

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7263525号
(P7263525)

(45)発行日 令和5年4月24日(2023.4.24)

(24)登録日 令和5年4月14日(2023.4.14)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M	10/0562(2010.01)	H O 1 M	10/0562
H O 1 M	10/0585(2010.01)	H O 1 M	10/0585
H O 1 M	4/13 (2010.01)	H O 1 M	4/13
H O 1 M	4/139(2010.01)	H O 1 M	4/139
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62

Z

請求項の数 17 (全63頁)

(21)出願番号	特願2021-543029(P2021-543029)	(73)特許権者	306037311
(86)(22)出願日	令和2年8月28日(2020.8.28)		富士フイルム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/032527		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87)国際公開番号	WO2021/039950	(74)代理人	110002631
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)		弁理士法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	令和3年9月6日(2021.9.6)	(74)代理人	100076439
(31)優先権主張番号	特願2019-157944(P2019-157944)		弁理士 飯田 敏三
(32)優先日	令和1年8月30日(2019.8.30)	(74)代理人	100161469
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 赤羽 修一
	日本国(JP)	(74)代理人	100118809
(31)優先権主張番号	特願2019-193350(P2019-193350)		弁理士 篠田 育男
(32)優先日	令和1年10月24日(2019.10.24)	(72)発明者	磯島 広
(33)優先権主張国・地域又は機関			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
	日本国(JP)		富士フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-88767(P2020-88767)	(72)発明者	鈴木 秀幸
	最終頁に続く		最終頁に続く

(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)【特許請求の範囲】

【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、フッ化ビニリデン構成成分と21～65モル%のヘキサフルオロプロピレン構成成分とを含み、かつ引張破壊ひずみが500%以上であるフッ素系共重合体からなるポリマーバインダーを含み、

前記分散媒中における、前記フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの前記無機固体電解質に対する吸着率が60%未満であり、

前記フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーが前記分散媒に溶解している、無機固体電解質含有組成物。

【請求項2】

前記ヘキサフルオロプロピレン構成成分の、フッ素系共重合体中の含有量が30～50モル%である、請求項1に記載の無機固体電解質含有組成物。

【請求項3】

前記引張破壊ひずみが700%以上である、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】

前記フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの、アルミニウム箔に対する剥離強度が0.1N/mm以上である、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】

前記フッ素系共重合体の質量平均分子量が 5 0 0 0 0 ～ 1 5 0 0 0 0 0 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】

前記フッ素系共重合体が、下記官能基群 (a) から選択される官能基を有する構成成分を含む、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。

<官能基群 (a)>

ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基、エーテル結合、イミノ基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、ヘテロ環基、アリール基、無水カルボン酸基、イソシアナート基、アルコキシシリル基、フルオロアルキル基、シロキサン基

【請求項 7】

前記フッ素系共重合体中の、前記官能基群 (a) から選択される官能基を有する構成成分の含有量が 0 . 0 1 ～ 1 0 モル % である、請求項 6 に記載の無機固体電解質含有組成物。

【請求項 8】

前記ポリマーバインダーが、平均粒子径が 1 ～ 1 0 0 0 nm の粒子状バインダーを含有する、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。

【請求項 9】

前記ポリマーバインダーが、炭化水素系ポリマーからなるバインダー、(メタ)アクリル系ポリマーからなるバインダー又はビニル系ポリマーからなるポリマーバインダーを含有する、請求項 1 ～ 8 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 10】

活物質を含有する、請求項 1 ～ 9 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 11】

前記活物質に対する、前記フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの吸着率が 9 0 % 以下である、請求項 10 に記載の無機固体電解質含有組成物。

【請求項 12】

導電助剤を含有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の無機固体電解質含有組成物。

【請求項 13】

前記無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、請求項 1 ～ 12 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 14】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の無機固体電解質含有組成物を用いて形成された層を有する全固体二次電池用シート。

【請求項 15】

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 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の無機固体電解質含有組成物を用いて形成された層である、全固体二次電池。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の無機固体電解質含有組成物を用いて製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項 17】

請求項 16 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

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、活物質等が挙げられる。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。

全固体二次電池の構成層を形成する材料（構成層形成材料）として、上述の無機固体電解質等を含有する材料が提案されている。例えば、特許文献1には、フッ化ビニリデン単量体単位を含むフッ素系共重合体、負極活物質、及び、溶媒又は分散媒を少なくとも含有する硫化物系固体電池用負極用スラリーであって、乾燥体積を100体積%としたとき、フッ素系共重合体の含有割合が1.4～2.2体積%であることを特徴とする、硫化物系固体電池用負極用スラリーが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2014-078400号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

固体粒子材（無機固体電解質、活物質、導電助剤等）で全固体二次電池の構成層を形成する場合、構成層形成材料には、それにより形成される構成層を備えた全固体二次電池の電池性能（例えばサイクル特性）の向上等の観点から、調製直後の固体粒子材（固体粒子ともいう）の優れた分散性を安定して維持する特性（分散安定性）と、適度な粘度を有して流動性の高い分散特性と良好な表面性を維持する特性（ハンドリング性）とが要求される。分散安定性及びハンドリング性は、無機固体電解質等とバインダーとの関連性が重要な要因の1つと考えられる。しかし、特許文献1に記載の固体電解質組成物は、この観点についての記載はない。

しかし、近年、電気自動車の高性能化、実用化等の研究開発が急速に進行し、全固体二次電池に求められる電池性能（例えばサイクル特性）に対する要求が、一層高くなっている。このような近年の要求に応えるためには、分散安定性とハンドリング性（流動性、塗工面の表面性）とをより高い水準で兼ね備える構成層形成材料の開発が求められている。

【0006】

本発明は、分散安定性及びハンドリング性に優れた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、種々検討を重ねた結果、無機固体電解質含有組成物において、無機固体電解質と、特定のフッ素系共重合体を含んで形成されたポリマーバインダーであって無機固体電解質に対して60%未満の吸着率を示す特定のポリマーバインダーとを組み合わせるにより、無機固体電解質の経時による再凝集若しくは沈降等とともに、過度

