結合する3本以上のアーム部とを

有する多分岐ポリマーであって、アーム部が上記構成成分（X）を含む、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

＜5＞ポリマーのガラス転移温度が－30℃以下である、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

＜6＞活物質を含有する、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

＜7＞導電助剤を含有する、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

＜8＞上記＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。

＜9＞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、固体電解質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層が、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層である、全固体二次電池。

＜10＞上記＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。

＜11＞上記＜10＞に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明は、固体粒子の固形分濃度を高めても優れた分散特性を示し、低抵抗でサイクル特性にも優れた全固体二次電池の実現を可能とする無機固体電解質含有組成物を提供できる。また、本発明は、この優れた無機固体電解質含有組成物で構成した層を有する、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池を提供できる。更に、本発明は、この無機固体電解質含有組成物を用いた、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

[0012] [図1]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コイン型全固体二次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

[0013] 本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、本発明において、成分の含有量、物性等について数値範囲を複数設定して説明する場合、数値範囲を形成する上限値及び下限値は特定の上限値及び下限値の組み合わせに限定されず、各数値範囲の上限値と下限値とを適宜に組み合わせた数値範囲とすることができる。

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

本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタアクリルの一方又は両方を意味する。（メタ）アクリレートについても同様である。

本発明において、置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本発明において、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、例えば後述する置換基Ｚが挙げられる。

本発明において、特定の符号で示された置換基等が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らな

い場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

本発明において、ポリマーは、重合体を意味するが、いわゆる高分子化合物と同義である。また、ポリマーバインダー（単にバインダーともいう。）は、ポリマーで構成されたバインダーを意味し、ポリマーそのもの、及びポリマーを含んで形成されたバインダーを包含する。

[0014] [無機固体電解質含有組成物]

本発明の無機固体電解質含有組成物は、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と、後述する構成成分を有するポリマーを含むポリマーバインダーと、分散媒とを含有する。

このポリマーバインダーは、無機固体電解質含有組成物に含有される分散媒に対して溶解する特性（可溶性）を有している。無機固体電解質含有組成物中でのポリマーバインダーは、その含有量にもよるが、通常、無機固体電解質含有組成物中において分散媒に溶解した状態で存在する。これにより、ポリマーバインダーが固体粒子を分散媒中に分散させる機能を安定的に発揮して、無機固体電解質含有組成物中における固体粒子の優れた（初期）分散性を維持できる。また、固体粒子が経時等により固体粒子が凝集若しくは沈殿しても、再度分散処理（混合処理）することにより、優れた初期分散性を再現できる。更に、固体粒子同士又は集電体との密着性を強化して、全固体二次電池のサイクル特性の改善効果を高めることもできる。

本発明において、無機固体電解質含有組成物中でポリマーバインダーが分散媒に溶解しているとは、分散媒にすべてのポリマーバインダーが溶解している態様に限定されず、例えば分散媒に対する下記溶解度が80%以上となるものであれば、無機固体電解質含有組成物中でポリマーバインダーの一部が不溶で存在していてもよい。

溶解度の測定方法は下記の通りである。すなわち、測定対象とするポリマーバインダーをガラス瓶内に規定量秤量し、そこへ無機固体電解質含有組成物が含有する分散媒と同種の分散媒100gを添加し、25℃の温度下、ミ

ックスローター上において80rpmの回転速度で24時間攪拌する。こうして得られた24時間攪拌後の混合液の透過率を以下条件により測定する。この試験（透過率測定）をバインダー溶解量（上記規定量）を変更して行い、透過率が99.8%となる上限濃度X（質量%）をポリマーバインダーの上記分散媒に対する溶解度とする。

<透過率測定条件>

動的光散乱（DLS）測定

装置：大塚電子製DLS測定装置 DLS-8000

レーザ波長、出力：488nm／100mW

サンプルセル：NMR管

[0015] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質が分散媒中に分散しており、スラリーであることが好ましい。無機固体電解質含有組成物中において、ポリマーバインダーは、分散媒に溶解し、かつ、無機固体電解質等の固体粒子と相互作用、好ましくは吸着して、固体粒子の分散特性を高める機能を果たす。本発明において、ポリマーバインダーの固体粒子に対する吸着は、物理的吸着だけでなく、化学的吸着（化学結合形成による吸着、電子の授受による吸着等）も含む。ポリマーバインダーが発揮する分散特性は、固体粒子の固形分濃度を高くても維持することができる。このときの固形分濃度は、後述する分散媒の含有量で決定される。本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質及び分散媒に対して上記のポリマーバインダーを組み合わせる含有しているから、固形分濃度を高めることもできる。固形分濃度は、組成物温度、固体粒子の種類等の変更により一義的に決定されないが、例えば、25℃において40質量%以上とすることができ、更には50質量%以上とすることもできる。

また、ポリマーバインダーは、無機固体電解質含有組成物で形成した構成層中において、無機固体電解質（更には、共存する、活物質、導電助剤）等の固体粒子同士（例えば、無機固体電解質同士、無機固体電解質と活物質、活物質同士）を結着させる結着剤として、機能する。更に、集電体等の

基材と固体粒子とを結着させる結着剤としても機能する。なお、無機固体電解質含有組成物中において、ポリマーバインダーは固体粒子同士を結着させる機能を有していてもいなくてもよい。

[0016] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、固形分濃度を高めても優れた分散特性を示し、構成層としたときに固体粒子を、他の固体粒子、更には基材に対して、結着させることができる。そのゆえに、この無機固体電解質含有組成物を構成層形成材料として用いることにより、低抵抗な構成層を有する全固体二次電池用シート、更には、伝導度が高く（低抵抗で）、サイクル特性にも優れた全固体二次電池を実現できる。

[0017] その理由の詳細はまだ明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、後述する各構成成分（X）、（A）及び（N）を有するポリマーバインダーは、無機固体電解質含有組成物中において、分散媒に溶解してポリマーの分子鎖が広がった状態で存在する。しかも、ポリマー中に存在する構成成分（X）によるバインダー同士の排除体積効果が増加する一方、浸透圧効果に起因するバインダー同士の斥力が増大していると考えられる。これにより、バインダー同士が凝集及び密着しにくく分散性が良化されて、バインダーに吸着している固体粒子も、凝集及び沈殿が抑制されて高度に分散することができる。そのため、固形分濃度を高めても優れた（初期）分散性を維持でき、また一旦凝集若しくは沈殿した固体粒子であっても、ポリマーバインダーの上記作用により、調製直後の優れた（初期）分散性を再現できる。更に、上記斥力により固体粒子の表面を全体的に被覆しにくく、固体粒子同士の直接的な接触（バインダーを介在しない接触）を、固体粒子同士の密着を大きく損なうことなく、維持できると考えられる。そのため、本発明の無機固体電解質含有組成物は、固体粒子同士を密着若しくは結着させながらも、固体粒子間の界面抵抗を低減してイオン若しくは電子の伝導阻害を抑制した構成層を形成できる。

本発明においては、上述のように、無機固体電解質含有組成物中及び構成層中における、無機固体電解質、分散媒及びポリマーバインダーの相互作用

（関連性）が改善され、無機固体電解質含有組成物の優れた分散特性と、構成層としたときの抵抗低減とを実現できる。それゆえに、低抵抗（高伝導度）と優れたサイクル特性とを兼ね備えた全固体二次電池を実現できる。また、本発明の無機固体電解質含有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の製造方法として、工業的製造、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法を適用できる。

[0018] 構成層に含有されるポリマーバインダーは、酸素（原子若しくは分子）等により劣化（酸化）しやすく、劣化の進行により固体粒子の結着性及び界面接触状態を徐々に低下させて、サイクル特性の更なる低下を引き起こす。また、工業的製造、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法においては、製造環境、保存環境等の酸素を完全に除去することは難しく、酸化劣化を避けることはできない。しかし、上記ポリマーを含むバインダーは、酸素等に対する酸化劣化耐性を好ましく発現することができ、無機固体電解質含有組成物、更に構成層の酸化劣化を抑制して、工業的製造法においても、酸化劣化によるサイクル特性の更なる低下を抑制可能な構成層を実現できる。

[0019] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、全固体二次電池用シート（全固体二次電池用電極シートを含む。）又は全固体二次電池の、固体電解質層又は活物質層の形成材料（構成層形成材料）として好ましく用いることができる。特に、全固体二次電池用電極シート又は活物質層の形成材料として好ましく用いることができ、この態様においても高いサイクル特性と高い伝導度とを達成できる。

[0020] 本発明の無機固体電解質含有組成物は非水系組成物であることが好ましい。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。）が好ましくは500ppm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、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが更に好ましく、50ppm以下であることが特に好ましい。無機固体電解質含有組成物が非水系組成物であると、無機固体電解質の劣化を抑制することができる。含水量は、無

機固体電解質含有組成物中に含有している水の量（無機固体電解質含有組成物に対する質量割合）を示し、具体的には、 $0.02\ \mu\text{m}$ 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を用いて測定された値とする。

[0021] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、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組成物という。）。

以下、本発明の無機固体電解質含有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。

[0022] <無機固体電解質>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質を含有する。

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に解離若しくは遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（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。本発明の全固体二次電池がリチウムイオン電池の場合、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。

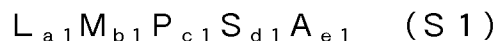
上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。例えば、無機固体電解質としては、（i）硫化物系無機固体電解質、（ii）酸化物系無機固体電解質、（iii）

）ハロゲン化物系無機固体電解質、及び、（i v）水素化物系無機固体電解質が挙げられ、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観点から、硫化物系無機固体電解質が好ましい。

[0023] （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、適宜にLi、S及びP以外の他の元素を含んでもよい。

[0024] 硫化物系無機固体電解質としては、例えば、下記式（S1）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。



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。

[0025] 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。

[0026] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、P及びSを含有するLi-P-S系ガラス、又はLi、P及びSを含有するLi-P-S系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム (Li_2S)、硫化リン (例えば五硫化二リン (P_2S_5))、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl) 及び上記 M で表される元素の硫化物 (例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2) の中の少なくとも 2 つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0027] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは 60 : 40 ~ 90 : 10、より好ましくは 68 : 32 ~ 78 : 22 である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0028] 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。

[0029] (i i) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子を含有し、かつ、周期律表第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。

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。上限は特に制限されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0030] 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 は $0.3 \leq x_a \leq 0.7$ を満たし、 y_a は $0.3 \leq y_a \leq 0.7$ を満たす。] (LLT) ; $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}_{m_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 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。) ; $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}_{z_c}\text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 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。) ; $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (x_d は $1 \leq x_d \leq 3$ を満たし、 y_d は $0 \leq y_d \leq 1$ を満たし、 z_d は $0 \leq z_d \leq 2$ を満たし、 a_d は $0 \leq a_d \leq 1$ を満たし、 m_d は $1 \leq m_d \leq 7$ を満たし、 n_d は $3 \leq n_d \leq 13$ を満たす。) ; $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}_{x_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (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。) ; $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ (x_f は $1 \leq x_f \leq 5$ を満たし、 y_f は $0 < y_f \leq 3$ を満たし、 z_f は $1 \leq z_f \leq 10$ を満たす。) ; Li_x

${}_g\text{S}_y{}_g\text{O}_z{}_g$ (x_g は $1 \leq x_g \leq 3$ を満たし、 y_g は $0 < y_g \leq 2$ を満たし、 z_g は $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$; $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{T a}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$) ; LISICON ($\text{Lithium super ionic conductor}$) 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 ($\text{Natrium super ionic conductor}$) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_{3-y_h}\text{O}_{12}$ (x_h は $0 \leq x_h \leq 1$ を満たし、 y_h は $0 \leq y_h \leq 1$ を満たす。) ; 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元素の一部を窒素元素で置換した LiPON ; LiPOD^1 (D^1 は、好ましくは、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Pt 及び Au から選ばれる1種以上の元素である。) 等が挙げられる。

更に、 LiA^1ON (A^1 は、 Si 、 B 、 Ge 、 Al 、 C 及び Ga から選ばれる1種以上の元素である。) 等も好ましく用いることができる。

[0031] (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、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の伝導性を有し、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 、 $\text{ADVANCED MATERIALS}$, 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 が好ましい。

[0032] (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、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。

[0033] 無機固体電解質は粒子であることが好ましい。この場合、無機固体電解質の粒子径（体積平均粒子径）は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

無機固体電解質の粒子径の測定は、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 mL 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°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日本産業規格（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。

[0034] 無機固体電解質は、1種を含有していても、2種以上を含有していてもよい。

無機固体電解質の、無機固体電解質含有組成物中の含有量は、特に制限されないが、結着性の点、更には分散性の点で、固形分 $100\text{ 質量}\%$ において、 $50\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $90\text{ 質量}\%$ 以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、 $99.9\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $99.5\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $99\text{ 質量}\%$ 以下であることが特に好ましい。

ただし、無機固体電解質含有組成物が後述する活物質を含有する場合、無

機固体電解質含有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。

本発明において、固形分（固形成分）とは、無機固体電解質含有組成物を、1 mmHgの気圧下、窒素雰囲気下150℃で6時間乾燥処理したときに、揮発若しくは蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0035] ＜ポリマーバインダー＞

本発明の無機固体電解質含有組成物が含有するポリマーバインダーは、後述する各構成成分を有するポリマーを含んで形成され、無機固体電解質含有組成物に含有されている分散媒に溶解するポリマーバインダーを1種又は2種以上含んでいる。このポリマーバインダーを無機固体電解質及び分散媒と併用することにより、固形分濃度を高めても無機固体電解質含有組成物に優れた分散特性を発現させ、かつ構成層としたときに固体粒子の結着力を維持しながら界面抵抗の上昇を低減することができる。

[0036] 本発明において、ポリマーバインダーに含まれ、このポリマーバインダーを形成するポリマー（バインダー形成ポリマーともいう。）は、ポリマーバインダーを分散媒に溶解させ、かつ、後述する各構成成分（X）、（A）及び（N）を有している。ポリマーバインダーの分散媒への溶解については上述の通りである。

[0037] ー 構成成分（X） ー

バインダー形成ポリマーが有する構成成分（X）は、重合鎖を有する構成成分である。バインダー形成ポリマーが構成成分（X）を有することにより、ポリマーバインダー同士の排除体積効果を高めることができ、分散特性を改善できる。

この構成成分（X）は、重合鎖を有していればよく、例えば、重縮合性基と重合鎖とを有する重縮合性化合物に由来する構成成分が挙げられる。重縮合性基としては、バインダー形成ポリマーの主鎖構造に応じて適宜に決定され、例えば、後述する逐次重合ポリマーである場合、縮合性官能基が選択さ

れ、連鎖重合ポリマーである場合、重合性基（エチレン性不飽和基）が選択される。

[0038] この構成成分（X）は、窒素原子を含んでいてもよく、例えば、重合鎖を形成する構成成分が窒素原子を含んでいてもよく、より具体的にはアクリルアミド由来の構成成分であってもよい。本発明の好ましい一形態において、構成成分（X）がポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造中又は重合鎖以外の側鎖となる部分構造中にアミノ基を形成する窒素原子を有する場合（構成成分（N）にも相当する場合）、構成成分（X）ではなく、構成成分（N）に帰属する。一方、本発明において、構成成分（X）は窒素原子を含んでいないものでもよい。

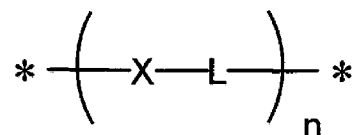
構成成分（X）は、後述する官能基群（a）から選択される官能基を有していてもよいが、有していないことが好ましい。すなわち、構成成分（X）は構成成分（A）に相当しないことが好ましい。ただし、構成成分（X）の重合鎖が後述する連結基として下記官能基を含んでいても、この官能基は連結基として機能するものであって下記官能基群（a）から選択される官能基としない。また、構成成分（X）が後述する重縮合性基と重合鎖とを有する化合物に由来するものである場合、この重縮合性基と重合鎖とを連結する上述の連結基に官能基を有していても、この官能基は固体粒子に対する吸着若しくは密着機能を十分に発揮しないため、構成成分（X）が官能基を有していない態様（構成成分（A）に相当しない構成成分）に包むものとする。

[0039] 重合鎖は、バインダー形成ポリマーの側鎖を構成する分子鎖であって、1種又は2種以上の繰り返し単位が2つ以上結合した分子鎖である。例えば、通常のポリマー、具体的には、後述する逐次重合ポリマー又は連鎖重合ポリマーからなる鎖を特に限定されることなく適用できる。この重合鎖は、その主鎖中にアミノ基を形成する窒素原子を有さないこと、例えば、主鎖がポリアルキレンイミン以外、及びポリアルキルアミン以外のポリマーで形成される分子鎖であることが好ましい。本発明においては、下記式（L_p）で表される繰り返し単位を有する重合鎖（例えばポリエーテルからなる重合鎖、ポリ

シロキサンからなる重合鎖）が好ましく、（メタ）アクリルポリマーからなる重合鎖がより好ましい。

[0040] [化2]

式 (L_p)



上記式 (L_p) において、Xは2価の置換基を示し、Lは単結合又は連結基を示し、nは（平均）重合度を示す。

Xとしてとりうる置換基は、特に制限されず、後述する置換基Zから適宜に選択された基から水素原子を更に1つ除去した基が挙げられ、好ましくは、分散特性の点で、後述するR^{x4}としてとりうる各基が挙げられる。Xは置換基を有していてもよく、特に式 (L_p) で表される繰り返し単位を有する重合鎖が連鎖重合ポリマーからなる鎖である場合、後述する式 (X2) における $\text{---L}^{\text{x4}}\text{---R}^{\text{x9}}$ で表される基を有していることが好ましい。

Lは、重合鎖の種類に応じて選択され、例えば、連鎖重合ポリマーからなる鎖である場合、単結合をとり、逐次重合ポリマーからなる鎖である場合、連結基をとる。Lとしてとりうる連結基は、別の繰り返し単位と結合しうる基であれば特に制限されず、重合鎖の種類に応じて適宜に選択される。この連結基は、通常、ヘテロ原子を有する連結基であり、例えば、エステル結合 (---CO---O---)、エーテル結合 (---O---)、カーボネート結合 (---O---CO---O---)、アミド結合 ($\text{---CO---N(R}^{\text{N}}\text{)---}$)、ウレタン結合 ($\text{---N(R}^{\text{N}}\text{)---CO---}$)、ウレア結合 ($\text{---N(R}^{\text{N}}\text{)---CO---N(R}^{\text{N}}\text{)---}$)、イミド結合 ($\text{---CO---N(R}^{\text{N}}\text{)---CO---}$) が挙げられる。上記各結合において、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のアリール基を示す。なお、上記連結基はいずれの結合部分が上記Xと結合してもよい。連結基としては、窒素原子を含まない基が好ましく、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合等がより好ましい。

n は、（平均）重合度を示し、2以上であればよく、後述する重合鎖の数平均分子量を考慮して適宜に決定される。例えば、重合度 n としては、3～500が好ましく、4～300がより好ましく、4～100が更に好ましい。なお、各数値範囲における上限として、50、40又は15とすることもできる。

重合鎖において、2以上有する繰返し単位は、同一でも異なってもよい。2以上の繰返し単位が異なる場合、結合様式は特に制限されず、ランダムでも交互でもブロックでもよい。

[0041] 上記式 (L_p) で表される繰返し単位を有する重合鎖としては、例えば、連鎖重合ポリマーからなる鎖、逐次重合ポリマーからなる重合鎖等が挙げられ、より具体的には、（メタ）アクリルポリマーからなる重合鎖、ポリスチレンからなる重合鎖、ポリエーテルからなる重合鎖、ポリエステルからなる重合鎖、ポリカーボネートからなる重合鎖、ポリシロキサンからなる重合鎖が好ましく挙げられる。