10

20

30

40

50

な粘度の増加（増粘）を抑制できることを見出した。更に、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、塗工表面が平坦となって表面性がよく、低抵抗な構成層を備えた全固体二次電池用シート、更にはサイクル特性に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、フッ化ビニリデン構成成分と21～65モル%のヘキサフルオロプロピレン構成成分とを含み、かつ引張破壊ひずみが500%以上であるフッ素系共重合体からなるポリマーバインダーを含み、

上記分散媒中における、フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの無機固体電解質に対する吸着率が60%未満である、無機固体電解質含有組成物。

<2>フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーが分散媒に溶解している、<1>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<3>ヘキサフルオロプロピレン構成成分の、フッ素系共重合体中の含有量が30～50モル%である、<1>又は<2>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<4>引張破壊ひずみが700%以上である、<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>フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの、アルミニウム箔に対する剥離強度が0.1N/mm以上である、<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>フッ素系共重合体の質量平均分子量が50000～1500000である、<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>フッ素系共重合体が、下記官能基群(a)から選択される官能基を有する構成成分を含む、<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。

<官能基群(a)>

ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基、エーテル結合、イミノ基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、ヘテロ環基、アリール基、無水カルボン酸基、イソシアナート基、アルコキシシリル基、フルオロアルキル基、シロキサン基

<8>フッ素系共重合体中の、上記官能基群(a)から選択される官能基を有する構成成分の含有量が0.01～10モル%である、<7>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<9>ポリマーバインダーが、平均粒子径が1～1000nmの粒子状バインダーを含有する、<1>～<8>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<10>ポリマーバインダーが、炭化水素系ポリマーからなるバインダー、(メタ)アクリル系ポリマーからなるバインダー又はビニル系ポリマーからなるポリマーバインダーを含有する、<1>～<9>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<11>活物質を含有する、<1>～<10>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<12>活物質に対する、フッ素系共重合体からなるポリマーバインダーの吸着率が90%以下である、<11>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<13>導電助剤を含有する、<1>～<12>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<14>無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、<1>～<13>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<15>上記<1>～<14>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。

<16>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

10

20

30

40

50

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＞～＜14＞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。

＜17＞上記＜1＞～＜14＞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。

＜18＞上記＜17＞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】

【0009】

本発明は、分散安定性及びハンドリング性（流動性、表面性）等の分散特性に優れた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】

【0010】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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

本発明において化合物の表示（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。

【0012】

〔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、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有する。この無機固体電解質含有組成物に含有するポリマーバインダーは、フッ化ビニリデン構成成分とヘキサフルオロプロピレン構成成分を含むフッ素系共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン構成成分のフッ素系共重合体中の含有量が21～65モル％であり、

10

20

30

40

50

引張破壊ひずみが500%以上であるフッ素系共重合体（単に共重合体ということがある。）で形成されているポリマーバインダーを1種又は2種以上含んでいる。

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、ポリマーバインダーとして上記共重合体からなるポリマーバインダー（含フッ素バインダーということがある。）を含有していればよく、その含有状態等は特に制限されない。例えば、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無機固体電解質に吸着していてもいなくてもよいが、吸着している場合、その程度は後述する吸着率の範囲内にあることがよい。

この含フッ素バインダーは、少なくとも無機固体電解質含有組成物で形成した層中において、無機固体電解質（更には、共存しうる、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。更には、集電体と固体粒子とを結着させる結着剤として機能することもある。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。

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たスラリーであることが好ましい。この場合、含フッ素バインダーは、固体粒子を分散媒中に分散させる機能を有することが好ましい。また、含フッ素バインダーは、分散媒中に（固体状態で）分散している場合、本発明の効果を損なわない範囲でその一部が分散媒に溶解していてもよい。

【0013】

本発明の無機固体電解質含有組成物は、分散安定性及びハンドリング性（流動性、表面性）に優れる。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、表面が平坦な、表面性に優れた、低抵抗の構成層を有する全固体二次電池用シート、更にはサイクル特性に優れた全固体二次電池を実現できる。

集電体上に形成される活物質層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成する態様においては、集電体と活物質層との強固な密着性をも実現することができ、サイクル特性の更なる向上を図ることができる。

【0014】

上記の作用効果は、本発明の無機固体電解質含有組成物において、特定の割合で上記構成成分を含有して特定の引張破壊ひずみを示すフッ素系共重合体で形成した特定の吸着率を示す含フッ素バインダーを分散媒及び無機固体電解質と組み合わせて用いることにより、実現される。その理由の詳細はまだ明らかではないが、無機固体電解質含有組成物中及び構成層中における、無機固体電解質等とバインダーとの関連性を改善できることによるものと考えられる。

すなわち、フッ化ビニリデン構成成分と21～65モル%のヘキサフルオロプロピレン構成成分とを含み、引張破壊ひずみが500%以上であるフッ素系共重合体で形成され、かつ無機固体電解質に対して60%未満の吸着率を示す含フッ素バインダーは、無機固体電解質含有組成物中において無機固体電解質に過度に吸着することなく、無機固体電解質含有組成物の調製直後だけでなく、経時後においても無機固体電解質の再凝集若しくは沈降等を抑えることができると考えられる。これに加えて、フッ素系共重合体は、組成物中における無機固体電解質の相互作用を維持しやすく、しかも共重合体中のフッ素原子同士の反発力を作用させることができる。その結果、調製直後の高度な分散性を安定して維持できる（分散安定性に優れる）とともに、粘度の過度な増加をも抑えて良好な流動性を発現する（ハンドリング性に優れる）。

【0015】

このような優れた分散特性を示す本発明の無機固体電解質含有組成物を用いて構成層を形成すると、構成層の成膜時（例えば、無機固体電解質含有組成物の塗布時、更には乾燥時）においても、無機固体電解質の再凝集物若しくは沈降物等の発生を抑制できる。これにより、構成層中の無機固体電解質同士の接触状態のバラツキを抑えることができる。特に、無機固体電解質含有組成物が活物質等を含有する場合、活物質等の特定の粒子が構成

10

20

30

40

50

層中で偏在しにくくなる（構成層中に固体粒子が均一に配置される）と考えられる。その結果、固体粒子間の界面抵抗、更には構成層の抵抗の上昇を抑制できる。これに加えて、無機固体電解質含有組成物の成膜時、特に塗布時に無機固体電解質含有組成物が適度に流動（レベリング）して、流動不足又は過剰な流動に起因する凹凸の表面粗れ等がなく（塗工面の表面性に優れ）、表面性のよい構成層となる。こうして、表面が平坦で低抵抗な構成層を有する全固体二次電池用シートを実現できると考えられる。

また、抵抗上昇が抑制され、かつ表面が平坦な構成層を備えた全固体二次電池は、充放電時に過電流が発生しにくく固体粒子の劣化を防止できるうえ、構成層の表面と隣接する他の層との界面接触状態が良好（高密着性）となる。そのため、充放電を繰り返しても電池特性の大幅な低下を招くことなくサイクル特性に優れた全固体二次電池を実現できると考えられる。

10

【0016】

活物質層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成する場合、上述のように、調製直後の高度（均一）な分散状態を維持したままで構成層が形成される。そのため、優先的に沈降等した固体粒子によって含フッ素バインダーの集電体表面への接触（密着）が阻害されることなく、含フッ素バインダーが固体粒子と分散した状態で集電体表面と接触（密着）できると考えられる。更に、活物質形成時に析出したフッ素系共重合体は、活物質層中で切断することなく伸長して分子構造を維持することができる。これらにより、集電体上に活物質層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成した全固体二次電池用電極シートは集電体と活物質との強固な密着性を実現できる。また集電体上に活物質層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成した全固体二次電池は、集電体と活物質との強固な密着性を示し、サイクル特性の更なる向上を実現できる。

20

【0017】

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、充放電による膨張収縮が大きい負極活物質を含む全固体二次電池用負極シート又は負極活物質層の形成材料として好ましく用いることができ、この態様においても高いサイクル特性を達成できる。

【0018】

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、0.02μm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。

30

【0019】

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用組成物という。）。

40

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。

【0020】

<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

50

ロメタンスルホニル) イミド (Li T F S I) 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 (Li P F₆、Li B F₄、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (Li F S I)、Li C l など) とともに明確に区別される。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、(iv) 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。

【0021】

(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、目的又は場合に応じて、Li、S 及び P 以外の他の元素を含んでもよい。

【0022】

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。

【0023】

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。

【0024】

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

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム (Li₂S)、硫化リン (例えば五硫化二磷 (P₂S₅))、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI、LiBr、LiCl) 及び上記 M で表される元素の硫化物 (例えば SiS₂、SnS、GeS₂) の中の少なくとも 2 つ以上の原料の反応により製造することができる。

【0025】

Li-P-S 系ガラス及び Li-P-S 系ガラスセラミックスにおける、Li₂S と P₂S₅ との比率は、Li₂S : P₂S₅ のモル比で、好ましくは 60 : 40 ~ 90 : 10、より好ましくは 68 : 32 ~ 78 : 22 である。Li₂S と P₂S₅ 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

10

20

30

40

50

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である。

【0026】

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。

【0027】

(ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

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、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際である。

【0028】

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)； $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}\text{O}_{n_b}$ (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。)； $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}\text{O}_{n_c}$ (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。)； $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{O}_{x_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (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。)； $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ (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 ； $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ ； $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ； $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ； $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$)； LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ ； ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ ； NASICON (Natri

um super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x}\text{h}+\text{y h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x\text{h}}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x\text{h}}\text{Si}_{y\text{h}}\text{P}_{3-y\text{h}}\text{O}_{12}$ ($x\text{h}$ は $0 \leq x\text{h} \leq 1$ を満たし、 $y\text{h}$ は $0 \leq y\text{h} \leq 1$ 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の一部を窒素で置換した 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。

10

【0029】

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

20

【0030】

(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。

【0031】

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。

30

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。

【0032】

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。

40

固体電解質層を形成する場合、固体電解質層の単位面積 (cm^2) 当たりの無機固体電解質の質量 (mg) (目付量) は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1\sim 100\text{ mg}/\text{cm}^2$ とすることができる。

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、無機固体電解質の目付量は、活物質と無機固体電解質との合計量が上記範囲であることが好ましい。

【0033】

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 質量% において、50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましく、90 質量% 以上であることが

50

特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

ただし、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。

【0034】

<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は、ポリマーバインダー（単にバインダーともいう。）を含有している。本発明において、ポリマーバインダーはポリマーを含んで形成されたバインダーを意味する。

こ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（1）～（3）を満たすフッ素系共重合体からなる含フッ素バインダーを1種又は2種以上含んでいる。また、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、含フッ素バインダー以外のポリマーバインダー、例えば、後述する、粒子状のポリマーバインダー（好ましくは、組成物中の無機固体電解質に対する吸着率が60%以上である粒子状ポリマーバインダー）、連鎖重合系ポリマーバインダー（例えば、炭化水素系ポリマーからなるバインダー、（メタ）アクリル系ポリマーからなるバインダー、ビニル系ポリマーからなるポリマーバインダー）を含有していることが好ましい。更に、ポリマーバインダーは、組成物中の無機固体電解質に対する吸着率に着目すると、含フッ素バインダー以外に、吸着率が60%未満であるポリマーバインダー（低吸着バインダー）、吸着率が60%以上であるポリマーバインダー（高吸着バインダー）を含有してもよい。

【0035】

（含フッ素バインダー）

まず、本発明の無機固体電解質含有組成物がポリマーバインダーとして含有する含フッ素バインダーについて説明する。この含フッ素バインダーは下記（1）～（3）を満たすフッ素系共重合体からなる。