[0042] ポリエーテルからなる重合鎖としては、ポリアルキレンオキシ鎖、ポリアリーレンオキシ鎖等が挙げられ、アルキレン基及びアリーレン基は、後述する置換基 Z から適宜に選択されたアルキル基又はアリール基から水素原子を更に1つ除去した基が挙げられ、好ましくは、後述する R^{x4} としてとりうるアルキレン基及びアリーレン基が挙げられる。

[0043] ポリシロキサンからなる重合鎖としては、 $-(SiR_2-O)_n-$ で表される構造を有する重合鎖が好ましい。Rは、水素原子又は置換基を示し、置換基が好ましい。置換基としては、特に制限されず、後述する置換基 Z から選択されるものが挙げられ、アルキル基又はアリール基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。（平均）繰返し数 n は上述の通りである。ポリシロキサンからなる重合鎖を有する構成成分 (X) としては、例えば、末端（メタ）アクリル変性シリコーン化合物（例えば信越シリコーン社製の商品番号 $X-22-174ASX$ 等）に由来する構成成分が挙げられる。

[0044] ポリエステルからなる重合鎖としては、公知のポリエステルからなる鎖が挙げられる。例えば、アルキレングリコール等のポリオールと、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸等の多塩基酸との反応により得られるポリエステル重合鎖、更にはカプロラクトンモノマー等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステル重合鎖が挙げられる。

[0045] 連鎖重合ポリマーからなる鎖としては、(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖、ポリスチレンからなる重合鎖が好ましく挙げられる。

(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖としては、後述する(メタ)アクリル化合物(M1)に由来する構成成分、後述するビニル化合物(M2)に由来する構成成分を有することが好ましい。中でも、1種若しくは2種以上の(メタ)アクリル酸エステル化合物に由来する構成成分を有する重合鎖がより好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構成成分を有する重合鎖が更に好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物は、炭素数4以上(好ましくは炭素数6以上)の長鎖アルキル基のエステル化合物を含むことが好ましく、更に炭素数3以下の短鎖アルキル基のエステル化合物を含むこともできる。重合鎖中における各構成成分の含有量は、特に制限されず、適宜に設定される。例えば、重合鎖中における(メタ)アクリル化合物(M1)に由来する構成成分の含有量は、例えば、30～100質量%であることが好ましく、50～80質量%とすることもできる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構成成分の含有量は、50～100質量%であることが好ましく、60～80質量%とすることもできる。また、(メタ)アクリル酸長鎖アルキルエステル化合物に由来する構成成分と(メタ)アクリル酸短鎖アルキルルエステル化合物に由来する構成成分とを含む場合、(メタ)アクリル酸長鎖アルキルエステル化合物に由来する構成成分の含有量は、20～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましく、(メタ)アクリル酸短鎖アルキルルエステル化合物に由来する構成成分の含有量は、5～80質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

[0046] 上記重合鎖の末端に結合する基は、特に制限されず、重合方法等により適宜の基をとりうる。例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基が挙げられ、好ましくは、分散特性の点で、アルキル基（炭素数は好ましくは1～20、より好ましくは4～20、更に好ましくは4～12）が挙げられる。この基は、更に置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

[0047] 上記重合鎖は直接又は連結基を介して上記重縮合性基と結合していることが好ましい。

このような連結基としては、特に限定されないが、例えば、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）、アルケニレン基（炭素数は2～6が好ましく、2～3がより好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～24が好ましく、6～10がより好ましい）、酸素原子、硫黄原子、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のアリール基を示す。）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-O-P(OH)(O)-O-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-P(OH)(O)-O-$ ）、又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせる基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせる基がより好ましい。連結基としては、上記重合鎖の合成に用いる連鎖移動剤（例えば3-メルカプトプロピオン酸）、重合開始剤等に由来する構造部を含む連結基、更には、この構造部と、上記連鎖移動剤と反応する（メタ）アクリル化合物（M1）に由来する構造部とが結合した連結基も好ましく挙げられる。連結基の具体例としては、実施例で合成したポリマーが含む構成成分（X）中の連結基が挙げられる。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は以下の通りである。

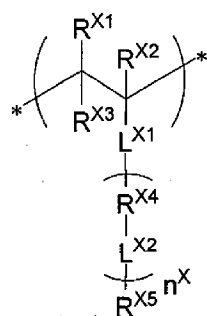
本発明において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることが更に好

ましい。連結基の連結原子数は12以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、8以下であることが特に好ましい。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、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ の場合、連結基を構成する原子の数は10となるが、連結原子数は5となる。

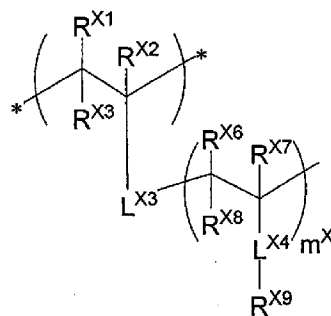
[0048] 構成成分(X)は、下記式(X1)又は(X2)で表される構成成分が好ましい。

[化3]

式(X1)



式(X2)



[0049] 上記式(X1)において、 $\text{R}^{\text{X}1} \sim \text{R}^{\text{X}3}$ は水素原子又は置換基を示す。 $\text{R}^{\text{X}1} \sim \text{R}^{\text{X}3}$ 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Zから選択される基を挙げることができる。中でも、アルキル基又はハロゲン原子が好ましい。 $\text{R}^{\text{X}1}$ 及び $\text{R}^{\text{X}3}$ はそれぞれ水素原子が好ましく、 $\text{R}^{\text{X}2}$ は水素原子又はメチルが好ましい。

[0050] $\text{L}^{\text{X}1}$ は連結基を示す。 $\text{L}^{\text{X}1}$ として採りうる連結基としては、上記重縮合性基と上記重合鎖とを連結する上述の連結基を特に制限されることなく適用できる。ただし、 $\text{L}^{\text{X}1}$ は、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 基を含む基、酸素原子が更に好ましく、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 基が特に好ましい。また、連結基を構成する原子の数及び連結原子数は上述の通りであるが、 $\text{L}^{\text{X}1}$ を構成する原子の数は1～6であることが特に好ましく、連結原子数は1～3であることが更に好ましい。

[0051] $\text{R}^{\text{X}4}$ は炭化水素基又はアルキルシリレン基を示す。

$\text{R}^{\text{X}4}$ としてとりうる炭化水素基は、特に制限されず、アルキレン基、アル

ケニル基、アリーレン基等が挙げられ、アルキレン基が好ましい。 R^{x4} としてとりうるアルキレン基等は後述する置換基 Z の対応する各基から水素原子を更に1つ除去した基が挙げられる。ただし、アルキレン基の炭素数は、1～8であることがより好ましい。 $-(R^{x4}-L^{x2})-$ がアルキレンオキシ基である場合、アルキレン基の炭素数は1～6であることが更に好ましい。

R^{x4} としてとりうるアルキルシリレン基は、特に制限されず、上述の、 $-(SiR_2-O)_n-$ で表される構造を有する重合鎖における $-SiR_2-$ 基が好ましく挙げられる。

[0052] L^{x2} は連結基を示し、 L としてとりうる連結基と同義である。

R^{x5} は、置換基を示し、上記式 (L_p) で表される繰り返し単位を有する重合鎖の末端に結合する基と同義である。 R^{x5} としてとりうる置換基は、更に置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

n^x は、平均重合度を示し、2以上の数であり、上記式 (L_p) で表される繰り返し単位を有する重合鎖の平均重合度 n と同義である。

[0053] 上記式 $(X1)$ における各置換基、連結基は、窒素原子を含まないことが好ましい。

上記式 $(X1)$ で表される構成成分は、1つの成分中に、繰り返し単位 $-(R^{x4}-L^{x2})-$ を1種有していてもよく、2種以上有していてもよい。

バインダー形成ポリマーが式 $(X1)$ で表される構成成分を複数有する場合、式 $(X1)$ で表される構成成分は同一でも異なってもよい。

[0054] 式 $(X1)$ で表される構成成分における、 L^{x1} に結合する重合鎖 $-(R^{x4}-L^{x2})n^x-$ としては、例えば、上述の、逐次重合ポリマーからなる鎖が好ましく挙げられ、ポリエーテルからなる重合鎖、ポリシロキサンからなる重合鎖、ポリエステルからなる重合鎖、ポリカーボネートからなる重合鎖等が特に好ましく挙げられる。

[0055] 上記式 $(X2)$ において、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は水素原子又は置換基を示し、式 $(X1)$ における $R^{x1} \sim R^{x3}$ と同義である。

[0056] L^{x3} は連結基を示す。 L^{x3} として採りうる連結基としては、上記重縮合性

基と上記重合鎖とを連結する上述の連結基を特に制限されることなく適用できる。ただし、上記重合鎖の合成に用いる連鎖移動剤等に由来する構造部を含む連結基が更に好ましく、この構造部と、連鎖移動剤と反応する（メタ）アクリル化合物（M1）に由来する構造部とが結合した連結基が特に好ましい。例えば、 $-\text{COO}-\text{アルキレン基}-\text{OCO}-\text{アルキレン基}-\text{S}-\text{基}$ （アルキレン基は $\text{R}^{\text{X}4}$ としてとりうるアルキレン基と同義である。）が挙げられ、具体的には、3-メルカプトプロピオン酸とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物に含まれる連結基が挙げられる。

[0057] 上記式（X2）において、 $\text{R}^{\text{X}6} \sim \text{R}^{\text{X}8}$ は水素原子又は置換基を示し、式（X1）における $\text{R}^{\text{X}1} \sim \text{R}^{\text{X}3}$ と同義である。

$\text{L}^{\text{X}4}$ は単結合又は連結基を示す。 $\text{L}^{\text{X}4}$ として採りうる連結基としては、上記重縮合性基と上記重合鎖とを連結する上述の連結基を特に制限されることなく適用できる。ただし、 $\text{L}^{\text{X}4}$ として採りうる連結基は、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{基}$ を含む基又は $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{基}$ （ R^{N} は上記の通り。）を含む基が更に好ましく、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{基}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{基}$ が特に好ましい。また、連結基を構成する原子の数及び連結原子数は上述の通りであるが、 $\text{L}^{\text{X}4}$ を構成する原子の数は1～6であることが特に好ましく、連結原子数は1～3であることが更に好ましい。

$\text{R}^{\text{X}9}$ は水素原子又は置換基を示し、置換基であることが好ましい。 $\text{R}^{\text{X}9}$ としてとりうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基Zから選択される基を挙げることができる。中でも、アルキル基又はアリール基が好ましく、炭素数4以上の長鎖アルキル基がより好ましい。 $\text{R}^{\text{X}9}$ としてとりうる置換基は、更に置換基（例えばハロゲン原子）を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

[0058] m^{X} は、平均重合度を示し、2以上の数であり、上記式（L_p）で表される繰り返し単位を有する重合鎖の平均重合度nと同義である。

[0059] 上記式（X2）における各置換基、連結基は、窒素原子を含まないことが好ましい。

上記式（X2）で表される構成成分は、1つの成分中に、繰り返し単位を1種有していてもよく、2種以上有していてもよい。

バインダー形成ポリマーが式（X2）で表される構成成分を複数有する場合、式（X2）で表される構成成分は同一でも異なってもよい。

[0060] 式（X2）で表される構成成分における、 $L \times 3$ に結合する重合鎖としては、例えば、上述の、連鎖重合ポリマーからなる鎖が好ましく挙げられ、（メタ）アクリルポリマーからなる重合鎖、ポリスチレンからなる重合鎖が特に好ましく挙げられる。

[0061] 構成成分（X）は、重縮合性基としてエチレン性不飽和基を有し、連結基として $-C(=O)-O-$ を含む（メタ）アクリル酸重合鎖エステル化合物に由来する構成成分が好ましい。

[0062] 構成成分（X）は、ポリマーバインダー同士の排除体積効果をより一層高めて優れた分散特性を実現できる点で、例えば、SP値が $16.0 \sim 22.5 MPa^{1/2}$ であることが好ましく、 $16.0 \sim 21.5 MPa^{1/2}$ であることがより好ましい。構成成分（X）のSP値は後述する方法により算出した値である。構成成分（X）と後述する分散媒とのSP値の差（絶対値）は、特に制限されないが、ポリマーバインダーの分散媒への溶解性、及び分散特性の向上の点で、 $0.0 \sim 6.0 MPa^{1/2}$ が好ましく、 $0.0 \sim 3.0 MPa^{1/2}$ がより好ましく、 $0.0 \sim 2.0 MPa^{1/2}$ が更に好ましく、 $0.0 \sim 1.0 MPa^{1/2}$ が特に好ましい。

構成成分（X）としては、繰り返し単位の重合度が2以上であればよいが、好ましくは、後述する測定方法における数平均分子量が200以上のマクロモノマーに由来する構成成分であることが好ましい。マクロモノマーの数平均分子量は、分散特性の点で、 $1,000 \sim 100,000$ が好ましく、 $1,000 \sim 50,000$ がより好ましく、 $2,000 \sim 20,000$ が更に好ましく、 $2,000 \sim 10,000$ とすることもできる。

[0063] 構成成分（X）としては、特に制限されないが、後述する（メタ）アクリル化合物（M1）に由来する構成成分若しくは後述するビニル化合物（M2

）に由来する構成成分、又はこれら化合物（M1）若しくは（M2）に重合鎖を導入（置換）した化合物に由来する構成成分であることが好ましい。

[0064] 構成成分（X）の具体例としては、実施例で合成したポリマーが有するもの及び下記に示すものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。具体例中、 R^Y 及び R^Z は連結基又は置換基を示す。なお、下記具体例においては、繰り返し単位の重合度を具体的に示しているが、本発明においては適宜に変更できる。

[0065]

のうち少なくとも1つ（1種）の官能基を有する構成成分である。バインダー形成ポリマーが構成成分（A）を有することにより、固体粒子との吸着性若しくは密着性を強化できる。

構成成分（A）は、官能基を少なくとも1つ（1種）有していればよく、通常、1～3種の官能基を有していることが好ましい。

この構成成分（A）は、上記官能基を有していればよく、例えば、下記官能基群（a）のうち少なくとも1つの官能基を有する重縮合性化合物に由来する構成成分が挙げられる。重縮合性化合物は、上記官能基を有する限り特に制限されないが、重縮合性基と、極性官能基又は上記官能基を有する置換基と、適宜に重縮合性基及び置換基を連結する連結基とを有する化合物であることが好ましい。重縮合性基としては、上記構成成分（X）における重縮合性基と同義である。置換基としては、特に制限されないが、例えば、後述する置換基Zから選択される基が挙げられ、アルキル基が好ましい。連結基としては、上記重縮合性基と上記重合鎖とを連結する上述の連結基を特に制限されることなく適用できる。ただし、 $-CO-O-$ 基又は $-CO-NR^N-$ 基が特に好ましい。

[0067] 構成成分（A）は、重合鎖を有さないことが好ましく、例えば上記官能基を有する下記置換基が非重合性の置換基であること、更に上記官能基を有さない重合鎖を有することが好ましい。本発明の一形態において、構成成分（A）が重合鎖を有する場合、重合鎖及び官能基の作用の強弱に応じて適宜の構成成分に帰属されるが、例えば構成成分（A）に帰属されることが好ましい。また、構成成分（A）は、窒素原子を含んでいてもよいが、含んでいないこと（構成成分（N）に相当しない構成成分）が好ましい。本発明の好ましい一形態においては、構成成分（A）がアミノ基を形成する窒素原子を含む場合（構成成分（N）にも相当する場合）、構成成分（A）ではなく、構成成分（N）に帰属する。

[0068] <官能基群（a）>

スルホン酸基（スルホ基）、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシ基、ヒド

ロキシ基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、チオール基（スルファニル基）、エーテル基、チオエーテル基、チオエステル基、フルオロアルキル基、及びこれらの塩

[0069] 官能基群（a）に含まれる、スルホン酸基、リン酸基（ホスホリル基）、ホスホン酸基等は、それぞれ、特に制限されないが、後述する置換基Zの対応する基と同義である。

ジカルボン酸無水物基としては、特に制限されないが、ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基、更には重合性ジカルボン酸無水物が共重合してなる構成成分自体を包含する。ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基としては、環状ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基が好ましい。例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の非環状ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水フマル酸、無水コハク酸、無水イタコン酸等の環状ジカルボン酸無水物等が挙げられる。重合性ジカルボン酸無水物としては、特に制限されないが、分子内に不飽和結合を有するジカルボン酸無水物が挙げられ、好ましくは重合性環状ジカルボン酸無水物である。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

[0070] エーテル基（ $-O-$ ）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、チオエステル基（ $-CO-S-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-CS-S-$ ）は、それぞれ括弧内に示す結合を意味する。これらの基に結合する末端基は、特に制限されず、後述する置換基Zから選択される基を挙げることができ、例えばアルキル基を挙げることができる。なお、エーテル基は、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基等に含まれるが、これらに含まれる $-O-$ をエーテル基としない。チオエーテル基についても同様とする。本発明の一形態において、エーテル基、チオエーテル基及びチオエステル基は、上述の重合鎖を構成しない基であり、例えば上記式（ L_p ）のLに相当する各基ではないことが好ましい。

フルオロアルキル基は、アルキル基若しくはシクロアルキル基の少なくとも

も1つの水素原子をフッ素原子で置換した基であり、その炭素数は、1～20が好ましく、2～15がより好ましく、3～10が更に好ましい。炭素原子上のフッ素原子数は水素原子の一部を置き換えたものでもよく、すべて置き換えたもの（パーフルオロアルキル基）でもよい。

スルホン酸基（スルホ基）、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシ基等の塩をとりうる基は塩を形成していてもよい。塩としては、各種の金属塩、アンモニウム若しくはアミンの塩等が挙げられる。

構成成分（A）が有する官能基は、固体粒子との吸着性（密着性）、更には分散特性の点で、カルボキシ基又はヒドロキシ基が好ましい。構成成分（A）が2種以上の官能基を有する場合、その組み合わせは、特に制限されず、適宜に決定することができる。例えば、カルボキシ基とヒドロキシ基との組み合わせが好ましい。

[0071] 構成成分（A）を導く重縮合性化合物は、上記官能基を有する限り特に制限されず、バインダー形成ポリマーを構成する原料化合物に上記官能基を導入した化合物が挙げられる。例えば、後述する、（メタ）アクリル化合物（M1）若しくはビニル化合物（M2）、又はこれら化合物（M1）若しくは（M2）に上記官能基を導入した化合物が挙げられる。

[0072] — 構成成分（N） —

バインダー形成ポリマーを形成する構成成分（N）は窒素原子を含む構成成分である。バインダー形成ポリマーが構成成分（N）を過剰に有していると、ポリマーバインダーが酸化劣化しやすく、全固体二次電池のサイクル特性を低下させる。そのため、本発明では、サイクル特性の低下を抑制する点で、構成成分（N）を、バインダー形成ポリマーの（主鎖を構成する）全構成成分中に10モル%未満の含有量で含有させる。

この構成成分（N）は、成分中のいずれかに窒素原子を含んでいればよく、バインダー形成ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造、又は側鎖に窒素原子を有している。

[0073] 本発明の好ましい一形態において、構成成分（N）は、窒素原子を含む構

成成分であって、重合鎖を有する構成成分でもよく、重合鎖を有さない構成成分（低分子構成成分）でもよい。窒素原子は、バインダー形成ポリマーの側鎖のうち重合鎖以外の部分構造中に有していることが好ましい。