（1）構成成分として、フッ化ビニリデン構成成分とヘキサフルオロプロピレン構成成分とを含む

（2）ヘキサフルオロプロピレン構成成分の、フッ素系共重合体中の含有量が21～65モル%である

（3）引張破壊ひずみが500%以上である

この含フッ素バインダーは、組成物中に含有する後述する分散媒中において、無機固体電解質に対する吸着率が60%未満となる。

含フッ素バインダーは、分散媒を含有する無機固体電解質含有組成物において無機固体電解質等の固体粒子と併用することにより、無機固体電解質含有組成物（スラリー）の分散安定性とハンドリング性とを改善できる。

【0036】

本発明において、バインダーの吸着率は、無機固体電解質含有組成物中に含有する無機固体電解質及び分散媒を用いて測定した値であり、分散媒中における、無機固体電解質に対してバインダーが吸着する程度を示す指標である。ここで、バインダーの無機固体電解質に対する吸着は、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。

無機固体電解質含有組成物が複数種の無機固体電解質を含有する場合、無機固体電解質含有組成物中の無機固体電解質組成（種類及び含有量）と同じ組成を有する無機固体電解質に対する吸着率とする。無機固体電解質含有組成物が分散媒を複数種含有する場合も同様に、無機固体電解質含有組成物中の分散媒（種類及び含有量）と同じ組成を有する分散

10

20

30

40

50

媒を用いて吸着率を測定する。また、含フッ素バインダー、粒子状バインダー、連鎖重合系ポリマーからなるバインダー等の各バインダーを複数種用いる場合も、各バインダーについては、無機固体電解質含有組成物等と同様に、複数種のバインダーについての吸着率とする。

本発明において、バインダーの吸着率は実施例に記載の方法により算出される値とする。

【0037】

含フッ素バインダーの、無機固体電解質に対する吸着率は60%未満である。含フッ素バインダーが上記吸着率を示すと、無機固体電解質への過度な吸着を抑制して、無機固体電解質含有組成物の分散安定性及びハンドリング性を高めることができる。分散安定性及びハンドリング性を更に高い水準で両立できる点で、吸着率は、50%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、30%以下が更に好ましく、10%以下が特に好ましく、5%未満が最も好ましい。一方、吸着率の下限は、特に制限されず、0%とすることもできる。吸着率の下限は、分散安定性及びハンドリング性の観点からは小さい方が好ましいが、一方、無機固体電解質の結着性改善の観点からは、0%を超えることが好ましく、0.1%以上がより好ましく、0.5%以上が更に好ましい。

本発明において、無機固体電解質に対する吸着率は、含フッ素バインダーを形成するポリマー（フッ素系共重合体）の特性（例えば、ヘキサフルオロプロピレン構成成分の含有量、質量平均分子量）、ポリマーが有する官能基の種類若しくは含有量、含フッ素バインダーの形態（分散媒への溶解量）等により、適宜に設定できる。

【0038】

含フッ素バインダーは、無機固体電解質含有組成物が含有する分散媒に対して可溶性（溶解型バインダー）でも不溶性でもよいが、分散媒に溶解している溶解型バインダーが好ましい。発明において、バインダーが分散媒に溶解しているとは、無機固体電解質含有組成物の分散媒に含フッ素バインダーが溶解していることを意味し、例えば、溶解度測定において、溶解度が80質量%以上であることをいう。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

【0039】

本発明の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で活物質層を形成する場合）、ポリマーバインダーの、活物質への吸着率は、特に制限されないが、無機固体電解質含有組成物の分散安定性及びハンドリング性、固体粒子の結着性強化の点で、90%以下であることが好ましく、0.1～50%であることがより好ましく、1～10%であることが更に好ましい。本発明において、バインダーの活物質への吸着率は、無機固体電解質含有組成物中に含有する活物質及び分散媒を用いて測定した値であり、分散媒中における、活物質に対してバインダーが吸着する程度を示す指標である。ここで、バインダーの活物質に対する吸着は、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。本発明においては、特に含フッ素バインダーの活物質への吸着率が上記範囲にあることが好ましい。

無機固体電解質含有組成物が複数種の活物質を含有する場合、分散媒を複数種含有する場合、更にバインダーを複数種用いる場合については、上述の、バインダーの、無機固体

電解質に対する吸着率と同様である。本発明において、バインダーの活物質に対する吸着率は実施例に記載の方法により算出される値とする。本発明において、活物質に対する吸着率は、無機固体電解質に対する吸着率と同様に、適宜に設定できる。

【0040】

ー 含フッ素バインダーを形成するポリマー ー

含フッ素バインダーを形成するポリマーは、フッ化ビニリデン構成成分と特定の含有量でヘキサフルオロプロピレン構成成分とを含んで、500%以上の引張破壊ひずみを示すフッ素系共重合体である。

本発明において、フッ素系共重合体は、フッ化ビニリデン(VDF)構成成分とヘキサフルオロプロピレン(HFP)構成成分とを有する共重合体を意味し、VDF及びHFPと共重合可能な重合性化合物由来の構成成分(他の構成成分ということもある。)を更に有する共重合体を包含する。このような他の構成成分を有しうる点で、便宜上「フッ素系共重合体」と称する。

VDF及びHFPと共重合可能な重合性化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する重合性化合物が挙げられる。より詳細には、フッ素原子を含む重合性化合物(フッ素含有重合性化合物)、フッ素原子を含まない重合性化合物、後述する官能基群(a)から選択される官能基を有する重合性化合物等が挙げられる。

共重合可能な重合性化合物を用いること以外に、フッ素系共重合体の主鎖若しくは側鎖、末端に存在する官能基を反応点として、官能基群(a)、その他の成分等を導入してもよい。具体的には、フッ素系共重合体のVDF成分の脱フッ化水素反応により生じた二重結合へのエン反応、エン-チオール反応、又は銅触媒を用いたATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)重合法により、フッ素系共重合体を修飾することができる。