本発明の別の好ましい一形態において、構成成分（N）は、ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造中又は重合鎖以外の側鎖となる部分構造中にアミノ基を形成する窒素原子を含む構成成分である。本形態において、構成成分（N）が有するアミノ基は、1価のアミノ基（ $-NR^{NN}_2$ ）、2価のアミノ基（イミノ基ともいう。 $>NR^{NN}$ ）、3価のアミノ基（ $-N<$ ）、更に4価のアミノ基（アンモニウム塩）を含む。上記 R^{NN} は水素原子又は置換基（好ましくは後述する置換基Z）を示す。ただし、ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造中に存在するアミノ基は、単独でアミノ基となる特性基であって、主鎖中において、カルボニル基、エステル結合等の特性基若しくは官能基とともにアミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合等の官能基（結合）を形成しないものをいう。

上記両態様において、重合鎖としては、1種又は2種以上の繰り返し単位が2つ以上結合した分子鎖が挙げられ、具体的には、上記構成成分（X）で説明した重合鎖が挙げられる。

構成成分（A）は、上記官能基群（a）から選択される官能基を有していてもよいが、有していないことが好ましい。

上述のように、構成成分（X）、（A）及び（N）はそれぞれ重合鎖、特定の官能基又は上記窒素原子を必須とする点で、互いに相違するが、ある構成成分が、構成成分（X）、（A）及び（N）のいずれにも相当する場合、ある構成成分を優先的に構成成分（N）に帰属することも好ましい態様の1つである。

[0074] このような構成成分（N）としては、重縮合性基と非重合体の置換基と、適宜に重縮合性基及び置換基を連結する連結基とを有する重縮合性化合物に由来する構成成分が挙げられる。重縮合性基、非重合性の置換基及び連結基は、それぞれ、上記構成成分（A）における重縮合性基、置換基及び連結基

と同義である。構成成分（N）としては、例えば、ポリアルキレンイミン、ポリアルキルアミン、ポリ（メタ）アクリルアルキルアミン、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン等のポリマーを構成する構成成分、更には置換基としてアミノ基を有する構成成分等が挙げられる。本発明の一形態において、上記ポリマーを構成する構成成分の中でも、ポリアルキレンイミン、ポリアルキルアミン、ポリ（メタ）アクリルアルキルアミン、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリロニトリルを構成する構成成分が好ましく挙げられる。

バインダー形成ポリマーは、上記の各構成成分を、1種又は2種以上有していてもよい。

バインダー形成ポリマーは、上記の各構成成分に加えて、その他の構成成分、例えば後述する（メタ）アクリル化合物（M1）又はビニル化合物（M2）に由来する構成成分を有していてもよい。

本発明において、各構成成分、特にその他の構成成分は、架橋性基、例えば、エチレン性不飽和基、例えば炭素－炭素二重結合を有さないことが好ましい。

[0075] ー バインダー形成ポリマー ー

バインダー形成ポリマーは、上述の各構成成分を有して分散媒に溶解するポリマーであれば特に制限されず、公知の各種ポリマーを用いることができる。

バインダー形成ポリマーの一次構造（構成成分の結合様式）は、特に制限されず、ランダム構造、ブロック構造、交互構造、グラフト構造等のいずれの結合様式をもとりうる。また、バインダー形成ポリマーの分子構造は、特に制限されず、分岐構造、多分岐構造（グラフト構造、スター構造、樹状構造等）等が挙げられる。中でも、分岐構造又はスター構造であることがより好ましい。

本発明において、（多）分岐構造とは、ポリマーの重合鎖が分岐構造を有

しているものをいい、例えば主鎖に対して別の重合鎖（側鎖）が1本又は複数本結合している構造をいう。分岐構造のポリマーは、主鎖に対して1本の重合鎖が（側鎖として）枝状に結合している構造をいい、例えば、重合鎖を有する構成成分（X）を含むポリマー構造をいう。また、多分岐構造のうち、スター構造のポリマー（スターポリマーともいう。）は、中心となるコア部（分岐点）に複数（通常3本以上）のアーム部（重合鎖）が放射状に結合した構造を有しており、ポリマー1分子中に通常1つのコア部を有する。これに対して、グラフト構造のポリマーは、1つの主鎖に多数の重合鎖が（側鎖として）枝状に結合しているポリマーをいい、樹状構造のポリマーは複数のコア部を有するポリマーをいう。

スターポリマーにおいて、コア部は、3価以上の価数を持つ原子又は連結基であり、価数は3～8価が好ましく、3～6価がより好ましい。コア部としては、公知のコア部を適宜に選択でき、例えば後記コア部が挙げられる。スターポリマーにおいて、1つのコア部に結合するアーム部の数は、通常3本以上であり、コア部の価数と同じであることが好ましい。

[0076] 以下にバインダー形成ポリマーについて説明するが、その内容は、直鎖構造のバインダー形成ポリマー、更には（多）分岐構造のバインダー形成ポリマーにおける、アーム部、各重合鎖（主鎖及び側鎖）を構成する重合鎖について、適用できる。

バインダー形成ポリマー（すなわち、直鎖構造のポリマーに加えて上記のアーム部及び各重合鎖を含む。）としては、例えば、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合及びシリルオキシ結合から選ばれる少なくとも1種の結合、又は炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーが好ましく挙げられる。本発明において、バインダー形成ポリマーの主鎖は、ポリアルキレンイミン以外、及びポリアルキルアミン以外のポリマーで形成される分子鎖であることが好ましい。

[0077] 本発明において、ポリマー（上記のアーム部及び各重合鎖を含む。）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基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基とみなす分岐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末端基は主鎖に含まない。これに対して、ポリマーの側鎖とは、主鎖以外の分岐鎖をいい、短鎖及び長鎖を含む。ポリマーの末端基は、特に制限されず、重合方法等により適宜の基をとりうる。例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、更には重合開始剤等の残基が挙げられる。

[0078] 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、構成成分（繰返し単位）中に含まれる態様及び／又は異なる構成成分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く、1～6種が好ましく、1～4種がより好ましい。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とのセグメント化された主鎖でもよい。

上記結合のうちウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合又はエステル結合を主鎖に有するポリマーとしては、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、ポリシロキサン等の逐次重合（重縮合、重付加若しくは付加縮合）ポリマー、又は、これらの共重合体が挙げられる。共重合体は、上記各ポリマーをセグメントとするブロック共重合体、上記各ポリマーのうち2つ以上のポリマーを構成する各構成成分がランダムに結合したランダム共重合体でもよい。

[0079] 炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーとしては、フッ素系ポリマー（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ポリマーが挙げられる。これらの連鎖重合ポリマーの重合様式は、特に制限されず、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよいが、ランダム共重合体が好ましい

。

バインダー形成ポリマーとしては、上記各ポリマーを適宜に選択することができるが、ビニルポリマー又は（メタ）アクリルポリマーが好ましい。

[0080] バインダー形成ポリマーとして好適な（メタ）アクリルポリマーとしては、上記各構成成分の共重合体、更には適宜の（メタ）アクリル化合物（M1）との共重合体であって、（メタ）アクリル化合物由来の構成成分を50質量%以上含有する共重合体からなるポリマーが挙げられる。ここで、構成成分（X）、（A）及び（N）が（メタ）アクリル化合物に由来する構成成分である場合、（メタ）アクリル化合物由来の構成成分の含有量に各構成成分の含有量を算入する。（メタ）アクリル化合物由来の構成成分の含有量は、60質量%以上であることが更に好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。上限含有量は、100質量%とすることもできるが、97質量%以下とすることもできる。（メタ）アクリルポリマーとしては、更に、（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル化合物（M2）との共重合体も好ましい。この場合、ビニル化合物（M2）由来の構成成分の含有量は50質量%以下であり、3～40質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましい。（メタ）アクリルポリマーは、その構成成分（上記重合鎖を形成する構成成分を除く。）として、（メタ）アクリルアミド化合物に由来する構成成分を有していてもよいが、ポリマーを構成する全構成成分に対する含有量は、50モル%未満であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましい。

バインダー形成ポリマーとして好適なビニルポリマーとしては、上記各構成成分の共重合体、更には適宜のビニル化合物（M2）との共重合体であって、ビニル化合物由来の構成成分を50質量%以上含有する共重合体からなるポリマーが挙げられる。ここで、構成成分（X）、（A）及び（N）がビニル化合物に由来する構成成分である場合、ビニル化合物由来の構成成分の含有量に各構成成分の含有量を算入する。ビニル化合物由来の構成成分の含有量は、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上である

ことが更に好ましい。上限含有量は、100質量%とすることもできるが、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。ビニルポリマーとしては、更に（メタ）アクリル化合物（M1）との共重合体も好ましい。この場合、（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分の含有量は、50質量%未満であればよく、例えば、0～40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い。

[0081] （メタ）アクリル化合物（M1）としては、（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、（メタ）アクリルニトリル化合物等のうち、上記構成成分（X）、（A）及び（N）を導く化合物以外の化合物が挙げられる。中でも、（メタ）アクリル酸エステル化合物が好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、（メタ）アクリル酸アリールエステル化合物等が挙げられ、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物が好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物を構成するアルキル基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、1～24とすることができ、分散特性及び密着性の点で、3～20であることが好ましく、4～16であることがより好ましく、6～14であることが更に好ましい。アリールエステルを構成するアリール基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、6～24のとすることができ、6～10が好ましく、6がより好ましい。（メタ）アクリルアミド化合物は、アミド基の窒素原子がアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

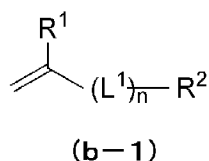
[0082] ビニル化合物（M2）としては、特に制限されないが、（メタ）アクリル化合物（M1）と共重合可能なビニル化合物のうち、上記構成成分（X）、（A）及び（N）を導くビニル化合物以外のビニル化合物が好ましく、例えば、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物、ビニルイミダゾール化合物、ビニルピリジン化合物等の芳香族ビニル化合物、更には、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物（例えば酢酸ビニル化合物）、イタコン酸ジアルキル化合物等が挙げられる

。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。

(メタ) アクリル化合物 (M1) 及びビニル化合物 (M2) は、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい態様の 1 つである。置換基としては、特に制限されず、後述する置換基 Z から選択される基が挙げられるが、上述の官能基群 (a) に含まれる官能基以外の基が好ましい。

[0083] (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。この化合物は上述の構成成分 (X) 又は構成成分 (A) を導く化合物とは異なるものが好ましい。

[0084] [化5]



[0085] 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。

[0086] 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 (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 がより好ましく、2 又は 3 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)、シアノ基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル化合物を構成するアルキル基の炭素数と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0087] L^1 は、連結基であり、特に限定されないが、上記重縮合性基と上記重合鎖とを連結する上述の連結基を特に制限されることなく適用できる。ただし、 L^1 は $-CO-O-$ 基が特に好ましい。

L^1 が $-CO-O-$ 基又は $-CO-N(R^N)-$ 基(R^N は上記の通りである。)を採る場合、上記式(b-1)で表される化合物は(メタ)アクリル化合物(M1)に相当し、それ以外はビニル化合物(M2)に相当する。

[0088] 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。

[0089] (メタ)アクリル化合物(M1)及びビニル化合物(M2)の具体例としては、上記したもの以外にも実施例で合成したポリマーにおける構成成分を導く化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

バインダー形成ポリマーは、上記(メタ)アクリル化合物(M1)又はビニル化合物(M2)を1種有していても、2種以上有していてもよい。

[0090] バインダー形成ポリマー中の各構成成分の含有量は、特に限定されず、ポリマー全体の物性等を適宜に考慮して決定され、例えば、以下の範囲に設定される。

バインダー形成ポリマーにおける各構成成分の含有量は、例えば、全構成成分の合計含有量が100質量%となるように下記の範囲に設定される。

構成成分(X)の含有量は、特に制限されないが、全構成成分の合計含有量に対して、例えば、分散特性等を考慮して適宜調整することができる。構成成分(X)の含有量としては、20~100質量%であることが好ましく、30~100質量%であることがより好ましく、40~97質量%であることが更に好ましい。

構成成分(A)の含有量は、特に制限されないが、全構成成分の合計含有量に対して、例えば、分散特性、更には固体粒子の結着性の点で、0.1~20質量%であることが好ましく、0.1~10質量%であることがより好ましい。

構成成分（N）の含有量は、上述のように、全構成成分の合計モル数に対して、10モル%未満であればよく、例えば、酸化劣化耐性の点で、5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましい。下限値は、サイクル特性の点で、0モル%であるのがよいが、実際的には、2モル%とすることができる。構成成分（N）の含有量は、全構成成分の合計含有量を基準にすると、5質量%以下であることが好ましく、0～3質量%であることがより好ましく、0～2質量%であることが更に好ましい。

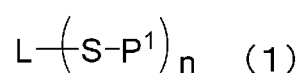
構成成分（X）以外、構成成分（A）以外、かつ構成成分（N）以外の構成成分（その他の構成成分ともいう。）の含有量は、特に制限されないが、全構成成分の合計含有量に対して、10～80質量%であることが好ましく、20～50質量%であることがより好ましい。

[0091] バインダー形成ポリマーは、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、好ましくは下記置換基Zから選択される基が挙げられる。

[0092] 多分岐ポリマーは、上述のように、コア部と、このコア部に結合する少なくとも3本のポリマー性のアーム部とを有している。このコア部は、分子量200以上の原子群であることが好ましく、分子量300以上の原子群であることがより好ましい。上限は、5,000以下であることが好ましく、4,000以下であることがより好ましく、3,000以下であることが更に好ましい。このコア部は四価の炭素原子のみでないことが好ましい。コア部の価数は、3価以上であれば特に限定されず、例えば、3～8価であることが好ましく、3～6価であることがより好ましい。コア部は、例えば、下記式（1）のL-（S-P¹）_nで表される連結基が好ましく、アーム部は下記式（1）のP¹であることが好ましい。

[0093] 多分岐ポリマーは、下記式（1）で表されるポリマーであることが好ましい。

[0094] [化6]

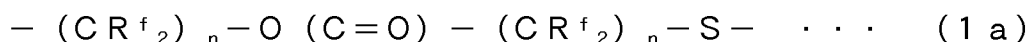


[0095] 式中、Lは3価以上の連結基を示す。Lの価数は8価以下が实际的であり、3～6価であることが好ましい。

P¹はポリマー鎖を示す。nは3以上の整数を表し、Lの価数と同じである。n個のP¹はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。P¹はアーム部を構成する。n個のポリマー鎖のうち少なくとも1つ、好ましくは2つ以上、より好ましくはn個すべてが、上記バインダー形成ポリマーに由来するポリマー鎖である。

[0096] — コア部 —

多分岐ポリマーのコア部は、硫黄原子を有することが好ましく、アーム部との連結位置（アーム部と直結する位置）に硫黄原子を有することが好ましい。コア部は下記式（1a）の連結基を有することがより好ましい。



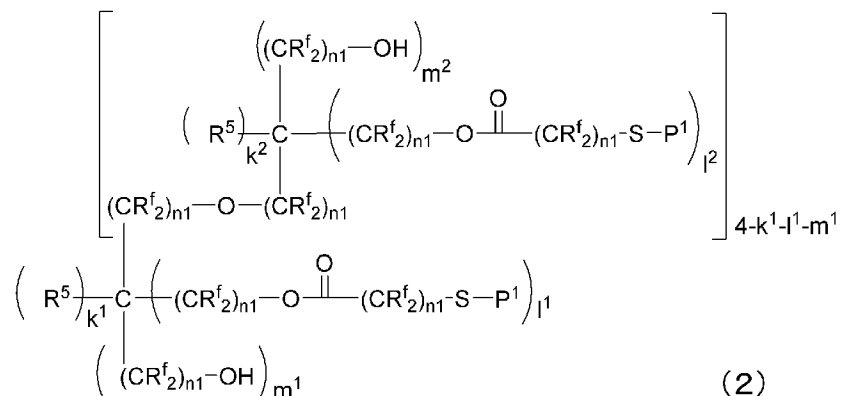
式（1a）中、nは0～10の整数であり、1～6の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

R^fは水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。R^fとして採りうる置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子）、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。）、アルコキシ基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。）、アシル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい。）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～10がより好ましい。）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～5がより好ましい。）、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、酸性基（カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基等）などが挙げられる（この置換基群を置換基Tという。）。酸性基はそれぞれその塩であってもよい。対イオンとしては、アルカリ金属イオン

、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン等が挙げられる。

[0097] 多分岐ポリマーは、下記式（２）で表されることがより好ましい。

[0098] [化,7]



[0099] 式(2)中、R⁵は水素原子又は置換基(例えば置換基T)を示す。中でも、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアルキル基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)、置換若しくは無置換のアルコキシ基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)、置換若しくは無置換のアリール基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい)が好ましい。上記のアルキル基、アルコキシ基、アリール基が有してもよい置換基としては、例えば、置換基Tが挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。上記のアルキル基は酸素原子を介在していてもよく、例えばオリゴオキシアルキレン基であってもよい。オリゴアルキレン基は下記式(OA)で表されるものが好ましい。ハロゲン原子を有するアルキル基としては、フルオロアルキル基を挙げることができる。



式 (OA) 中、 L^R は、アルキレン基 (炭素数 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6

がより好ましく、1～3が特に好ましい)を示す。 L^R は任意の置換基Tを有していてもよい。 m^R は1～1000の整数であることが好ましく、1～100の整数であることがより好ましく、1～30の整数であることが更に好ましく、1～10の整数であることが特に好ましい。＊は結合位置である。

[0100] 式(2)中、 R^f 及び P^1 は、それぞれ、上記式(1a)の R^f 及び上記式(1)の P^1 と同義である。

n^1 は、それぞれ独立に、0～10の整数であり、0～8が好ましく、0～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

k^1 は、0～3の整数であり、0～2が好ましい。

l^1 は、0～4の整数であり、1～4が好ましく、2～4がより好ましく、2～3が更に好ましい。

m^1 は、0～3の整数であり、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。

k^2 は、0～3の整数であり、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。

l^2 は、0～3の整数であり、1～3が好ましく、2～3がより好ましい。

m^2 は、0～3の整数であり、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。

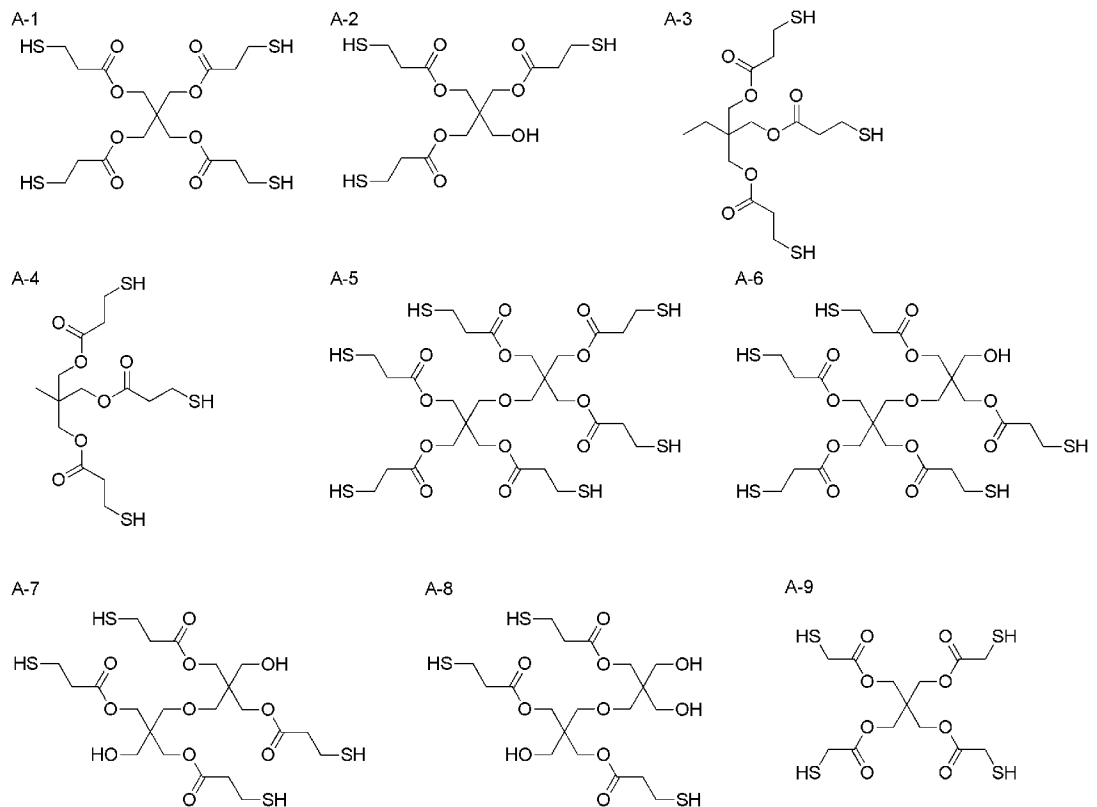
ただし、 k^1 と l^1 と m^1 との総和は4以下であり、3以下であることが好ましい。 k^2 と l^2 と m^2 との総和は3以下である。 P^1 を有する基の数は3以上であり、4以上がより好ましい。すなわち、 $l^1 + [l^2 \times (4 - k^1 - l^1 - m^1)]$ が3以上となり、4以上が好ましい。上限としては、8以下が好ましく、6以下がより好ましい。式(2)中の「(硫黄原子)S」がアーム部 P^1 との連結部を構成することが好ましく、 $-S-$ を介してコア部とアーム部 P^1 とが連結されることが好ましい。