フッ素系共重合体は、フッ化ビニリデン(VDF)構成成分とヘキサフルオロプロピレン(HFP)構成成分とを有し、フッ素含有重合性化合物由来の構成成分を有する態様と有さない態様との両態様を包含する。本発明においては、フッ素含有重合性化合物由来の構成成分を有さない態様が好ましい態様の1つであり、後述する官能基(a)を導入する場合、共重合可能な重合性化合物、特にフッ素含有重合性化合物のなかでも炭素-炭素不飽和結合を形成する炭素原子に結合する水素原子を有する化合物(例えばモノフルオロエチレン)由来の構成成分を有する態様が好ましい態様の1つである。

【0041】

フッ素系共重合体を形成するVDF構成成分は、フッ化ビニリデンに由来する構成成分であり、 $-CF_2-CH_2-$ で表される。HFP構成成分は、ヘキサフルオロプロピレンに由来する構成成分であり、例えば $-CF_2-CF(CF_3)-$ で表される。

フッ素系共重合体を形成してもよいフッ素含有重合性化合物由来の構成成分は、VDF構成成分以外、かつHFP構成成分以外のフッ素含有重合性化合物に由来する構成成分であればよく、特に制限されない。この構成成分を導くフッ素含有重合性化合物は、例えば、炭素-炭素不飽和結合に直接結合し、又は間接的(例えば後述する連結基を介して)に結合するフッ素原子を有する化合物をいう。フッ素含有重合性化合物としては、特に制限されないが、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等のフッ素化ビニル化合物、トリフルオロメチルビニルエーテル、ペンタフルオロエチルビニルエーテル等のペルフルオロアルキルエーテル化合物等が挙げられる。

また、フッ素含有重合性化合物は、炭素-炭素不飽和結合に直接又は間接的(例えば後述する連結基を介して)に結合する重合鎖を有する重合性化合物(マクロモノマー)を包含する。例えば、上記フッ素含有重合性化合物の少なくとも1つの水素原子を重合鎖で置換した化合物が挙げられる。重合鎖としては、特に制限されず、通常のポリマー成分を適用することができる。例えば、(メタ)アクリル系ポリマーの重合鎖、ビニル系ポリマーの重合鎖、ポリシロキサン重合鎖、ポリアルキレンエーテル鎖、炭化水素鎖等が挙げら

10

20

30

40

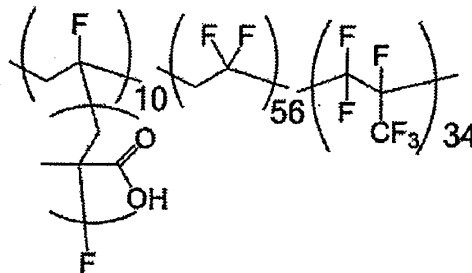
50

れる。重合鎖を構成する（メタ）アクリル系ポリマー及びビニル系ポリマーは、後述する連鎖重合系ポリマーバインダーで説明したものを特に制限されずに用いることができる。

重合鎖を有する重合性化合物由来の構成成分を有するフッ素系共重合体の一例を下記及び実施例に示す。下記共重合体において各構成成分の右下の数字は共重合体中の構成成分の含有量（モル％）を示す。

【0042】

【化1】



10

【0043】

フッ素原子を含まない重合性化合物由来の構成成分は、フッ化ビニリデン又はヘキサフルオロプロピレンと共重合可能な構成成分であって、フッ素原子及び後述する官能基群（a）から選択される官能基を有さない化合物に由来する構成成分であればよく、特に制限されない。この構成成分を導くフッ素原子を含まない重合性化合物としては、連鎖重合に通常用いられる重合性化合物が挙げられ、具体的には、後述するビニル化合物（M2）、ジエン化合物等が挙げられる。

20

【0044】

官能基群（a）から選択される官能基を有する重合性化合物由来の構成成分は、上記官能基を有する構成成分であればよく、特に制限されない。例えば、フッ素原子を有していてもいなくてもよい、ビニル化合物、ジエン化合物等が挙げられる。この構成成分を導く、官能基を有する重合性化合物としては、連鎖重合に通常用いられる重合性化合物のうち上記官能基を有する重合性化合物が挙げられ、その詳細は後述する。

【0045】

フッ素系共重合体を形成する、VDF構成成分及び他の構成成分は、それぞれ、置換基を有していてもよい。置換基としては、各構成成分の範疇を逸脱しない範囲であれば特に制限されず、例えば、後述する置換基Zから選択される基、後述する官能基群（a）から選択される官能基が挙げられる。なお、VDF構成成分等が官能基群（a）から選択される官能基を有する場合、上述の「官能基を有する重合性化合物由来の構成成分」に分類する。

30

【0046】

本発明に用いるフッ素系共重合体は、上記各構成成分の、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、溶解度の点で、ランダム共重合体が好ましい。

40

このようなフッ素系共重合体は、適宜に合成してもよく市販品を用いることもできる。

含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体は、1種でもよく2種以上であってもよい。

【0047】

フッ素系共重合体は、HFP構成成分の含有量（HFP量ともいう。）が、フッ素系共重合体を構成する全構成成分中、21～65モル％である。これにより、フッ素系共重合体からなる含フッ素バインダーの無機固体電解質に対する作用を弱めることができ、分散安定性及びハンドリング性の改善に寄与する。また、上記吸着率を60％未満に低下させることができる。分散安定性及びハンドリング性の改善、更には集電体密着性の強化の点で、HFP量の上限は、60モル％以下が好ましく、50モル％以下がより好ましく、4

50

5 モル%以下が更に好ましく、40 モル%以下が更に好ましい。一方、分散安定性及びハンドリング性の改善、更には集電体密着性の強化の点で、HFP 量の下限は、25 モル%以上が好ましく、30 モル%以上がより好ましく、35 モル%以上が更に好ましい。ただし、フッ素系共重合体の質量平均分子量が400, 000 以上である場合、HFP 量の下限は、21 モル%以上であれば25 モル%以上、30 モル%以上等にする必要はなく、22 モル%以上とすることが好ましい。フッ素系共重合体のHFP 量は、共重合体の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを測定すること(NMR測定法)によって求めることができる。なお、組成物のフッ素系共重合体については、例えば、テトラヒドロフラン(THF)により、抽出したフッ素系共重合体を用いて測定する。また、全固体二次電池用シート又は全固体二次電池の構成層中のフッ素系共重合体については、例えば、シート又は電池を分解してポリマーバインダーを含有する構成層を剥がして得た構成層からTHFにより、抽出したフッ素系共重合体を用いて測定する。