式(2)において、同一の符号で表される基は互いに同一でも異なってもよい。

[0101] 以下に、コア部を導く化合物(基質)の具体例A-1～A-9を挙げるが、本発明で採用することができるものはこれらの具体例に限定されるものではない。なお、これら化合物中のスルファニル基($-SH$ 基)の水素原子がアーム部 P^1 若しくはこれを含む基で置換されることにより、上記式(1)又

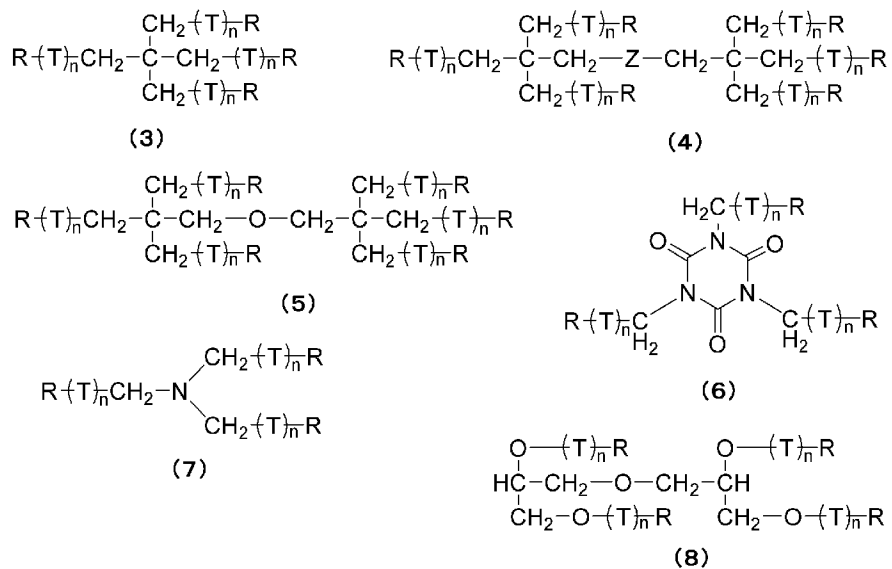
は式（２）で表される多分岐ポリマーとなる。

[0102] [化8]



[0103] 多分岐ポリマーのコア部を導く化合物は、下記式（３）～（８）のいずれかで表されるものであることも好ましい。

[0104] [化9]

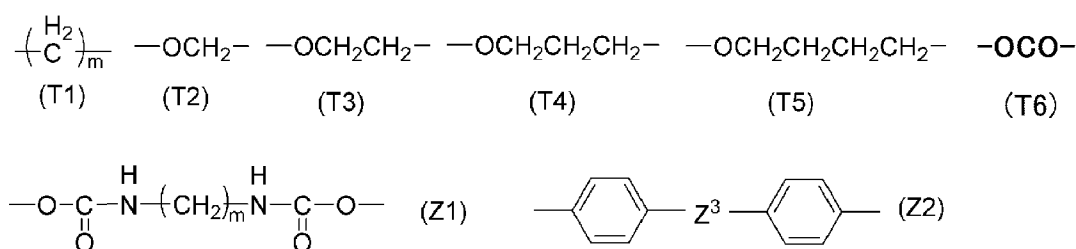


[0105] 式(3)～(8)中、RはSH、ヒドロキシ基又はアルキル基(炭素数1～3が好ましい)を示す。ただし、分子内に3つ以上のSHを有する。

Tは、連結基を示し、好ましくは下記式(T1)～式(T6)のいずれかで表される基、又はこれらを2個以上(好ましくは2個又は3個)組み合わせた連結基である。組み合わせた連結基としては、例えば、式(T6)で表される連結基と式(T1)で表される連結基とを組み合わせた連結基(—OCO—アルキレン基)が挙げられる。式(T1)～式(T6)で表される基において上記Rと結合する結合部はいずれであってもよいが、Tがオキシアルキレン基(式(T2)～式(T5)で表される基)又は—OCO—アルキレン基の場合には、末端の炭素原子(結合部)が上記Rに結合することが好ましい。上記各式中に複数存在するTは同一であっても異なってもよい。

Zは、連結基を示す、下記式(Z1)又は式(Z2)で表される基であることが好ましい。

[0106] [化10]



[0107] 式(3)～(8)において、nは整数であり、それぞれ、0～14の整数であることが好ましく、0～5の整数であることがより好ましく、1～3の整数であることが特に好ましい。

式(T1)及び式(Z1)において、mは、それぞれ1～8の整数であり、1～5の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。一分子内に複数存在するR及びTは、それぞれ、同一であっても異なってもよい。Tの末端がオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端が上記Rに結合することが好ましい。

Z³は連結基であり、炭素数1～12のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキレン基であることがより好ましい。中でも、2, 2-プロパンジイル基であることが、特に好ましい。

[0108] — アーム部 —

多分岐ポリマーが有するアーム部の少なくとも1つは、上記構成成分(X)を含むことが好ましく、上記構成成分(X)及び構成成分(A)を含み、アームを構成する全構成成分中に10モル%未満の含有量で上記構成成分(N)を含むこと(すなわち、上述のバインダー形成ポリマーに由来する鎖を含むこと)がより好ましく、例えば、重合性基としてポリエチレン鎖を主鎖としてもつ重合鎖(例えば、上記連鎖重合ポリマーからなる重合鎖)を有する構成成分(X)を含むアーム部が好適に挙げられる。本発明の好ましい態様の1つは、多分岐ポリマーが有するアーム部の、好ましくは2つ以上、より好ましくはすべてが、上記構成成分(X)を含み、好ましくは、構成成分(X)及び構成成分(A)を含み、アームを構成する全構成成分中に10モル%未満の含有量で構成成分(N)を含んでいる。アーム部の数平均分子量(後記測定方法による)は、多分岐ポリマーの分子量に応じて適宜に設定されるが、例えば、200以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。上限としては、1,000,000以下であることが好ましく、500,000以下であることがより好ましく、5,000以下であることが更に好ましい。

[0109] バインダー形成ポリマーは、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、原料化合物を重付加若しくは縮重合、又は連鎖重合等して、合成することができる。

[0110] — 置換基Z —

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、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味であるが、ここでは別記する。)、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)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2~20のヘテロ環基で、より好ましくは、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、ピロリドン基等)、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)、ヘテロ環オキシカルボニル基(上記ヘテロ環基に-O-CO-基が結合した基)、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、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、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、ナフトイルオキシ等)、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)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アリールオキシシリル基(好ましくは炭素数6~42のアリールオキシシリル基、例えば、トリフェニルオキシシリル等)、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、 $-P(R^P)_2$)、ホスホン酸基(好ましくは炭素数0~20のホスホン酸基、例えば、 $-PO(OR^P)_2$)、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Zから選択される基)である。

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

上記アルキル基、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。

[0111] — バインダー形成ポリマー又はポリマーバインダーの物性若しくは特性等 —

本発明に用いるポリマーバインダー又はバインダー形成ポリマーは、下記の物性若しくは特性等を有することが好ましい。

[0112] バインダー形成ポリマーのガラス転移温度T_gは、特に制限されず、120℃以下とすることができる。分散特性を更に改善でき、更にはサイクル特性も改善できる点で、50℃以下であることが好ましく、-30℃以下であることがより好ましく、-40℃以下であることが更に好ましい。下限値は

、特に制限されず、例えば -160°C とすることができる。なお、バインダー形成ポリマーのガラス転移温度 T_g は、ポリマーの組成（構成成分の種類若しくは含有量）、分子構造等により、適宜に調整できる。

バインダー形成ポリマーのガラス転移温度 T_g は下記方法により測定されるガラス転移温度とする。すなわち、ガラス転移点は、バインダー形成ポリマーの乾燥試料を用いて、示差走査熱量計（SIIテクノロジー社製、DSC7000）を用いて下記の条件で測定する。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用する。

- ・測定室内の雰囲気：窒素（ $50\text{ mL}/\text{min}$ ）
- ・昇温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- ・測定開始温度： -100°C
- ・測定終了温度： 200°C
- ・試料パン：アルミニウム製パン
- ・測定試料の質量： 5 mg
- ・ T_g の算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度の小数点以下を四捨五入することで T_g を算定する。

ガラス転移温度 T_g は、バインダー形成ポリマーの種類又は組成（構成成分の種類及び含有量）等によって、調整できる。

[0113] バインダー形成ポリマーは、分散特性の点で、例えば、SP値が $17.0 \sim 25.0\text{ MPa}^{1/2}$ であることが好ましく、 $17.0 \sim 23.0\text{ MPa}^{1/2}$ であることがより好ましく、 $17.0 \sim 21.0\text{ MPa}^{1/2}$ であることが更に好ましく、 $18.0 \sim 20.5\text{ MPa}^{1/2}$ であることが特に好ましい。

SP値の算出方法について説明する。

まず、バインダー形成ポリマーを構成する各構成成分のSP値（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）を、特に断らない限り、Hoy法によって求める（H. L. Hoy JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY Vol. 42, No. 541, 1970, 76-118、及びPOLYMER HANDBOOK 4th、59章、VII 686ページ Table 5、Table 6

及びTable 6中の下記式参照)。

構成成分は、バインダー形成ポリマーが連鎖重合系ポリマーである場合、原料化合物に由来する構成成分と同じ単位とする。一方、バインダー形成ポリマーが逐次重合ポリマーである場合、原料化合物に由来する構成成分と異なる単位とする。例えば、ポリウレタンを例に挙げると、便宜的に構成成分を次のように決定する。ポリイソシアネート化合物に由来する構成成分として、ポリイソシアネート化合物に由来する構成単位に対して2つの-NH-CO-基に-O-基を結合させた単位とする。一方、ポリオール化合物に由来する構成成分としては、ポリオール化合物に由来する構成単位に対して、2つの-O-基を除去した単位とする。

[0114] [数1]

$$\delta_i = \frac{F_i + \frac{B}{\bar{n}}}{V}; B = 277$$

式中、 δ_i はSP値を示す。 F_i はモル引力関数(Molar attraction function)($\text{J} \times \text{cm}^3$)^{1/2}/molであり、下記式で表される。 V はモル体積(cm^3/mol)であり、下記式で表される。 $\bar{n}$ は下記式で表される。

$$F_i = \sum n_i F_{i,i} \quad V = \sum n_i V_i$$

$$\bar{n} = \frac{0.5}{\Delta_T^{(P)}} \quad \Delta_T^{(P)} = \sum n_i \Delta_{T,i}^{(P)}$$

上記式中、 $F_{i,i}$ は各構成単位のモル引力関数を示し、 V_i は各構成単位のモル体積を示し、 $\Delta_{T,i}^{(P)}$ は各構成単位の補正值を示し、 n_i は各構成単位の数を示す。

[0115] 上記のようにして求めた各構成成分のSP値(MPa^{1/2})を用いて、バインダー形成ポリマーのSP値(MPa^{1/2})を、下記計算式から算出する。なお、上記文献に準拠して求めた、構成成分のSP値をSP値(MPa^{1/2})に換算(例えば、 $1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \div 2.05 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \div 2.05 \text{ MPa}^{1/2}$)して用いる。

$$SP_p^2 = (SP_1^2 \times W_1) + (SP_2^2 \times W_2) + \dots$$

上記計算式中、 SP_1 、 $SP_2 \dots$ は構成成分の SP 値を示し、 W_1 、 $W_2 \dots$ は構成成分の質量分率を示す。本発明において、構成成分の質量分率は、当該構成成分（この構成成分を導く原料化合物）のバインダー形成ポリマー中の質量分率とする。

[0116] ポリマーが多分岐ポリマーである場合、多分岐ポリマー全体の SP 値は、各アーム部の SP 値及びコア部の SP 値を上記 Hoy 法によってそれぞれ算出し、次いで、上記計算式を用いてそれらに各成分の質量分率を掛け合わせたものの合計として計算する。

また、アーム部が複数種のモノマーからなる共重合体である場合、このアーム部の SP 値は上記計算式により算出する。

[0117] ポリマーの SP 値は、バインダー形成ポリマーの種類又は組成（構成成分の種類及び含有量）等によって、調整できる。

[0118] バインダー形成ポリマーの SP 値は、分散媒の SP 値に対して後述する範囲の SP 値の差（絶対値）を満たすことが、更に高度な分特性を実現できる点で、好ましい。

[0119] バインダー形成ポリマーの質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、2,000以上が好ましく、4,000以上がより好ましく、6,000以上が更に好ましい。上限としては、5,000,000以下が実質的であるが、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下が更に好ましい。

[0120] ー 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

法が挙げられる。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：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

(条件2)

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000 (いずれも商品名、東ソー社製) をつないだカラムを用いる。

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

[0121] バインダー (バインダー形成ポリマー) の水分濃度は、100 ppm (質量基準) 以下が好ましい。また、このバインダーは、ポリマーを晶析させて乾燥させてもよく、バインダー分散液をそのまま用いてもよい。

バインダー形成ポリマーは、非晶質であることが好ましい。本発明において、ポリマーが「非晶質」であるとは、典型的には、ガラス転移温度で測定したときに結晶融解に起因する吸熱ピークが見られないことをいう。

[0122] バインダー形成ポリマーは、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バインダー形成ポリマーが上述の範囲の質量平均分子量であることである。

[0123] バインダー形成ポリマーの具体例としては、実施例で合成したポリマーを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0124] ポリマーバインダーに含まれる、バインダー形成ポリマーは、1種でもよく2種以上であってもよい。また、ポリマーバインダーは、上述のバインダー形成ポリマーの作用を損なわない限り、他のポリマー等を含んでいてもよい。他のポリマーとしては、全固体二次電池のバインダーとして通常用いられるポリマーを特に制限されることなく用いることができる。

[0125] 無機固体電解質含有組成物が含有するポリマーバインダーは1種でも2種以上でもよい。

ポリマーバインダーの、無機固体電解質含有組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散特性及びイオン伝導度、更には結着性の点で、0.1～5.0質量%であることが好ましく、0.2～4.0質量%であることがより好ましく、0.3～2.0質量%であることが更に好ましい。また、ポリマーバインダーの、無機固体電解質含有組成物の固形分100質量%中の含有量は、同様の理由から、0.1～6.0質量%であることが好ましく、0.3～5.0質量%であることがより好ましく、0.4～2.5質量%であることが更に好ましい。

本発明において、固形分100質量%において、ポリマー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）／（ポリマーバインダーの合計質量）〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率は更に500～2がより好ましく、100～10が更に好ましい。

[0126] <分散媒>

無機固体電解質含有組成物が含有する分散媒としては、使用環境において液状を示す有機化合物であればよく、例えば、各種有機溶媒が挙げられ、具

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

分散媒としては、非極性分散媒（疎水性の分散媒）でも極性分散媒（親水性の分散媒）でもよいが、優れた分散性を発現できる点で、非極性分散媒が好ましい。非極性分散媒とは、一般に水に対する親和性が低い性質をいうが、本発明においては、例えば、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0127] 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。

[0128] エーテル化合物としては、例えば、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モノアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、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等）、アルキレングリコールジアルキルエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、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。

[0129] 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。

[0130] アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

ケトン化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン (DIBK)、イソブチルプロピルケトン、sec-ブチルプロピルケトン、ペンチルプロピルケトン、ブチルプロピルケトンなどが挙げられる。

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、パーフルオロトルエン等が挙げられる。

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、ノナン、デカン、ドデカン、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、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油等が挙げられる。

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、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酪酸エチル、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、ペンタン酸ペンチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

[0131] 本発明においては、中でも、エーテル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル化合物が好ましく、エステル化合物、ケトン化

合物、芳香族化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

[0132] 分散媒を構成する化合物の炭素数は特に制限されず、2～30が好ましく、4～20がより好ましく、6～15が更に好ましく、7～12が特に好ましい。

[0133] 分散媒は、固体粒子の分散特性の点で、例えば、SP値（単位： $\text{MP a}^{1/2}$ ）が14～24であることが好ましく、15～22であることがより好ましく、16～20であることが更に好ましい。分散媒とバインダー形成ポリマーとのSP値の差（絶対値）は、特に制限されないが、分散媒中でバインダー形成ポリマーの分子鎖が広がって自身の分散性が向上することにより、固体粒子の分散特性を更に向上させることができる点で、 $3 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $0 \sim 2 \text{ MP a}^{1/2}$ であることがより好ましく、 $0 \sim 1 \text{ MP a}^{1/2}$ であることが更に好ましい。

分散媒のSP値は、上述のHoy法により算出したSP値を単位 $\text{MP a}^{1/2}$ に換算した値とする。無機固体電解質含有組成物が2種以上の分散媒を含有する場合、分散媒のSP値は、分散媒全体としてのSP値を意味し、各分散媒のSP値と質量分率との積の総和とする。具体的には、構成成分のSP値に代えて各分散媒のSP値を用いること以外は上述のポリマーのSP値の算出方法と同様にして算出する。

主な分散媒のSP値（単位を省略する）を以下に示す。

MIBK（18.4）、ジイソプロピルエーテル（16.8）、ジブチルエーテル（17.9）、ジイソプロピルケトン（17.9）、DIBK（17.9）、酪酸ブチル（18.6）、酢酸ブチル（18.9）、トルエン（18.5）、エチルシクロヘキサン（17.1）、シクロオクタン（18.8）、イソブチルエチルエーテル（15.3）、N-メチルピロリドン（NMP、25.4）、パーフルオロトルエン（13.4）

[0134] 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。

[0135] 無機固体電解質含有組成物が含有する分散媒は、1種でも2種以上でもよい。2種以上の分散媒を含む例として混合キシレン（*o*-キシレン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼンの混合物）等が挙げられる。

本発明において、無機固体電解質含有組成物中の、分散媒の含有量は、特に制限されず適宜に設定することができる。例えば、無機固体電解質含有組成物中、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。高固形分濃度に設定する場合、分散媒の含有量は、60質量%以下に設定することもでき、50質量%以下、更には40質量%以下に設定することもできる。下限は特に限定されないが、例えば20質量%とすることができる。

[0136] <活物質>

本発明の無機固体電解質含有組成物には、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挿入放出が可能な活物質を含有することが好ましい。活物質としては、以下に説明するが、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。

本発明において、活物質（正極活物質又は負極活物質）を含有する無機固体電解質含有組成物を電極組成物（正極組成物又は負極組成物）ということがある。

[0137] （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、特に制限はなく電池を分解して、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 (I I a) 族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P 及び 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 (100モル%) に対して0~30モル%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。

[0138] (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 (ニッケルマンガコバルト酸リチウム [NMC]) 及びLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (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、LiMn₂O₄ (LMO)、LiCoMnO₄、Li₂FeMn₃O₈、Li₂CuMn₃O₈、Li₂CrMn₃O₈ 及びLi₂NiMn₃O₈ 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、LiFePO₄ 及びLi₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類並びにLi₃V₂(PO₄)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、Li₂FePO₄F等のフッ化リン酸鉄塩、Li₂MnPO₄F等のフッ化リン酸マンガン塩及びLi₂CoPO₄F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、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 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、 LiCoO_2 又はNMCがより好ましい。

[0139] 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。正極活物質の粒子径（体積平均粒子径）は特に制限されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉砕時には水又はメタノール等の分散媒を共存させた湿式粉砕も行うことができる。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。分級は、特に限定はなく、篩、風力分級機などを用いて行うことができる。分級は乾式及び湿式ともに用いることができる。

焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0140] 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。

[0141] 正極活物質の、無機固体電解質含有組成物中における含有量は特に制限されず、固形分100質量%において、 $10 \sim 97$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 95$ 質量%がより好ましく、 $40 \sim 93$ 質量%が更に好ましく、 $50 \sim 90$ 質量%が特に好ましい。

[0142] (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。

[0143] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック（ＡＢ）等のカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等）、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂若しくはフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。更に、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

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

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

[0144] 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力

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、Cu K α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20°～40°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。2 θ 値で40°～70°に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°～40°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。

[0145] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(V B)族の元素(例えば、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBi)から選択される1種単独若しくはそれらの2種以上の組み合わせからなる(複合)酸化物、又はカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃又はSb₂S₅が好ましく挙げられる。

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

[0146] 金属若しくは半金属元素の酸化物、とりわけ金属(複合)酸化物及び上記カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方を含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。リチウムを含有する金属複合酸化物(リチウム複合金属酸化物)としては、例えば、

酸化リチウムと上記金属（複合）酸化物若しくは上記カルコゲナイドとの複合酸化物、より具体的には、 Li_2SnO_2 が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン元素を含有すること（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 $[\text{LTO}]$ ）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。

[0147] 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、具体的には、リチウムを基金属とし、アルミニウムを10質量%添加したリチウムアルミニウム合金が挙げられる。

[0148] 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、全固体二次電池の充放電による膨張収縮が大きく、サイクル特性の低下を加速させるが、本発明の無機固体電解質含有組成物は上述のポリマーバインダーを含有するため、サイクル特性の低下を抑制できる。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、Al及びIn等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50モル%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含有する負極（例えば、ケイ素元素含有活物質を含有するSi負極、スズ元素を有する活物質を含有するSn負極等）は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量（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。

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

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

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

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。負極活物質の粒子径は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。所定の粒子径にするには、正極活物質と同様に、通常の粉砕機若しくは分級機が用いられる。

[0152] 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。

負極活物質の、無機固体電解質含有組成物中における含有量は特に制限さ

れず、固形分100質量%において、10～90質量%であることが好ましく、20～85質量%がより好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、40～75質量%であることが更に好ましい。

[0153] 本発明において、負極活物質層を二次電池の充電により形成する場合、上記負極活物質に代えて、全固体二次電池内に発生する周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを用いることができる。このイオンを電子と結合させて金属として析出させることで、負極活物質層を形成できる。

[0154] (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。

[0155] <導電助剤>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、導電助剤を含有していることが好ましく、例えば、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、ファーンエ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の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。

[0156] 導電助剤は、1種を含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。

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。

本発明の無機固体電解質含有組成物が導電助剤を含む場合、無機固体電解質含有組成物中の導電助剤の含有量は、固形分100質量%において、0～10質量%が好ましい。

[0157] <リチウム塩>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、リチウム塩（支持電解質）を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、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。

本発明の無機固体電解質含有組成物がリチウム塩を含む場合、リチウム塩の含有量は、固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上が好まし

く、5質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

[0158] <分散剤>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上述のポリマーバインダーが分散剤としても機能するため、このポリマーバインダー以外の分散剤を含有していなくてもよいが、分散剤を含有してもよい。分散剤としては、全固体二次電池に通常使用されるものを適宜選定して用いることができる。一般的には粒子吸着と立体反発及び／又は静電反発を意図した化合物が好適に使用される。

[0159] <他の添加剤>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上記各成分以外の他の成分として、適宜に、イオン液体、増粘剤、架橋剤（ラジカル重合、縮合重合又は開環重合により架橋反応するもの等）、重合開始剤（酸又はラジカルを熱又は光によって発生させるものなど）、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含有することができる。イオン液体は、イオン伝導度をより向上させるため含有されるものであり、公知のものを特に制限されることなく用いることができる。また、上述のバインダー形成ポリマー以外のポリマー、通常用いられる結着剤等を含有していてもよい。

[0160] （無機固体電解質含有組成物の調製）

本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質、上述のポリマーバインダー、分散媒、好ましくは、導電助剤、更には適宜に、リチウム塩、任意の他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、混合物として、好ましくはスラリーとして、調製することができる。電極組成物の場合は更に活物質を混合する。

混合方法は、特に制限されず、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、ディスクミル、自公転式ミキサー、狭ギャップ式分散機等の公知の混合機を用いて行うことができる。各成分は、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。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。また、混合条件も、特に制限されず、適宜に設定され、例えば、混合温度は15～40℃とすることができる。また、自公転ミキサー等の回転数を200～3,000rpmとすることができる。

本発明の無機固体電解質含有組成物は、固体粒子の再分散性に優れ、更には酸化劣化しにくいから、調製後に保存することもでき、使用するたびに調製しなくてもよい。なお、本発明の無機固体電解質含有組成物を調製後に再分散させる条件としては、特に制限されず、上記調製方法及び条件を適宜採用できる。

[0161] [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、全固体二次電池の構成層を形成す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。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。

本発明において、全固体二次電池用シートを構成する各層は、単層構造であっても複層構造であってもよい。

[0162] 全固体二次電池用シートは、固体電解質層、又は基材上の活物質層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されている。そのため、この全固体二次電池用シートは、適宜に基材を剥離して全固体二次電池の固体電解質層、又はそのまま電極（集電体と活物質層との積層体）として用いることにより、全固体二次電池のサイクル特性と伝導度（低抵抗化）を改善できる。

[0163] 本発明の全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層を有するシートであればよく、固体電解質層が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層から形成されているシート（基材を剥離したシート）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-

ト)、集電体、コート層等が挙げられる。本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、基材上に、本発明の無機固体電解質含有組成物で構成した層、通常固体電解質層と、保護層とをこの順で有するシートが挙げられる。全固体二次電池用固体電解質シートが有する固体電解質層は、本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されることが好ましい。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、本発明の無機固体電解質含有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。全固体二次電池用固体電解質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。

[0164] 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。

[0165] 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、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（基材を剥離したシート）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。電極シートが有する固体電解質層及び活物質層は、本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されることが好ましい。この固体電解質層又は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、本発明の無機固体電解質含有組成物（電極組成物）の固形分中における各成分の含有量と同義である。本発明の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。電極シートは上述の他の層を有してもよい。

[0166] 本発明の全固体二次電池用シートは、固体電解質層及び活物質層の少なくとも1層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されている。そのため、本発明の全固体二次電池用シートは、無機固体電解質を含む固体粒子が結着された低抵抗の構成層、更にはポリマーバインダーが酸化劣化しにくい構成層を備えている。この構成層を全固体二次電池の構成層として用いることにより、全固体二次電池の優れたサイクル特性と低抵抗（高伝導度）とを実現できる。

本発明の全固体二次電池用シートは、固形分濃度を高めても分散特性に優れる本発明の無機固体電解質含有組成物を用いて、工業的製造、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法で作製することもできる。

[0167] [全固体二次電池用シートの製造方法]

本発明の全固体二次電池用シートの製造方法は、特に制限されず、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。好ましくは基材若しくは集電体上（他の層を介していてもよい。）に、製膜（塗布乾燥）して無機固体電解質含有組成物からなる層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、基材若しくは集電体と、塗布乾燥層とを有する全固体二次電池用シートを作製することができる。特に、本発明の無機固体電解質含有組成物を集電体上で製膜して全固体二次電池用シートを作製すると、集電体と活物質層との密着を強化できる。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の無機固体電解質含有組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いてなり、本発明の無機固体電解質含有組成物から分散媒を除去した組成物からなる層）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。

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

[0168] 本発明の全固体二次電池用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、本発明の全固体二次電池用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。

[0169] [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。本発明の全固体二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層の間に固体電解質層を有するものであれば、それ以外の構成は特に限定されず、例えば全固体二次電池に関する公知の構成を採用できる。正極活物質層は、好ましくは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、好ましくは負極集電体上に形成され、負極を構成する。

[0170] 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つの層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されており、負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも一方が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されることが好ましい。構成層の少なくとも1つの層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されている本発明の全固体二次電池は、工業的に有利なロール・トゥ・ロール法で製造しても、優れたサイクル特性と、低抵抗（高い伝導度）を示す。また、本発明の全固体二次電池は、低抵抗で高いイオン伝導度を示すことから、大電流を取り出すこともできる。

本発明においては、全ての層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されることも好ましい態様の1つである。本発明において、全固体二次電池の構成層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成するとは、本発明の全固体二次電池用シート（ただし、本発明の無機固体電解質含有組成物で形成した層以外の層を有する場合はこの層を除去したシート）で構成層を形成する態様を包含する。

なお、活物質層又は固体電解質層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されない場合、公知の材料を用いることができる。

本発明において、全固体二次電池を構成する各構成層（集電体等を含む。）は単層構造であっても複層構造であってもよい。

[0171] <正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層>

本発明の無機固体電解質含有組成物で形成された活物質層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について、本発明の無機固体電解質含有組成物の固形分におけるものと同じである。

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

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。

[0172] <集電体>

正極集電体及び負極集電体は、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。

[0173] 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。

集電体の厚さは、特に制限されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 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。

[0174] <その他の構成>

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若しくは配設してもよい。

[0175] <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、アルミニウム合金又は、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。

[0176] 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。

[0177] 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、隣接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^+ ）が供給され、そこから正極側に移動する。

i⁺) 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 に電球をモデル的に採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

[0178] 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 12 と称し、この全固体二次電池用積層体 12 を 2032 型コインケース 11 に入れて作製した電池（例えば図 2 に示すコイン型全固体二次電池）を全固体二次電池 13 と称して呼び分けることもある。

[0179] （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も本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されている。この全固体二次電池 10 は優れた電池性能を示す。正極活物質層 4、固体電解質層 3 及び負極活物質層 2 が含有する無機固体電解質及びポリマーバインダーは、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

本発明において、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、活物質層又は電極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。

[0180] 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無機固体電解質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有し、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含有しない。

正極活物質層は、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無機固体電解質と、正極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。

負極活物質層は、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無機固体電解質、負極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。

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

[0181] 本発明において、構成層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成すると、工業的に有利なロール・トゥ・ロール法で製造しても、サイクル特性に優れ、低抵抗な全固体二次電池を実現することができる。

[0182] (集電体)

正極集電体 5 及び負極集電体 1 は、それぞれ、上記した通りである。

[0183] [全固体二次電池の製造]

全固体二次電池は、常法によって、製造できる。具体的には、全固体二次電池は、本発明の無機固体電解質含有組成物等を用いて、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。

[0184] 本発明の全固体二次電池は、本発明の無機固体電解質含有組成物を、適宜基材（例えば、集電体となる金属箔）上に、塗布し、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法（本発明の全固体二次電池用シートの製造方法）を行って、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料（正極組成物）として、正極活物質を含有する無機固体電解質含有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無機固体電解質含有組成物を塗布して、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（負極組成物）として、負極活物質を含有する無機固体電解質含有組成物を塗布して、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。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もできる。

また、各層の形成方法を逆にして、基材としての負極集電体上に、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。

[0185] 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（負極組成物）として、負極活物質を含有する無機固体電解質含有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、無機固体電解質含有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。

[0186] 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、後述する加圧工程において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

[0187] 固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、無機固体電解質含有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。

上記の製造方法においては、正極組成物、無機固体電解質含有組成物及び負極組成物のいずれか1つに本発明の無機固体電解質含有組成物を用いればよく、無機固体電解質含有組成物、又は正極組成物及び負極組成物の少なくとも一方に、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いることが好ましく、いずれの組成物に本発明の無機固体電解質含有組成物を用いることもできる。

本発明の無機固体電解質含有組成物以外の組成物で固体電解質層又は活物質層を形成する場合、その材料としては、通常用いられる組成物等が挙げられる。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。

[0188] <各層の形成（成膜）>

無機固体電解質含有組成物の塗布方法は、特に制限されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピンコート塗布、ディップコート塗布、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布が挙げられる。

このとき、無機固体電解質含有組成物は、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。乾燥温度は特に制限されない。下限は、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250

℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒を除去し、固体状態（塗布乾燥層）にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。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、かつ良好な結着性と、良好なイオン伝導度を得ることができる。

[0189] 無機固体電解質含有組成物を塗布した後、構成層を重ね合わせた後、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。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては特に制限されず、一般的には5～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した無機固体電解質含有組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては特に制限されず、一般的には30～300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。なお、ポリマーバインダーに含まれるポリマー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。ただし、一般的にはこのポリマーの融点を越えない温度である。

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

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、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。

[0190] 製膜方法（塗工、乾燥、（加熱下）加圧）における雰囲気としては、特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点－20℃以下）、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。

[0191] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、固形分濃度を高めても優れた分散特性を維持できる。そのため、高固形分濃度に設定して無機固体電解質含有組成物を塗布することもできる。また、本発明においては、上述の各層の形成（成膜）、特に本発明の無機固体電解質含有組成物の塗布及び乾燥は、枚葉状の基材を用いて所謂バッチ式で行うことができるが、工業的製造方法の中でも生産性が高いロール・トゥ・ロール法によっても、行うこともできる。

[0192] <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。初期化は特に制限されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を解放することにより、行うことができる。

[0193] [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、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源などが挙げられる。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

[0194] 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が、本発明は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。本発明において「室温」とは25℃を意味する。

[0195] 1. ポリマーの合成、及びバインダー溶液若しくは分散液の調製

後記する化学式、並びに表1に示す、バインダー形成ポリマーを以下のようにして合成した。

[合成例S-1：ポリマーS-1の合成、及びバインダー溶液S-1の調製]

100mLメスシリンダーに、アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）17.3g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（分子量300、アルドリッチ社製）18.0g、アクリル酸0.72g及び重合開始剤V-601（商品名、富士フイルム和光純薬社製）4.30gを加え、酪酸ブチル72.0gに溶解してモノマー溶液を調製した。

300mL3つ口フラスコに酪酸ブチル72.0gを加え80℃で撹拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、2時間撹拌した。得られた重合液をメタノール480gに流し込み、10分撹拌したのちに10分間静置した。上澄みを除いた後に得られる沈殿物を酪酸ブチル80gに溶解し、30hPa、60℃で1時間加熱することでメタノールを留去した。

こうして、ポリマーS-1（ランダム共重合体の（メタ）アクリルポリマー）を合成し、このポリマーからなるバインダーの溶液S-1（濃度37質量%）を得た。

[0196] [合成例S-2：ポリマーS-2の合成、及びバインダー溶液S-2の調製]

]

合成例 S-1 において、ポリマー S-2 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例 S-1 と同様にして、ポリマー S-2（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 S-2 を得た。

[0197] [合成例 S-3：ポリマー S-3 の合成、及びバインダー溶液 S-3 の調製]

まず、構成成分（X）としてマクロモノマー M-1 を以下のようにして合成した。

1 L メスシリンダーに、スチレン（東京化成工業社製）460 g、3-メルカプトプロピオン酸 16.5 g 及び重合開始剤 V-601（富士フィルム和光純薬社製）7.8 g を加え、攪拌して均一に溶解してモノマー溶液を調製した。2 L 3 口フラスコに、トルエン（富士フィルム和光純薬社製）465.5 g を加え、80℃で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で2時間攪拌した後、90℃に昇温して2時間攪拌した。次いで、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド（富士フィルム和光純薬社製）275 mg、メタクリル酸グリシジル（東京化成工業社製）27.5 g、及びテトラブチルアンモニウムブロミド（富士フィルム和光純薬社製）5.5 g を加え、120℃で3時間攪拌した。溶液を室温で静置した後、1800 g のメタノールに流し込み、上澄みを除いた。そこへ酪酸ブチルを加え、メタノールを減圧留去することでマクロモノマー M-1 の酪酸ブチル溶液を得た。固形分濃度は49質量%であった。

次いで、マクロモノマー M-1 を用いてポリマー S-3 を以下のようにして合成した。

100 mL メスシリンダーに、アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）10.8 g、マクロモノマー M-1 溶液 47.8 g、メタクリル酸グリシジル

ル（東京化成工業社製） 1. 80 g 及び重合開始剤 V-601（商品名、富士フィルム和光純薬社製） 2. 10 g を加え、酪酸ブチル 72.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3 口フラスコに酪酸ブチル 72.0 g を加え 80℃ で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃ に昇温し、2 時間攪拌した。得られた重合液をメタノール 480 g に流し込み、10 分攪拌したのちに 10 分間静置した。上澄みを除いた後に得られる沈殿物を酪酸ブチル 80 g に溶解し、30 hPa、60℃ で 1 時間加熱することでメタノールを留去した。

こうして、ポリマー S-3（ランダム共重合体の（メタ）アクリルポリマー）を合成し、このポリマーからなるバインダーの溶液 S-3（濃度 32 質量%）を得た。

[0198] [合成例 S-4：ポリマー S-4 の合成、及びバインダー溶液 S-4 の調製]

まず、構成成分（X）としてマクロモノマー M-2 を以下のようにして合成した。

500 mL 三口フラスコに、ε-カプロラクトン 156 g、2-エチルー 1-ヘキサノール 44 g を導入し、窒素を吹き込みながら、攪拌溶解した。モノブチル錫オキシド 0.1 g を加え、100℃ に加熱した。8 時間後、ガスクロマトグラフィーにて原料が消失したのを確認後、5℃ まで冷却した。そこへ、酪酸ブチル 233 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.1 g 及びトリエチルアミン 38 g を添加した後、アクリル酸クロリド 32 g を添加した。1 時間後、¹H-NMR にて原料が消失したのを確認後、1 M 塩酸 30 g 及び酢酸エチル 300 g を加え、水で抽出、洗浄した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、30 hPa、70℃ で濃縮することでマクロモノマー M-2 を得た。

次いで、マクロモノマー M-2 を用いてポリマー S-4 を以下のようにして合成した。

100 mLメスシリンダーに、マクロモノマーM-2を34.6 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート（富士フィルム和光純薬社製）1.08 g、無水マレイン酸（富士フィルム和光純薬社製）0.36 g及び重合開始剤V-601（商品名、富士フィルム和光純薬社製）4.20 gを加え、酪酸ブチル72.0 gに溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル72.0 gを加え80℃で撹拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、2時間撹拌した。得られた重合液をメタノール480 gに流し込み、10分撹拌したのちに10分間静置した。上澄みを除いた後に得られる沈殿物を酪酸ブチル70 gに溶解し、30 hPa、60℃で1時間加熱することでメタノールを留去した。

こうして、ポリマーS-4（ランダム共重合体の（メタ）アクリルポリマー）を合成し、このポリマーからなるバインダーの溶液S-4（濃度36質量%）を得た。

[0199] [合成例S-5：ポリマーS-5の合成、及びバインダー溶液S-5の調製]