10

【0048】

フッ素系共重合体において、VDF 構成成分の含有量(VDF 量ともいう。)は、特に制限されないが、分散安定性及びハンドリング性の改善、更には集電体密着性の強化の点で、フッ素系共重合体を構成する全構成成分中、30~90 モル%であることが好ましく、40~80 モル%であることがより好ましく、50~75 モル%であることが更に好ましい。VDF 量は、HFP 量の測定と同様にして抽出したフッ素系共重合体を用いて、NMR測定法に準拠して、測定できる。

また、フッ素系共重合体において、HFP 量に対するVDF 量の割合(VDF 量/HFP 量)は、特に制限されないが、分散安定性及びハンドリング性の改善、更には集電体密着性の強化の点で、0.5~5であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。

20

【0049】

フッ素系共重合体において、共重合可能な重合性化合物由来の構成成分の合計含有量は、特に制限されないが、例えば、50 モル%以下とすることができる。

共重合可能な重合性化合物の中でも、フッ素含有重合性化合物若しくはフッ素原子を含まない重合性化合物に由来する構成成分の含有量は、それぞれ、フッ素系バインダーの吸着率若しくは引張破壊ひずみ、固体粒子の結着力等を考慮して、優れた分散安定性及びハンドリング性を損なわない範囲に、適宜に設定される。フッ素含有重合性化合物に由来する構成成分の含有量は、例えば、フッ素系共重合体を構成する全構成成分中、0~45 モル%であることが好ましく、2~40 モル%であることがより好ましい。フッ素原子を含まない重合性化合物に由来する構成成分の含有量は、例えば、フッ素系共重合体を構成する全構成成分中、0~30 モル%であることが好ましく、1~25 モル%であることがより好ましい。

30

官能基群(a)から選択される官能基を有する重合性化合物に由来する構成成分(官能基を有する構成成分)の含有量は、含フッ素バインダーの吸着率若しくは引張破壊ひずみ、固体粒子の結着力等を考慮して適宜に決定される。例えば、優れた分散安定性及びハンドリング性を維持しつつも、固体粒子の結着力、更には集電体との密着性を更に強固なものとする点で、フッ素系共重合体を構成する全構成成分中、0.01~10 モル%であることが好ましく、その下限値は、0.02 モル%以上であることがより好ましく、0.05 モル%以上であることが更に好ましく、0.1 モル%以上であることが特に好ましい。その上限値は、8 モル%以下であることがより好ましく、5 モル%以下であることが更に好ましく、2 モル%以下であることが特に好ましい。

40

フッ素系共重合体が官能基を有する構成成分を複数有する場合、官能基を有する構成成分の含有量は合計量とする。また、官能基を有する構成成分の含有量は、1つの構成成分が複数若しくは複数種の官能基を有する場合、通常、当該構成成分の含有量をいうが、本発明においては、フッ素系共重合体からなるバインダーの吸着率、固体粒子の結着力等との関係で、便宜上、各官能基についての含有量の合計量とする。この場合、フッ素系共重合体を構成する全構成成分の含有量の合計が100 モル%を超えることになる。ただし、

50

複数若しくは複数種の官能基が1つの分子鎖（直鎖状の分子鎖等）に存在しているとき（例えば共通の原料化合物に由来するとき）、上記合計量には、各官能基の含有量を算入せず、複数若しくは複数種の官能基をまとめて1つの官能基として合計量に算入する。例えば、実施例で合成したポリマーS-21は1つの構成成分がエステル基とカルボキシ基とを有しているため、エステル基及びカルボキシ基を有する構成成分の含有量をそれぞれ0.3モル%（合計0.6モル%）とするのではなく、エステル基とカルボキシ基とをまとめて1つの官能基としてこの構成成分の含有量を0.3モル%とする。

【0050】

フッ素系共重合体は、下記官能基群（a）から選択される官能基を例えば置換基として有する構成成分（官能基を有する構成成分）を含むことが好ましい。官能基を有する構成成分は、バインダーの無機固体電解質に対する吸着率を向上させる機能を有する。この官能基を有する構成成分は、官能基を有する重合性化合物に由来する構成成分に加えて、共重合可能な化合物としての官能基を構成する重合性化合物に由来する構成成分を包含する。官能基を構成する重合性化合物に由来する構成成分としては、例えば、無水マレイン酸等の重合性カルボン酸無水物に由来する構成成分が挙げられる。更に、官能基を有する構成成分は、例えば、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンと共重合した構成成分、又はフッ化ビニリデン構成成分から（例えば脱HF化して）導かれる構成成分に、各種反応により後述する官能基群（a）から選択される官能基等を導入してなる構成成分（例えば実施例で合成したポリマーS-18～S-24の共重合成分）も包含する。

上記官能基は、フッ素系共重合体を形成するいずれの構成成分が有していてもよいが、VDF構成成分、HFP構成成分、及びフッ素原子を含まない重合性化合物由来の構成成分以外の構成成分が有することが好ましい。上記官能基を有する好ましい構成成分としては、例えば、フッ素含有重合性化合物に由来する構成成分が挙げられる。官能基は、ポリマーの主鎖に組み込まれてもよく、側鎖に組み込まれてもよい。側鎖に組み込まれる場合、ポリマーの主鎖を形成する原子に直接若しくは連結基を介して結合する態様、更に、側鎖を構成するマクロモノマーの重合鎖に上記官能基を有する態様を包含する。

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

【0051】

<官能基群（a）>

ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基、エーテル結合（-O-）、イミノ基（=NR、-NR-）、エステル結合（-COO-）、アミド結合（-CONR-）、ウレタン結合（-NR-CO-O-）、ウレア結合（-NR-CO-NR-）、ヘテロ環基、アリール基、無水カルボン酸基、イソシアナート基（-NCO）、アルコキシシリル基、フルオロアルキル基、シロキサン基