まず、構成成分（X）としてマクロモノマーM-3を以下のようにして合成した。

合成例S-3のマクロモノマーM-1の合成において、スチレンに代えてアクリル酸ドデシルを用いたこと、3-メルカプトプロピオン酸の使用量を25.4 gにしたこと以外は同様にして、マクロモノマーM-3の酪酸ブチル溶液（濃度46質量%）を得た。

次いで、合成例S-4において、ポリマーS-5が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-4と同様にして、ポリマーS-5（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-5を得た。

[0200] [合成例S-6：ポリマーS-6の合成、及びバインダー溶液S-6の調製]

]

まず、構成成分（X）としてマクロモノマーM-4を以下のようにして合成した。

合成例S-5において、アクリル酸ドデシルに代えてアクリル酸n-ブチルを用いたこと以外は、合成例S-4と同様にして、マクロモノマーM-4の酪酸ブチル溶液（固形分濃度46質量%）を合成した。

次いで、合成例S-4において、ポリマーS-6が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-4と同様にして、ポリマーS-6（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-6を得た。

[0201] [合成例S-7：ポリマーS-7の合成、及びバインダー溶液S-7の調製]

合成例S-4において、ポリマーS-7が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-4と同様にして、ポリマーS-7（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-7を得た。

[0202] [合成例S-8：ポリマーS-8の合成、及びバインダー溶液S-8の調製]

合成例S-5において、マクロモノマーM-3の合成に際してラウリルアクリレートをジメチルアクリルアミドに変更して合成したマクロモノマーM-7を用いて、ポリマーS-8が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマーS-8（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-8を得た。ポリマーS-8における、ポリジメチルアクリルアミドからなる重合鎖を含む構成成分（X）の含有量は、全モル数に対して32.6モル%である。

[0203] [合成例S-9：ポリマーS-9の合成、及びバインダー溶液S-9の調製]

]

合成例 S-5 において、マクロモノマー M-3 の合成に際してラウリルアクリレートトリフルオロエチルメタクリレートに変更して合成したマクロモノマー M-8 を用いて、ポリマー S-9 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマー S-9（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 S-9 を得た。

[0204] [合成例 S-10：ポリマー S-10 の合成、及びバインダー溶液 S-10 の調製]

合成例 S-1 において、ラウリルアクリレートイソブチルメタクリレート及びジメチルアミノエチルメタクリレートに変更して、ポリマー S-10 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマー S-10（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 S-10 を得た。

ポリマー S-10 における、ジメチルアミノエチルメタクリレートに由来する構成成分（N）の含有量は、全モル数に対して 6 モル%である。

[0205] [合成例 S-11：ポリマー S-11 の合成、及びバインダー溶液 S-11 の調製]

合成例 S-1 において、ラウリルアクリレートメチルメタクリレートに変更して、ポリマー S-11 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマー S-11（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 S-11 を得た。

[0206] [合成例 S-12：ポリマー S-12 の合成、及びバインダー溶液 S-12 の調製]

合成例 S-11 において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（重合度 5、分子量 300）をポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（重合度 19、分子量 950）に変更して、ポ

リマーS-12が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマーS-12（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-12を得た。

[0207] [合成例S-13：ポリマーS-13の合成、及びバインダー溶液S-13の調製]

合成例S-1において、ラウリルアクリレートベンジルメタクリレートに変更して、ポリマーS-13が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマーS-13（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-13を得た。

[0208] [合成例S-14：ポリマーS-14の合成、及びバインダー溶液S-14の調製]

ジフェニルメタンジイソシアネート（東京化成工業社製）25.0g、 α -チオグリセロール（東京化成工業社製）10.8g、及び酪酸ブチル200gを仕込んで、窒素気流下で60℃まで昇温した。次いで、ネオスタンU-600（日東化成製）0.05gを加え、60℃で5時間攪拌した。その後、メタノールを加え、60℃で30分攪拌した後、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（分子量300、アルドリッチ社製）27.6g、アクリル酸（東京化成工業社製）0.58g、V-601（商品名、富士フイルム和光純薬社製）0.5gを加え、80℃で2時間攪拌後、反応液を冷却して、ポリマーS-14溶液（固形分濃度24質量%）を得た。

[0209] [合成例S-15：ポリマーS-15の合成、及びバインダー溶液S-15の調製]

ジペンタエリトリールヘキサキス（3-メルカプトプロピオナート）（東京化成工業社製）6.0g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（分子量300、アルドリッチ社製）18.0g、酪酸ブチル72.0g、及び重合開始剤V-601（商品名、富士フイルム和光純薬

社製) 1.0 g を加え、80℃で2時間攪拌した。

その後、得られた溶液に、メタクリル酸メチル(東京化成工業社製) 17.3 g、アクリル酸(東京化成工業社製) 0.72 g、重合開始剤V-601(商品名、富士フイルム和光純薬社製) 1.0 g を加え、さらに80℃で2時間攪拌し、バインダーの溶液S-15(固形分濃度38質量%)を得た。

ポリマーS-15は、上述の化合物A-5に由来する1つのコア部に、表1に示す組成を有する(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖6本がアーム部として結合したスター構造の(メタ)アクリルポリマーであり、各アーム部の質量平均分子量は890である。

[0210] [合成例T-1: ポリマーT-1の合成、及びバインダー溶液T-1の調製]

合成例S-4において、ポリマーT-1が下記化学式及び表1に示す組成(構成成分の種類及び含有量)となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-4と同様にして、ポリマーT-1((メタ)アクリルポリマー)を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液T-1を得た。

[0211] [合成例T-2: ポリマーT-2の合成、及びバインダー溶液T-2の調製]

300 mL 3つ口フラスコにポリエチレンジイミン(SP-200、数平均分子量10,000、日本触媒社製) 20 g、p-メトキシフェノール0.19 g、ブレンマーPME-400(日油社製) 18.0 g、及びメタクリル酸ドデシル(東京化成工業社製) 15.4 g を加え80℃で3時間加熱した。

次いで、無水コハク酸(東京化成工業社製) 5.0 g をプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート100 g と混合した溶液を20分かけて滴下し、3時間攪拌した。得られたポリマー溶液をヘキサン/イソプロパノール(質量比8/2) 800 g に流し込み、上澄みを除いたのち、

酪酸ブチル70gに溶解したのち、30hPa、60℃で1時間加熱することでメタノールを留去した。

こうして、ポリマーT-2を合成し、このポリマーからなるバインダーの溶液T-2（濃度30質量%）を得た。

[0212] [合成例T-3：ポリマーT-3の合成、及びバインダー分散液T-3の調製]

100mLメスシリンダーに、アクリル酸メトキシエチル（東京化成工業社製）28.8g及び重合開始剤V-601（商品名、富士フィルム和光純薬社製）1.40gを加え、酪酸ブチル28.8gに溶解してモノマー溶液を調製した。

300mL3つ口フラスコに、マクロモノマーM-4溶液15.7g、酪酸ブチル36.0gを加え80℃で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、2時間攪拌した。

こうして、ポリマーT-3を酪酸ブチルに分散させたバインダー分散液T-3（濃度40質量%）を得た。この分散液中のバインダーの平均粒子径は150nmであった。

[0213] [合成例T-4：ポリマーT-4の合成、及びバインダー分散液T-4の調製]

合成例S-1において、ラウリルアクリレートを一ソブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートに変更して、ポリマーT-4が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマーT-4（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液T-4を得た。

ポリマーT-4における、ジメチルアミノエチルメタクリレートに由来する構成成分（N）の含有量は、全モル数に対して18モル%である。

[0214] [合成例T-5：ポリマーT-5の合成、及びバインダー溶液T-5の調製]

合成例S-1において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタ

クリレート（重合度 5、分子量 300）を用いずにアクリル酸ドデシル及びアクリル酸を用いて、ポリマー T-5 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマー T-5（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-5 を得た。

[0215] [合成例 T-6：ポリマー T-6 の合成、及びバインダー溶液 T-6 の調製]

合成例 T-5 において、アクリル酸を用いずにポリマー T-6 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、ポリマー T-6（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-6 を得た。

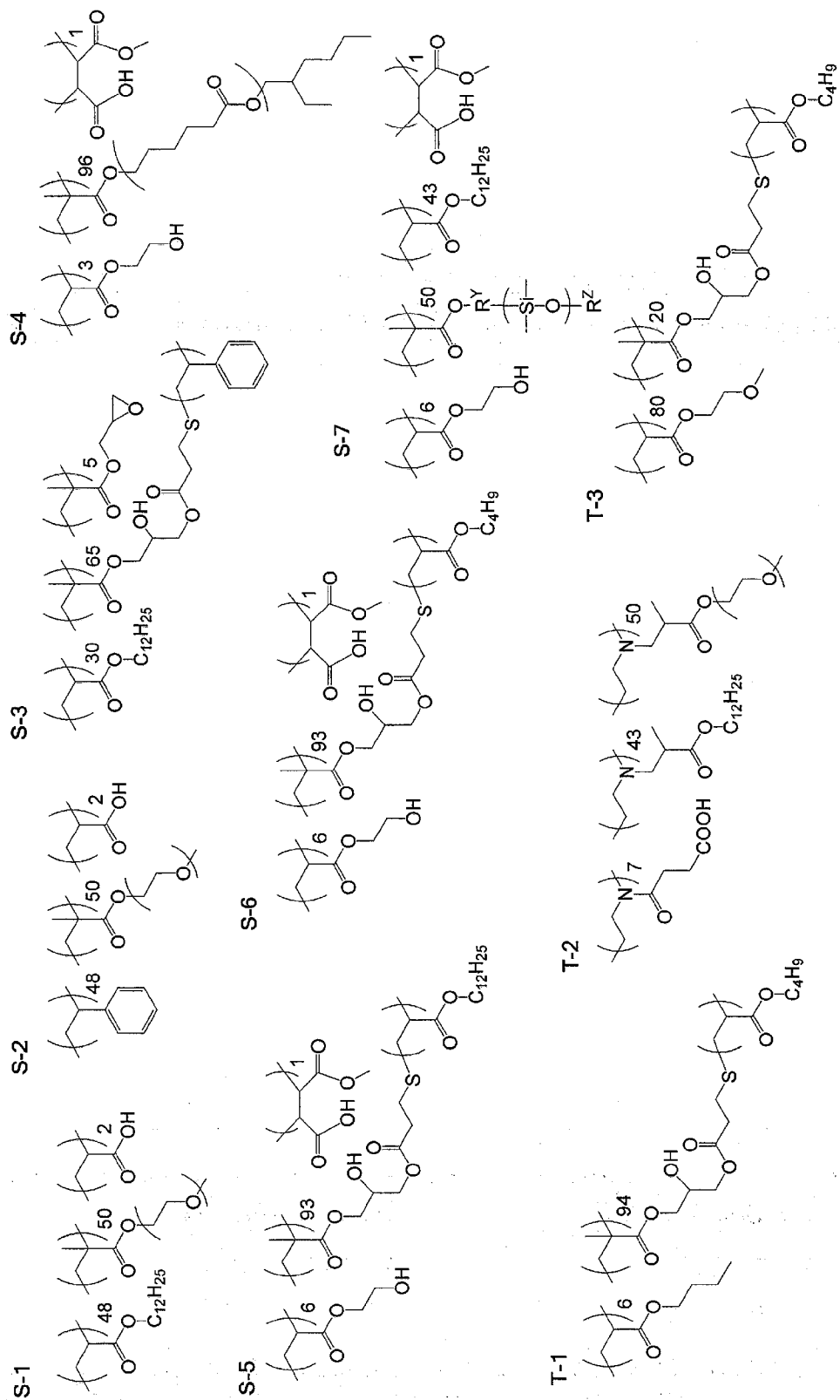
[0216] 合成した各ポリマーの組成、ガラス転移温度 T_g (°C)、SP 値 ($\text{MPa}^{1/2}$) 及び質量平均分子量、更に、構成成分 (X) の重合度、数平均分子量及び SP 値 ($\text{MPa}^{1/2}$) を表 1 に示す。ガラス転移温度 T_g 、SP 値、質量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、上記方法により測定した。また、表 1 の「状態」欄には、後述する各組成物中のバインダーの状態（溶解、又は粒子状で分散）を示す。

なお、表 1 において、ポリマーが各構成成分に相当する構成成分を 2 種有する場合、「／」を用いて併記する。

[0217] 合成した各ポリマーを以下に示す。各構成成分の右下の数値は含有量（質量％）を示す。 R^Y 及び R^Z は連結基又は置換基を示す。ポリマー S-15 においては、コア部とアーム部とに分けて示し、コア部の波線部はアーム部との結合位置を示す。

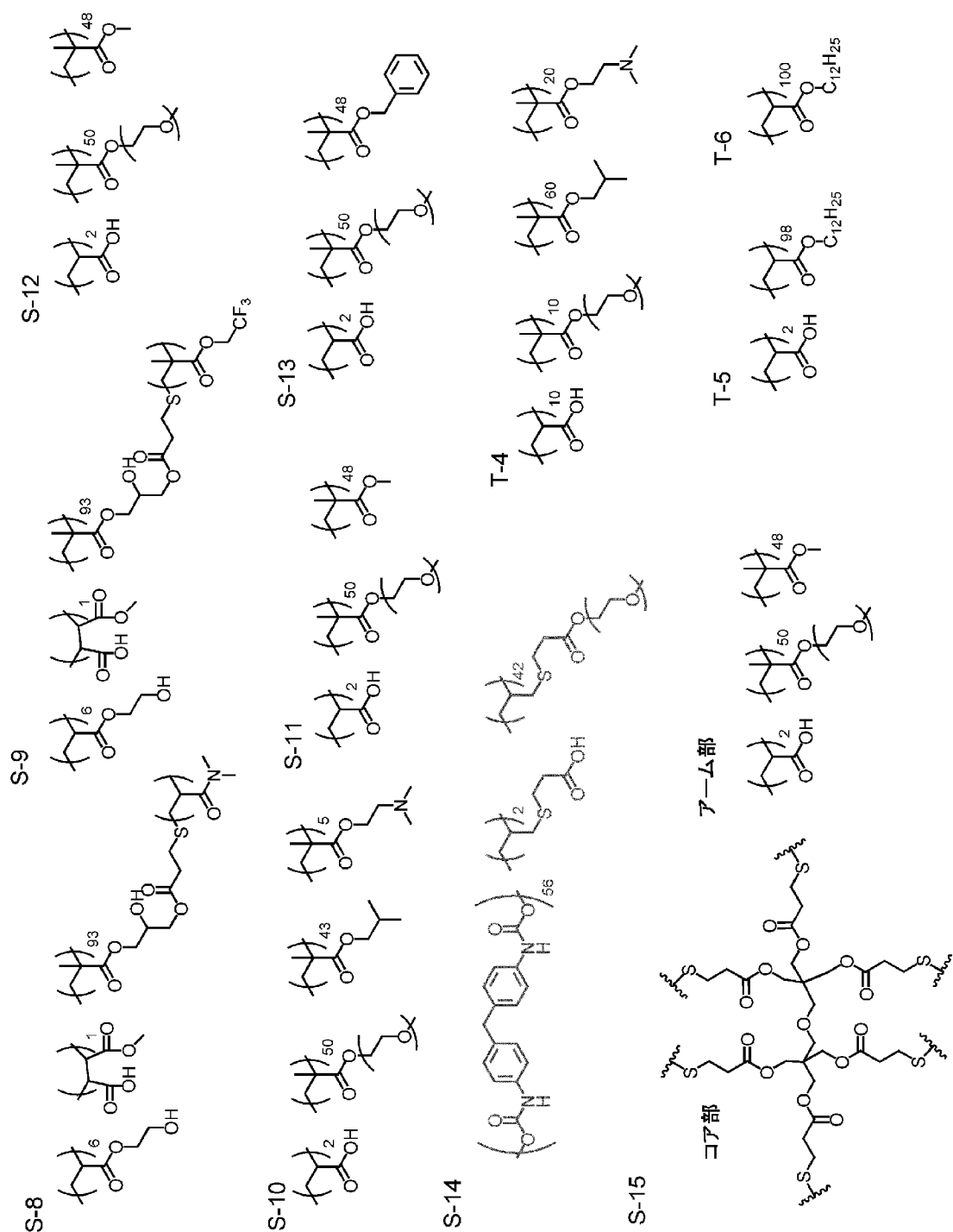
[0218]

[化11]



[0219]

[化12]



[0220]

[表1]

表 1

No.	構成成分(X)				構成成分(A)			その他の構成成分			T _g	ポリマー SP値	質量平均 分子量	状態
	重合度	数平均 分子量	SP値	含有量 (質量%)	官能基	含有量 (質量%)								
S-1	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		LA	-50	19.7	9000	溶解
S-2	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		St	-50	20.0	15000	溶解
S-3	M-1	21	4900	19.5	65	GMA	エポキシ基	5		LA	100	19.4	39000	溶解
S-4	M-2	4	640	19.9	96	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/3		-	-60	20.1	7000	溶解
S-5	M-3	15	3500	18.9	93	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/6		-	-31	19.5	10000	溶解
S-6	M-4	16	3600	19.7	93	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/6		-	-59	20.2	11000	溶解
S-7	M-5	-	2300	-	50	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/6		LA	-59	-	8000	溶解
S-8	M-7	30	3200	24.2	93	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/6		-	115	24.4	9500	溶解
S-9	M-8	18	3200	17.0	93	MA/HEA	カルボキシ基/ヒドロキシ基	1/6		-	70	17.7	10100	溶解
S-10	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		i-BuMA/DMAEMA	35	19.6	9700	溶解
S-11	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		MMA	25	20.1	9000	溶解
S-12	PEGMEM	19	950	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		MMA	20	20.1	9000	溶解
S-13	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		BnMA	10	20.4	9000	溶解
S-14	PEGMEM	5	300	20.7	42	AA	カルボキシ基	2		MDI	42	23.0	11000	溶解
S-15	PEGMEM	5	300	20.7	50	AA	カルボキシ基	2		MMA	22	20.1	8900	溶解
T-1	M-4	16	3600	19.7	94	-	-	-		BA	-60	19.4	15000	溶解
T-2	M-6	9	400	20.4	50	B-2	カルボキシ基	7		B-1	-14	19.8	22000	溶解
T-3	M-4	16	3600	19.7	20	MEA	エーテル基	80		-	-14	20.6	76000	粒子状
T-4	PEGMEM	5	300	20.7	10	AA	カルボキシ基	10		i-BuMA/DMAEMA	60/20	18.7	9700	溶解
T-5	-	-	-	-	-	AA	カルボキシ基	2		LA	-20	18.8	9500	溶解
T-6	-	-	-	-	-	-	-	-		LA	-23	18.8	9000	溶解

[0221] <表の略号>

表中、構成成分欄中の「－」は該当する構成成分を有していないことを示す。ポリマーＴ－２を構成する構成成分はすべて構成成分（Ｎ）に相当するが、各構成成分欄に示す。

－ 構成成分（Ｘ） －

PEGMEM：メタクリル酸ポリエチレングリコールメチルエーテル（重合度５、アルドリッチ社製）

M－１～M－４：上記各合成例で合成したマクロモノマー

M－５：X－２２－１７４ASX（商品番号、信越シリコン社製）

M－６：エチレンイミンにブレンマーPME－４００が付加した構成成分

M－７：上記合成例S－８で合成したマクロモノマー

M－８：上記合成例S－９で合成したマクロモノマー

[0222] － 構成成分（Ａ） －

AA：アクリル酸

GMA：グリシジルメタクリレート

MA：マレイン酸モノメチルエステル

HEA：２－ヒドロキシエチルアクリレート

B－２：エチレンイミンに無水コハク酸が付加した構成成分

MEA：メトキシエチルアクリレート

なお、ポリマーS－１４における構成成分（X）及び（A）は、それぞれ、 α -チオグリセロールに、PEGMEM又はAAが付加した構成成分であるが、表１においては、単に、PEGMEM又はAAと表記する。