官能基群（a）に含まれるアミノ基、スルホ基、リン酸基（ホスホリル基）、ヘテロ環基、アリール基、アルコキシシリル基は、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。ただし、アミノ基の炭素数は、0～12がより好ましく、0～6が更に好ましく、0～2が特に好ましい。ホスホン酸基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数0～20のホスホン酸基等が挙げられる。ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルファニル基は塩を形成していてもよい。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。

シロキサン基は、特に制限されず、例えば $-(SiR_2-O)_n-$ で表される構造を有する基が好ましい。平均繰返し数 n は1~100が好ましく、5~50がより好ましく、10~30が更に好ましい。

官能基としてエステル結合（カルボキシ基を形成するエステル結合を除く）又はアミド結合を有する構成成分は、主鎖を構成する原子にエステル結合又はアミド結合が直接結合していない構成成分を意味し、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成成分を包含しない。

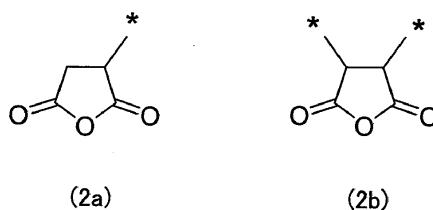
各結合中の R は、水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。置換基としては特に制限されず、後述する置換基 Z から選択され、アルキル基が好ましい。

【0052】

無水カルボン酸基としては、特に制限されないが、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（例えば下記式（2a）で表される基）、更には共重合可能な化合物としての重合性カルボン酸無水物が共重合してなる構成成分自体（例えば下記式（2b）で表される構成成分）を包含する。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。環状カルボン酸無水物から導かれる無水カルボン酸基は、ヘテロ環基にも相当するが、本発明においては官能基群（a）の官能基として無水カルボン酸基に分類する。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カルボン酸無水物等が挙げられる。重合性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カルボン酸無水物が挙げられ、好ましくは重合性環状カルボン酸無水物である。具体的には、無水マレイン酸等が挙げられる。

無水カルボン酸基の一例として、下記式（2a）で表される基又は式（2b）で表される構成成分が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。各式中、*は結合位置を示す。

【化2】



【0053】

官能基群（a）から選択される官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホスホン酸基、ヘテロ環基、無水カルボン酸基が好ましく、無水カルボン酸基がより好ましい。

官能基をポリマー鎖中に組み込む方法としては、特に制限されず、例えば、官能基群（a）から選択される官能基を有する重合性化合物を共重合可能な重合性化合物（官能基を有する重合性化合物）として用いる方法、上記官能基を有する（生じる）重合開始剤若しくは連鎖移動剤を用いる方法、高分子反応を利用する方法、フッ素系共重合体のVDF成分の脱フッ化水素反応により生じた二重結合へのエン反応、エン-チオール反応、又は銅触媒を用いたATRP（Atom Transfer Radical Polymerization）重合法等が挙げられる。

【0054】

上記官能基を有する重合性化合物としては、特に制限されないが、例えば、炭素-炭素不飽和結合と上記官能基とをそれぞれ少なくとも1つ有する重合性化合物が挙げられる。例えば、炭素-炭素不飽和結合と上記官能基とが直接結合した化合物、炭素-炭素不飽和結合と上記官能基とが連結基を介して結合した化合物、更には、官能基自体が炭素-炭素不飽和結合を含む化合物（例えば上記重合性環状カルボン酸無水物）を包含する。また、上記官能基を有する化合物としては、VDF及びHFPと共重合した構成成分、又は、V

D F 構成成分から（例えば脱 H F 化して）導かれる構成成分に、各種反応により官能基を導入可能な化合物を包含する。このような化合物としては、例えば、無水カルボン酸由来の構成成分、炭素－炭素不飽和結合を有する構成成分（例えば、脱 H F 化した V D F 構成成分）等と付加反応若しくは縮合反応等が可能な、アルコール、アミノ、メルカプト若しくはエポキシの各化合物（重合体を含む）、具体的には後に例示する化合物 A－3 2～A－7 6、更には下記マクロモノマー等が挙げられる。更に、上記官能基を有する化合物としては、炭素－炭素不飽和結合と、重合鎖に置換基として官能基を組み込んだマクロモノマーとが直接若しくは連結基を介して結合した化合物（例えば、後に例示する化合物 A－3 1 等）も包含する。マクロモノマー構成成分を導くマクロモノマーとしては、バインダー形成ポリマーの主鎖の種類等に応じて適宜に決定され、一義的ではないが、例えば、後述する連鎖重合ポリマーの重合鎖を有するマクロモノマーが挙げられる。

10

中でも、（メタ）アクリルポリマーからなる重合鎖等好ましく、後述する（メタ）アクリル化合物（M 1）に由来する構成成分、後述する重合性化合物（M 2）に由来する構成成分等を有することが好ましい。（メタ）アクリル化合物（M 1）としては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸化合物、（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が挙げられる。重合鎖を構成する（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物はアルキル基として上記フルオロアルキル基を有することが好ましい態様の 1 つである。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物を有する重合鎖が複数の（メタ）アクリル酸エステル化合物を有する場合、少なくとも 1 種は（メタ）アクリル酸フルオロアルキルエステル化合物であり、他の少なくとも 1 種の（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物におけるアルキル基の炭素数は、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。（メタ）アクリルポリマー中におけるその他の重合性化合物（M 2）の含有量は、特に制限されないが、例えば 50 モル％未満とすることができる。

20

マクロモノマーの数平均分子量は、特に制限されないが、優れた分散安定性及びハンドリング性を維持しつつも、固体粒子の結着力、更には集電体との密着性を更に強固なものとする点で、500～100,000 が好ましく、1,000～50,000 がより好ましく、2,000～20,000 が更に好ましい。また、マクロモノマー中に組み込まれる官能基を有する繰り返し単位の含有量は 1～100 モル％が好ましく、3～80 モル％がより好ましく、5～70 モル％が更に好ましい。官能基を有さない繰り返し単位の含有量は、0～90 モル％が好ましく、0～70 モル％より好ましく、0～50 モル％が更に好ましい。溶解性などの観点で、任意の成分を選択することができる。