[0223] －その他の構成成分－

その他の構成成分は、構成成分（X）及び構成成分（A）のいずれにも相当しない構成成分を示す。

LA：ドデシルアクリレート

St：スチレン

BA：n-ブチルアクリレート

i-BuMA：イソブチルメタクリレート

DMAEMA：ジメチルアミノエチルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

BnMA：ベンジルメタクリレート

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

B-1：エチレンイミンにメタクリル酸ドデシルが付加した構成成分

[0224] 2. 硫化物系無機固体電解質の合成

[合成例A]

硫化物系無機固体電解質は、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合成した。

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及び五硫化二リン（ 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。

次いで、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二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度 25°C で、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、以下、LPSと表記することがある。）6.20gを得た。 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスの粒子径は $15\mu\text{m}$ であった。

[0225] [実施例 1]

表 2-1～表 2-4（まとめて表 2 という。）に示す各組成物を以下のようにして調製した。

＜無機固体電解質含有組成物の調製＞

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 60 g 投入し、上記合成例 A で合成した LPS 9.6 g、表 2-1 に示すバインダー溶液又は分散液 0.20 g（固形分質量）、及び分散媒として酪酸ブチル 10.2 g を投入した。その後、この容器を遊星ボールミル P-7（商品名）にセットした。温度 25℃、回転数 150 rpm で 10 分間混合して、無機固体電解質含有組成物（スラリー）K-1～K-15 をそれぞれ調製した。

また、無機固体電解質含有組成物 K-1 の調製において、バインダー溶液及び各成分の含有量を、表 2-4 に示すバインダー溶液又は分散液に変更し、かつ同表に示す含有量に設定（酪酸ブチルの使用量を変更）したこと以外は同様にして、無機固体電解質含有組成物（スラリー）Kc11～Kc16 をそれぞれ調製した。

[0226] ＜正極組成物の調製＞

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 60 g 投入し、合成例 A で合成した LPS を 3.8 g、及び、分散媒として酪酸ブチル 14.0 g（総量）を投入した。遊星ボールミル P-7（商品名）にこの容器をセットし、25℃で、回転数 200 rpm で 30 分間攪拌した。その後、この容器に、正極活物質として NMC（アルドリッチ社製）を 9.8 g、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）を 0.3 g、表 2-2 に示すバインダー溶液又は分散液を 0.14 g（固形分質量）投入し、遊星ボールミル P-7（商品名）に容器をセットし、温度 25℃、回転数 200 rpm で 30 分間混合を続け、正極組成物（スラリー）PK-1～PK-15 をそれぞれ調製した。

また、正極組成物 PK-1 の調製において、バインダー溶液又は分散液及

び各成分の含有量を表2-4に示すバインダー溶液に変更し、かつ同表に示す含有量に設定（酪酸ブチルの使用量を変更）したこと以外は同様にして、正極組成物（スラリー）PKc21～PKc26をそれぞれ調製した。

[0227] <負極組成物の調製>

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60g投入し、合成例Aで合成したLPSを4.7g、表2-3に示すバインダー溶液又は分散液0.10g（固形分質量）、及び酪酸ブチルを9.6g（総量）投入した。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300rpmで60分間混合した。その後、負極活物質としてケイ素（Si）5.2g及び導電助剤としてVGCF（昭和電工社製）0.4gを投入し、同様に、遊星ボールミルP-7（商品名）に容器をセットして、温度25℃、回転数100rpmで10分間混合して、負極組成物（スラリー）NK-1～NK-15をそれぞれ調製した。

また、負極組成物NK-1の調製において、バインダー溶液又は分散液及び各成分の含有量を表2-4に示すバインダー溶液に変更し、かつ同表に示す含有量に設定（酪酸ブチルの使用量を変更）したこと以外は同様にして、負極組成物（スラリー）NKc21～NKc26をそれぞれ調製した。

[0228] 調製した各組成物について、バインダーを形成するポリマーS-1～S-15及びT-1～T-6のSP値と分散媒のSP値との差（絶対値）、更にポリマーが含有する構成成分（X）のSP値と分散媒のSP値との差（絶対値）をそれぞれ算出して、表2の「分散媒とのSP値の差」欄の「ポリマー」欄及び「構成成分（X）」欄に示す。SP値の差の単位は $\text{MPa}^{1/2}$ であるが、表2においては記載を省略する。

表2において、組成物含有量は組成物の全質量に対する含有量（質量％）であり、固形分含有量は組成物の固形分100質量％に対する含有量（質量％）であり、表中では単位を省略する。

[0229]

[表2-1]

表 2-1

No.	無機固体電解質		バインダー溶液又は分散液		分散媒		分散媒とのSP値の差		備考
	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	ポリマー	構成成分(X)		
K-1	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.1	2.1	本発明	
K-2	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.4	2.1	本発明	
K-3	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	0.8	0.9	本発明	
K-4	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.5	1.3	本発明	
K-5	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	0.9	0.3	本発明	
K-6	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.6	1.1	本発明	
K-7	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	—	—	本発明	
K-8	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	5.8	5.6	本発明	
K-9	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	0.9	1.6	本発明	
K-10	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.0	2.1	本発明	
K-11	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.5	2.1	本発明	
K-12	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.5	2.1	本発明	
K-13	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.8	2.1	本発明	
K-14	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	4.4	2.1	本発明	
K-15	LPS	48.0	98.0	2.0	酪酸ブチル	1.5	2.1	本発明	

無機固体電解質含有組成物									
--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

無機固体電解質含有組成物

[表2-2]

表 2-2

No.	無機固体電解質		バインダー溶液又は分散液		分散媒		活物質		導電助剤		分散媒とのSP値の差		備考					
	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	ポリマー	構成成分(X)						
正極組成物	PK-1	LPS	13.6	27.2	S-1	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.1	2.1	本発明
	PK-2	LPS	13.6	27.2	S-2	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.4	2.1	本発明
	PK-3	LPS	13.6	27.2	S-3	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	0.8	0.9	本発明
	PK-4	LPS	13.6	27.2	S-4	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.5	1.3	本発明
	PK-5	LPS	13.6	27.2	S-5	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	0.9	0.3	本発明
	PK-6	LPS	13.6	27.2	S-6	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.6	1.1	本発明
	PK-7	LPS	13.6	27.2	S-7	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	—	—	本発明
	PK-8	LPS	13.6	27.2	S-8	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	5.8	5.6	本発明
	PK-9	LPS	13.6	27.2	S-9	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	0.9	1.6	本発明
	PK-10	LPS	13.6	27.2	S-10	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.0	2.1	本発明
	PK-11	LPS	13.6	27.2	S-11	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.5	2.1	本発明
	PK-12	LPS	13.6	27.2	S-12	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.5	2.1	本発明
	PK-13	LPS	13.6	27.2	S-13	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.8	2.1	本発明
	PK-14	LPS	13.6	27.2	S-14	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	4.4	2.1	本発明
	PK-15	LPS	13.6	27.2	S-15	0.5	1.0	酪酸ブチル	50.0	NMC	35.0	70.0	AB	0.9	1.8	1.5	2.1	本発明

[表2-3]

表 2-3

No.	無機固体電解質			バインダー溶液又は分散液			分散媒		活物質		導電助剤		分散媒とのSP値の差		備考		
	組成物含有量	固形分含有量		組成物含有量	固形分含有量		組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	ポリマー	構成成分(X)			
NK-1	LPS	23.4	45.0	S-1	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.1	2.1	本発明
NK-2	LPS	23.4	45.0	S-2	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.4	2.1	本発明
NK-3	LPS	23.4	45.0	S-3	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	0.8	0.9	本発明
NK-4	LPS	23.4	45.0	S-4	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.5	1.3	本発明
NK-5	LPS	23.4	45.0	S-5	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	0.9	0.3	本発明
NK-6	LPS	23.4	45.0	S-6	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.6	1.1	本発明
NK-7	LPS	23.4	45.0	S-7	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	—	—	本発明
NK-8	LPS	23.4	45.0	S-8	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	5.8	5.6	本発明
NK-9	LPS	23.4	45.0	S-9	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	0.9	1.6	本発明
NK-10	LPS	23.4	45.0	S-10	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.0	2.1	本発明
NK-11	LPS	23.4	45.0	S-11	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.5	2.1	本発明
NK-12	LPS	23.4	45.0	S-12	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.5	2.1	本発明
NK-13	LPS	23.4	45.0	S-13	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.8	2.1	本発明
NK-14	LPS	23.4	45.0	S-14	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	4.4	2.1	本発明
NK-15	LPS	23.4	45.0	S-15	0.5	1.0	酢酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	1.5	2.1	本発明

負極組成物

[0232]

[表2-4]

表 2-4

No.	無機固体電解質		バインダー溶液又は分散液		分散媒		活物質		導電助剤		分散媒とのSP値の差		備考
	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	ポリマー	構成成分(X)	
無機固体電解質組成物	Kc11	LPS	43.1	98.0	T-1	0.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.8	1.1	比較例
	Kc12	LPS	48.0	98.0	T-2	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.2	1.8	比較例
	Kc13	LPS	43.1	98.0	T-3	0.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.1	比較例
	Kc14	LPS	43.1	98.0	T-4	0.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.1	2.1	比較例
	Kc15	LPS	43.1	98.0	T-5	0.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.2	—	比較例
	Kc16	LPS	43.1	98.0	T-6	0.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.2	—	比較例
正極組成物	PKc21	LPS	12.5	27.2	T-1	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1	比較例
	PKc22	LPS	13.6	27.2	T-2	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.8	比較例
	PKc23	LPS	12.5	27.2	T-3	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.1	比較例
	PKc24	LPS	12.5	27.2	T-4	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	2.1	比較例
	PKc25	LPS	12.5	27.2	T-5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	—	比較例
	PKc26	LPS	12.5	27.2	T-6	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	—	比較例
負極組成物	NKc21	LPS	17.6	45.0	T-1	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1	比較例
	NKc22	LPS	23.4	45.0	T-2	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.8	比較例
	NKc23	LPS	17.6	45.0	T-3	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.1	比較例
	NKc24	LPS	17.6	45.0	T-4	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	2.1	比較例
	NKc25	LPS	17.6	45.0	T-5	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	—	比較例
	NKc26	LPS	17.6	45.0	T-6	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	—	比較例

[0233] <表の略号>

L P S : 合成例 A で合成した L P S

N M C : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

S i : ケイ素 (A P S 1 ~ 5 μm 、A l f a A e s a r 社製)

A B : アセチレンブラック

V G C F : カーボンナノチューブ

[0234] <全固体二次電池用固体電解質シートの作製>

上記で得られた表 3 - 1 又は表 3 - 4 の「固体電解質組成物 N o . 」欄に示す各無機固体電解質含有組成物を厚み 20 μm のアルミニウム箔上に、ベーカー式アプリーケーター (商品名 : S A - 201、テスター産業社製) を用いて塗布し、80℃で2時間加熱して、無機固体電解質含有組成物を乾燥 (分散媒を除去) させた。その後、ヒートプレス機を用いて、120℃の温度及び40 MP a の圧力で10秒間、乾燥させた無機固体電解質含有組成物を加熱及び加圧して、全固体二次電池用固体電解質シート (表 3 - 1 及び表 3 - 4 において固体電解質シートと表記する。) 101 ~ 107、123 ~ 130 及び c 11 ~ c 16 をそれぞれ作製した。固体電解質層の膜厚は40 μm であった。

なお、シート N o . 122 は欠番とする。

[0235] <全固体二次電池用正極シートの作製>

上記で得られた表 3 - 2 又は表 3 - 4 の「電極組成物 N o . 」欄に示す各正極組成物を厚み 20 μm のアルミニウム箔上にベーカー式アプリーケーター (商品名 : S A - 201) を用いて塗布し、80℃で1時間加熱し、更に110℃で1時間加熱して、正極組成物を乾燥 (分散媒を除去) した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を25℃で加圧 (10 MP a、1分) して、膜厚70 μm の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート (表 3 - 2 及び表 3 - 4 において正極シートと表記する。) 108 ~ 114、131 ~ 138 及び c 21 ~ c 26 をそれぞれ作製した。

[0236] <全固体二次電池用負極シートの作製>

上記で得られた表3-3又は表3-4の「電極組成物No.」欄に示す各負極組成物を厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201）を用いて塗布し、 80°C で1時間加熱し、更に 110°C で1時間加熱して、負極組成物を乾燥（分散媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極組成物を 25°C で加圧（ 10MPa 、1分）して、膜厚 $60\mu\text{m}$ の負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シート（表3-3及び表3-4において負極シートと表記する。）115～121、139～146及びc31～c36をそれぞれ作製した。

[0237] <評価1：保存安定性試験（再分散性）>

上述のようにして調製した各組成物について、表2に示す組成物含有量及び固形分含有量の割合と同じ割合で、LPS、ポリマーバインダー、分散媒、活物質及び導電助剤を各組成物の調製条件と同様にして混合して、分散性評価用組成物（スラリー）を調製した。調製した各組成物について、グラインドメーター（あさひ総研社製）を用いて固体粒子の凝集物の発生（有無）を確認した。このときの凝集物のサイズを $X(\mu\text{m})$ として、初期分散性の指標とした。

一方、調製した各組成物を 25°C で24時間放置した後、遊星ボールミルP-7（商品名）を用いて温度 25°C で再度混合した。再混合時の回転数及び時間は無機固体電解質組成物、正極組成物、負極組成物それぞれの調製条件と同条件にした。再混合した組成物について、上記グラインドメーターを用いて固体粒子の凝集物の発生（有無）を確認した。このときの凝集物のサイズを $Y(\mu\text{m})$ として、保存後の再分散性の指標とした。

なお、凝集物のサイズは、グラインドメーターへの塗布物が顕著な斑点が現れる点とした（JIS K-5600-2-5 6.6を参照）。

凝集物のサイズ X 及び Y が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、固体電解質組成物の保存安定性（固体粒子の再分散性）として凝集物の発生のしやすさ（凝集性又は沈降性）を評価した。本試験において、上記凝集物のサイズ X が小さいほど初期分散性に優れ、サイズ Y が小さいほど保存安定性

に優れることを示す。本試験では、凝集物のサイズYについて評価基準「D」以上が合格レベルであり、サイズYが $8\mu\text{m}$ 以下（評価基準が「C」以上）である場合は、凝集物のサイズXをも評価に含めた。結果を表3-1～表3-4（まとめて表3という。）に示す。

－ 評価基準 －

A : $Y \leq 5\mu\text{m}$ かつ $X \leq 5\mu\text{m}$

B : $5\mu\text{m} < Y \leq 8\mu\text{m}$ かつ $5\mu\text{m} < X \leq 8\mu\text{m}$

C : $5\mu\text{m} < Y \leq 8\mu\text{m}$ かつ $8\mu\text{m} < X \leq 12\mu\text{m}$

D : $8\mu\text{m} < Y \leq 10\mu\text{m}$

E : $10\mu\text{m} < Y \leq 20\mu\text{m}$

F : $20\mu\text{m} < Y$

[0238] <評価2：スラリー濃厚化試験（固形分濃度試験）>

上述のようにして調製した各組成物について、表2に示す組成物含有量及び固形分含有量の割合と同じ割合で、LPS、ポリマーバインダー、分散媒、活物質及び導電助剤を各組成物の調製条件と同様にして混合して、分散性評価用組成物（スラリー）を調製した。調製した各組成物を、グラインドメーター（あさひ総研社製）を用いて固体粒子の凝集物が発生しているかを確認した。本試験において、グラインドメーターで線状痕及び粒状痕が発生する粒子サイズを観察し、 $5\mu\text{m}$ 以下である場合を凝集物がないと定義した。また、各組成物を 25°C でベーカー式アプリケーター（商品名：SA-201）を用いて均一に（液切れせずに一定の塗布厚で）塗布できるかを評価した。

この評価（凝集物の有無及び塗布可能性）を、組成物中の固形分濃度を徐々に高めていき、凝集物が発生し、又は均一に塗布できなくなるまで繰り返して行い、凝集物の発生がなく均一に塗布できた最大固形分濃度が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、高固形分濃度としたときの分散性を評価

した。結果を表3に示す。

本試験において、最大固形分濃度が高いほど、組成物の固形分濃度を高めても固体粒子の優れた分散性を維持できることを示し、評価基準「D」以上が合格レベルである。

－ 評価基準 －

A：70質量%以上

B：70質量%未満、65質量%以上

C：65質量%未満、60質量%以上

D：60質量%未満、55質量%以上

E：55質量%未満、50質量%以上

F：50質量%未満

[0239] <評価3：耐酸化性（酸化劣化耐性）>

調製した無機固体電解質含有組成物（スラリー）K-1～K-15及びKc11～Kc16をそれぞれアルミカップ上に入れ、100℃で2時間乾燥させた。得られた乾燥物30mgとアセチレンブラック9mgを乳鉢に入れ、5分間すりつぶして、試験用組成物をそれぞれ調製した。

次いで、合成例Aで合成したLPS100mgを内径10mmのPET製の円筒容器に入れ、円筒容器の両端開口から10mmのステンレス鋼（SUS）棒を挿入して10MPaで加圧した後、上記で調製した各試験用組成物30mgを入れ、30MPaで加圧した。その後、In箔とLi箔をこの順に積層して、30MPaで加圧した。一度圧力を開放した後、8MPaで加圧しながら下記条件でサイクリックボルタンメトリー測定を実施した。

－ サイクリックボルタンメトリー測定条件 －

酸化電位範囲：+1.8V～+5.0V（vs InLi）

掃引速度：0.1mV/s

サイクリックボルタンメトリーの4.2～4.5 Vにおける電流値の最小値が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、無機固体電解質含有組成物（ポリマーバインダー）の電気化学的な耐酸化性を評価した。本試験において、上記電流値が小さいほど、耐酸化性に優れることを示し、全固体二次電池のサイクル特性の低下抑制効果を示す。本試験は、全固体二次電池のサイクル特性試験を、ポリマーバインダーの酸化劣化耐性の観点から評価する試験であり、本発明においては参考試験とする。本試験では、合格レベルはサイクル特性試験に合格する限り限定されないが、評価基準「D」以上が好ましいレベルである。結果を表3-1及び表3-4に示す。

－ 評価基準 －

A : 0.030 mA未満

B : 0.030 mA以上、0.040 mA未満

C : 0.040 mA以上、0.050 mA未満

D : 0.050 mA以上、0.060 mA未満

E : 0.060 mA以上、0.070 mA未満

F : 0.070 mA以上

[0240]

[表3-1]

表 3-1

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ポリマー No.	電極 組成物 No.	バインダ ポリマー No.	保存 安定性	スラリー 濃厚化	耐酸化性	備考1	備考2
101	K-1	S-1	-	-	B	B	A	固体電解質 シート	本発明
102	K-2	S-2	-	-	C	C	C		本発明
103	K-3	S-3	-	-	D	D	C		本発明
104	K-4	S-4	-	-	B	B	A		本発明
105	K-5	S-5	-	-	B	B	A		本発明
106	K-6	S-6	-	-	D	D	A		本発明
107	K-7	S-7	-	-	B	B	A		本発明
123	K-8	S-8	-	-	D	D	B		本発明
124	K-9	S-9	-	-	D	D	B		本発明
125	K-10	S-10	-	-	D	D	C		本発明
126	K-11	S-11	-	-	D	D	A		本発明
127	K-12	S-12	-	-	C	C	A		本発明
128	K-13	S-13	-	-	C	C	A		本発明
129	K-14	S-14	-	-	C	C	B		本発明
130	K-15	S-15	-	-	B	B	A		本発明

[表3-2]

表 3-2

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バイнда ポリマー No.	電極 組成物 No.	バイнда ポリマー No.	保存 安定性	スラリー 濃厚化	備考1	備考2
108	-	-	PK-1	S-1	A	A	正極シート	本発明
109	-	-	PK-2	S-2	B	B		本発明
110	-	-	PK-3	S-3	C	C		本発明
111	-	-	PK-4	S-4	A	A		本発明
112	-	-	PK-5	S-5	A	A		本発明
113	-	-	PK-6	S-6	C	C		本発明
114	-	-	PK-7	S-7	A	A		本発明
131	-	-	PK-8	S-8	D	D		本発明
132	-	-	PK-9	S-9	D	D		本発明
133	-	-	PK-10	S-10	D	D		本発明
134	-	-	PK-11	S-11	C	C		本発明
135	-	-	PK-12	S-12	B	B		本発明
136	-	-	PK-13	S-13	B	B		本発明
137	-	-	PK-14	S-14	B	B		本発明
138	-	-	PK-15	S-15	A	A		本発明

[表3-3]

表 3-3

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ポリマー No.	電極 組成物 No.	バインダ ポリマー No.	保存 安定性	スラリー 濃厚化	備考1	備考2
115	-	-	NK-1	-	A	A	負極シート	本発明
116	-	-	NK-2	-	B	B		本発明
117	-	-	NK-3	-	C	C		本発明
118	-	-	NK-4	-	A	A		本発明
119	-	-	NK-5	-	A	A		本発明
120	-	-	NK-6	-	C	C		本発明
121	-	-	NK-7	-	A	A		本発明
139	-	-	NK-8	-	D	D		本発明
140	-	-	NK-9	-	D	D		本発明
141	-	-	NK-10	-	D	D		本発明
142	-	-	NK-11	-	C	C		本発明
143	-	-	NK-12	-	B	B		本発明
144	-	-	NK-13	-	B	B		本発明
145	-	-	NK-14	-	B	B		本発明
146	-	-	NK-15	-	A	A		本発明

[表3-4]

表 3-4

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ポリマー No.	電極 組成物 No.	バインダ ポリマー No.	保存 安定性	スラリー 濃厚化	耐酸化性	備考1	備考2
c11	Kc11	T-1	-	-	F	F	C	固体電解質 シート	比較例
c12	Kc12	T-2	-	-	C	C	F		比較例
c13	Kc13	T-3	-	-	F	F	B		比較例
c14	Kc14	T-4	-	-	F	F	F		比較例
c15	Kc15	T-5	-	-	F	F	B		比較例
c16	Kc16	T-6	-	-	F	F	B		比較例
c21	-	-	PKc21	T-1	F	F	-	正極シート	比較例
c22	-	-	PKc22	T-2	C	C	-		比較例
c23	-	-	PKc23	T-3	F	F	-		比較例
c24	-	-	PKc24	T-4	F	F	-		比較例
c25	-	-	PKc25	T-5	F	F	-		比較例
c26	-	-	PKc26	T-6	F	F	-		比較例
c31	-	-	NKc21	T-1	F	F	-	負極シート	比較例
c32	-	-	NKc22	T-2	C	C	-		比較例
c33	-	-	NKc23	T-3	F	F	-		比較例
c34	-	-	NKc24	T-4	F	F	-		比較例
c35	-	-	NKc25	T-5	F	F	-		比較例
c36	-	-	NKc26	T-6	F	F	-		比較例

まず、全固体二次電池の製造に用いる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート、及び固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートをそれぞれ作製した。

[0245] ー 固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用正極シートの正極活物質層上に、上記で作製した、表4の「固体電解質層（シートNo.）」欄に示す固体電解質シートを固体電解質層が正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℃、600MPaで加圧することで、膜厚25μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート（正極活物質層の膜厚50μm）No. 108～114、131～138及びc21～c26をそれぞれ作製した。

なお、全固体二次電池用正極シートNo. 111は、全固体二次電池No. 104に用いる、固体電解質層104が積層されたシートと、全固体二次電池No. 108に用いる、固体電解質層c11が積層されたシートとの2種を作製した。

[0246] ー 固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、上記で作製した、表4の「固体電解質層（シートNo.）」欄に示す固体電解質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℃、600MPaで加圧することで、膜厚25μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート（負極活物質層の膜厚40μm）115～121、139～146及びc31～c36をそれぞれ作製した。

なお、全固体二次電池用負極シートNo. 118は、全固体二次電池No. 112に用いる、固体電解質層104が積層されたシートと、全固体二次電池No. 116に用いる、固体電解質層c11が積層されたシートとの2

種を作製した。

[0247] 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N o. 101を作製した。

上記で得られた固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートN o. 108（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に入れた。次いで、固体電解質層上に直径15mmの円盤状に切り出したリチウム箔を重ねた。その上に更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N o. 101の全固体二次電池13を製造した。

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）。

[0248] 上記全固体二次電池N o. 101の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートN o. 108に代えて表4の「電極活物質層（シートN o.）」欄に示すN o. で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池N o. 101の製造と同様にして、全固体二次電池N o. 102～108、117～124、c101～c103及びc107～c109をそれぞれ製造した。

[0249] 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N o. 109を作製した。

上記で得られた固体電解質を備えた全固体二次電池用負極シートN o. 115（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に入れた。次いで、下記で作製した全固体二次電池用正極シートから直径14.0mmで打ち抜いた正極シート（正極活物質層）を固体電解質層上に重ねた。その上に更にステンレス鋼箔（正極集電体）を重ねて全固体二次

電池用積層体 12（ステンレス鋼箔－アルミニウム箔－正極活物質層－固体電解質層－負極活物質層－銅箔からなる積層体）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 No. 109 を製造した。

[0250] 以下のようにして、全固体二次電池 No. 109 の製造に用いた固体二次電池用正極シートを調製した。

－ 正極組成物の調製 －

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 を 2.7 g、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 0.3 g、及び酪酸ブチルを 22 g 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 300 rpm 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）7.0 g 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、正極組成物を調製した。

－ 固体二次電池用正極シートの作製 －

上記で得られた正極組成物を厚み 20 μm のアルミニウム箔（正極集電体）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、正極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を 25℃で加圧（10 MPa、1 分）し、膜厚 80 μm 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。

[0251] 上記全固体二次電池 No. 109 の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート No. 115 に代えて表 4 の「電極活物質層（シート No.）」欄に示す No. で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池 No. 109

の製造と同様にして、全固体二次電池No. 110～116、125～132、c104～c106及びc110～c112をそれぞれ製造した。

[0252] <評価4：イオン伝導度測定>

製造した各全固体二次電池のイオン伝導度を測定した。具体的には、各全固体二次電池について、25℃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（C1）により計算して、イオン伝導度を求めた。結果を表4に示す。

$$\text{式 (C1) : イオン伝導度 } \sigma \text{ (mS/cm) = } \\ 1000 \times \text{試料層厚 (cm)} / [\text{抵抗 } (\Omega) \times \text{試料面積 (cm}^2)]$$

式（C1）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、集電体の厚みを差し引いた値（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。

得られたイオン伝導度 σ が下記評価基準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 σ は、評価基準「D」以上が合格である。

— 評価基準 —

A : $0.30 \leq \sigma$

B : $0.25 \leq \sigma < 0.30$

C : $0.20 \leq \sigma < 0.25$

D : $0.15 \leq \sigma < 0.20$

E : $0.10 \leq \sigma < 0.15$

$$F : \quad \sigma < 0.10$$

[0253] <評価5：サイクル特性>

製造した各全固体二次電池について、放電容量維持率を充放電評価装置 T O S C A T - 3 0 0 0（商品名、東洋システム社製）により測定した。

具体的には、各全固体二次電池を、それぞれ、25℃の環境下で、電流密度 0.1 mA/cm² で電池電圧が 4.3 V に達するまで充電した。その後、電流密度 0.1 mA/cm² で電池電圧が 2.5 V に達するまで放電した。この充電 1 回と放電 1 回とを充放電 1 サイクルとして、同じ条件で充放電を 3 サイクル繰り返して、初期化した。その後、上記充放電サイクルを繰り返して行い、充放電サイクルを行う毎に各全固体二次電池の放電容量を、充放電評価装置：T O S C A T - 3 0 0 0（商品名）により、測定した。

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、下記評価基準のいずれに含まれるかにより、電池性能（サイクル特性）を評価した。本試験において、評価基準が高いほど、電池性能（サイクル特性）に優れ、充放電を複数回繰り返しても（長期の使用においても）初期の電池性能を維持できる。本試験におけるサイクル特性は、評価基準「D」以上が合格である。結果を表 4 に示す。

なお、全固体二次電池 N o. 101～132 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。

— 評価基準 —

A：600 サイクル以上

B：450 サイクル以上、600 サイクル未満

C：300 サイクル以上、450 サイクル未満

D：150 サイクル以上、300 サイクル未満

E : 80サイクル以上、150サイクル未満

F : 40サイクル以上、80サイクル未満

[0254]

[表4]

表 4

No.	層構成		イオン 伝導度	サイクル 特性	備考
	電極活物質層 (シートNo.)	固体電解質層 (シートNo.)			
101	108	101	A	B	本発明
102	109	102	B	C	本発明
103	110	103	B	C	本発明
104	111	104	A	A	本発明
105	112	105	A	A	本発明
106	113	106	A	C	本発明
107	114	107	A	A	本発明
117	131	123	C	C	本発明
118	132	124	C	C	本発明
119	133	125	C	B	本発明
120	134	126	B	B	本発明
121	135	127	B	B	本発明
122	136	128	B	B	本発明
123	137	129	B	B	本発明
124	138	130	A	A	本発明
108	111	c11	B	B	本発明
109	115	101	A	B	本発明
110	116	102	B	C	本発明
111	117	103	B	C	本発明
112	118	104	A	A	本発明
113	119	105	A	A	本発明
114	120	106	A	C	本発明
115	121	107	A	A	本発明
125	139	123	C	C	本発明
126	140	124	C	C	本発明
127	141	125	C	B	本発明
128	142	126	B	B	本発明
129	143	127	B	B	本発明
130	144	128	B	B	本発明
131	145	129	B	B	本発明
132	146	130	A	A	本発明
116	118	c11	B	B	本発明
c101	c21	c11	E	E	比較例
c102	c22	c12	E	F	比較例
c103	c23	c13	D	E	比較例
c107	c24	c14	F	F	比較例
c108	c25	c15	F	F	比較例
c109	c26	c16	F	F	比較例
c104	c31	c11	E	E	比較例
c105	c32	c12	E	F	比較例
c106	c33	c13	D	E	比較例
c110	c34	c14	F	F	比較例
c111	c35	c15	F	F	比較例
c112	c36	c16	F	F	比較例

[0255] 表3及び表4に示す結果から次のことが分かる。

N o. K c 1 1 及び K c 1 3 ~ K c 1 6 に示す、本発明で規定するポリマーバインダーを含有しない比較例の無機固体電解質含有組成物は分散特性（保存安定性及びスラリー濃厚化）に劣り、全固体二次電池のサイクル特性を改善できず、N o. K c 1 1 及び K c 1 4 ~ K c 1 6 ではイオン伝導度も改善できない。また、N o. K c 1 2 に示す、本発明で規定するポリマーバインダーを含有しない比較例の無機固体電解質含有組成物は分散特性に合格するものの、やはりイオン伝導度及びサイクル特性を改善できない。K c 1 2 及び K c 1 4 に用いたポリマーバインダーは酸化劣化耐性も十分ではない。P K c 2 1 ~ P K c 2 6 及び N K c 2 1 ~ N K c 2 6 に示す電極組成物も、比較例の無機固体電解質含有組成物と同様の傾向を示すことが分かる。

これに対して、N o. K - 1 ~ K - 1 5 で示した、本発明で規定するポリマーバインダーを含有する無機固体電解質含有組成物は、分散特性に優れ、しかも耐酸化性にも優れている。また、N o. P K - 1 ~ P K - 1 5 及び N K - 1 ~ N K - 1 5 で示した電極組成物も分散特性に優れている。なお、本発明の無機固体電解質含有組成物は耐酸化性に優れることから、無機固体電解質含有組成物と同じポリマーバインダーを用いた電極組成物も同様に優れた耐酸化性を示すことが分かる。これらの無機固体電解質含有組成物を全固体二次電池の構成層の形成に用いることにより、得られる全固体二次電池について、優れたサイクル特性と高いイオン伝導度（低抵抗）とを実現できることが分かる。

なお、上記耐酸化性試験は、実製造プロセスにおいて最も酸素との接触が懸念される全固体二次電池用シートで評価した。全固体二次電池用シートにおいて酸化抑制効果を示すものであれば、無機固体電解質含有組成物、更には全固体二次電池に組み込まれた構成層においても、同様の効果が期待できる。

[0256] 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

べきであると考える。

[0257] 本願は、2020年10月23日に日本国で特許出願された特願2020-177999に基づく優先権、及び2021年3月1日に日本国で特許出願された特願2021-031967に基づく優先権を主張するものであり、これら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

- [0258] 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 コイン型全固体二次電池

請求の範囲

[請求項1] 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、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、

前記ポリマーバインダーが、重合鎖を有する構成成分(X)と、下記官能基群(a)のうち少なくとも1つの官能基を有する構成成分(A)とを有し、窒素原子を含む構成成分(N)を全構成成分中に10モル%未満の含有量で有するポリマーを含み、かつ前記分散媒に溶解する、無機固体電解質含有組成物。

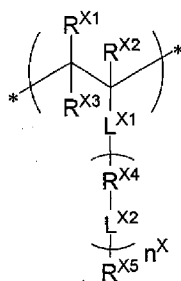
<官能基群(a)>

スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、チオエステル基、フルオロアルキル基、及びこれらの塩

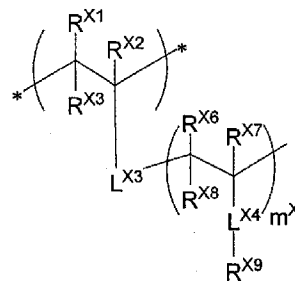
[請求項2] 前記構成成分(X)が下記式(X1)又は(X2)で表される、請求項1に記載の無機固体電解質含有組成物。

[化1]

式(X1)



式(X2)



式(X1)及び式(X2)中、

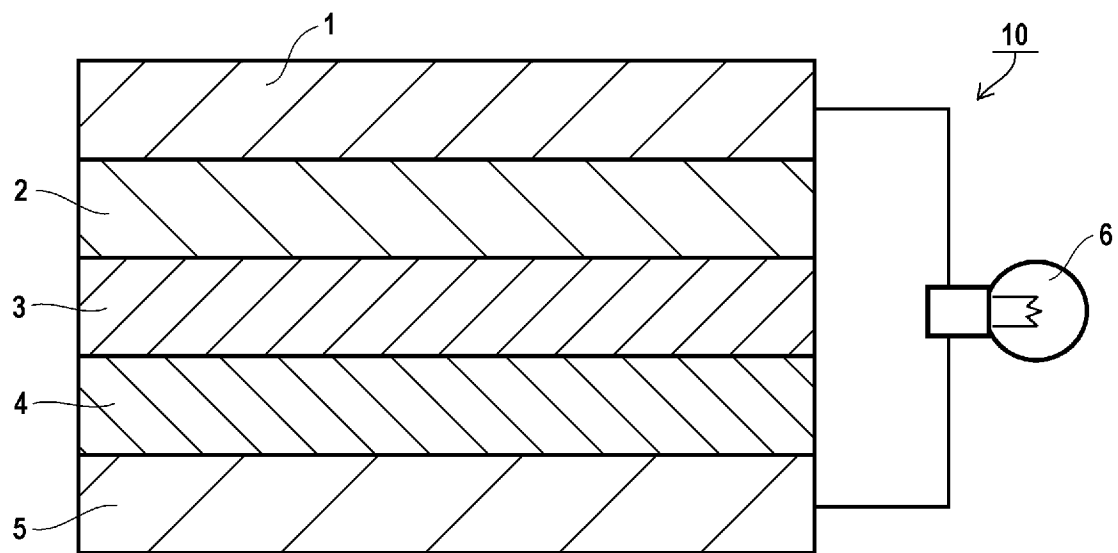
R^{X1}～R^{X3}及びR^{X6}～R^{X8}は水素原子又は置換基を示す。R^{X4}は炭化水素基又はアルキルシリル基を示す。R^{X5}は置換基を示す。R^{X9}は水素原子又は置換基を示す。

L^{X1}～L^{X3}は連結基を示す。L^{X4}は単結合又は連結基を示す。

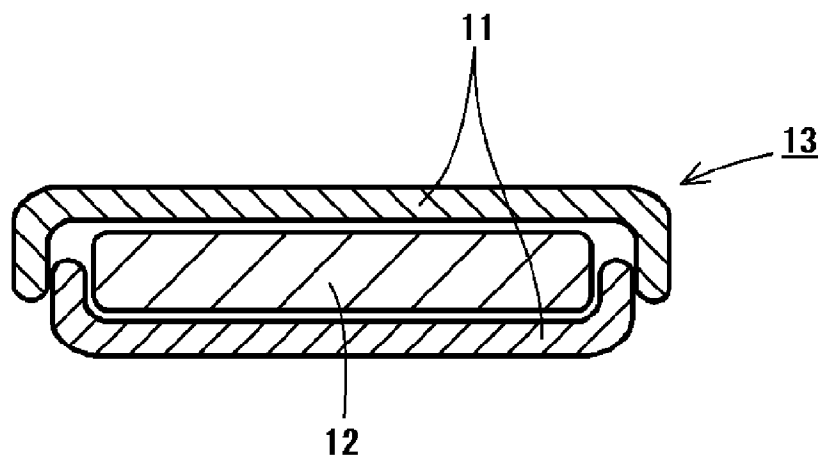
$n^{\times}$ 及び $m^{\times}$ は平均重合度を示し、2以上の数である。

- [請求項3] 前記構成成分（N）がポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造中又は重合鎖以外の側鎖となる部分構造中にアミノ基を形成する窒素原子を含む構成成分である、請求項1又は2に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項4] 前記ポリマーが、コア部と該コア部に結合する3本以上のアーム部とを有する多分岐ポリマーであって、前記アーム部が前記構成成分（X）を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項5] 前記ポリマーのガラス転移温度が -30°C 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項6] 活物質を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項7] 導電助剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。
- [請求項9] 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、前記固体電解質層及び前記負極活物質層の少なくとも1つの層が、請求項1～7のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層である、全固体二次電池。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i; **H01B 1/10**(2006.01)i; **H01B 1/20**(2006.01)i; **H01B 1/22**(2006.01)i

FI: H01B1/06 A; H01M10/052; H01M10/058; H01M4/62 Z; H01B1/10; H01B1/20 A; H01M10/0562; H01B1/22 A

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)

H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058; H01B1/06; H01B1/10; H01B1/20; H01B1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/022205 A1 (FUJIFILM CORP) 30 January 2020 (2020-01-30)	1, 5-11
A	paragraphs [0018]-[0273], fig. 1-2	2-4

☐ 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

14 December 2021

Date of mailing of the international search report

21 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2021/038465

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/022205	A1	30 January 2020	US 2021/0143472 A1 paragraphs [0091]-[0640], fig. 1-2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01B 1/20(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/052; H01M10/058; H01M4/62 Z; H01B1/10; H01B1/20 A; H01M10/0562; H01B1/22 A														
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）） H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058; H01B1/06; H01B1/10; H01B1/20; H01B1/22														
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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2020/022205 A1（富士フイルム株式会社）30.01.2020（2020 - 01 - 30） 段落[0018]-[0273], 図1-2	1, 5-11												
A		2-4												
☐ 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 14.12.2021	国際調査報告の発送日 21.12.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 北嶋 賢二 5G 3792 電話番号 03-3581-1101 内線 3526													

PCT/JP2021/038465

様式 PCT/ISA/210 (パテントファミリー用別紙) (2015年1月)