30

官能基を有する化合物としては、好ましくは官能基自体が炭素－炭素不飽和結合を含む化合物であり、より好ましくは無水マレイン酸である。

炭素－炭素不飽和結合としては、特に制限されず、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

炭素－炭素不飽和結合と上記官能基とを連結する連結基は、特に制限されないが、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（ $-N R^N-$ ）、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。アルキレン基と酸素原子とを組み合わせるとポリアルキレンオキシ鎖を形成することもできる。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、酸素原子及びイミノ基を組み合わせる基がより好ましく、 $-CO-O-$ 基、 $-CO-N(R^N)-$ 基（ 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。）を含む基が更に好ましく、 $-CO-O-O-$ 基又は $-CO-N(R^N)-$ 基とアルキレン基又はポリアルキレンオキシ鎖とを組み合わせる基が特に好ましい。上記連結基は官能基群（a）から選択される官能基以外

40

50

の基を有していてもよい。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は後述する通りである。ただし、連結基を構成するポリアルキレンオキシ鎖については、上記の限りではない。上記官能基以外の基としては、後記置換基 Z が挙げられ、例えば、アルキル基又はハロゲン原子等が挙げられる。

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

1の構成成分が有する官能基は1種でも2種以上でもよく、2種以上有する場合は、互いに結合していてもいなくてもよい。

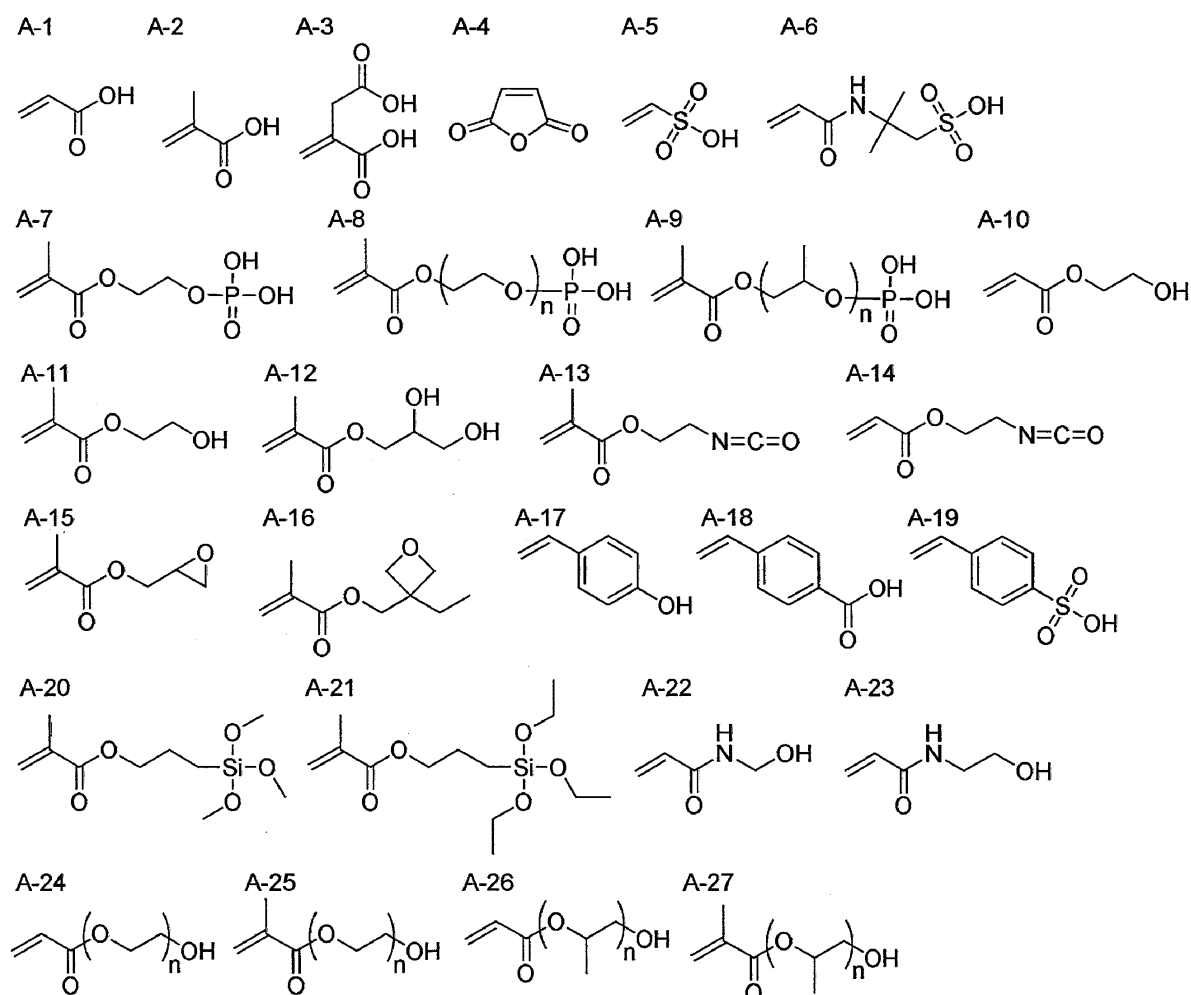
官能基を有する化合物としては、VDF構成成分から導かれる構成成分に各種反応により官能基を導入可能な化合物であることが好ましい態様の1つである。

官能基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸化合物、(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等の(メタ)アクリル化合物(M1)であって上記官能基を有する化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物等を含む芳香族ビニル化合物、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物等の重合性化合物(M2)であって上記官能基を有する化合物が挙げられる。

官能基を有する重合性化合物及び官能基を導入可能な化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

【0055】

【化3】



10

20

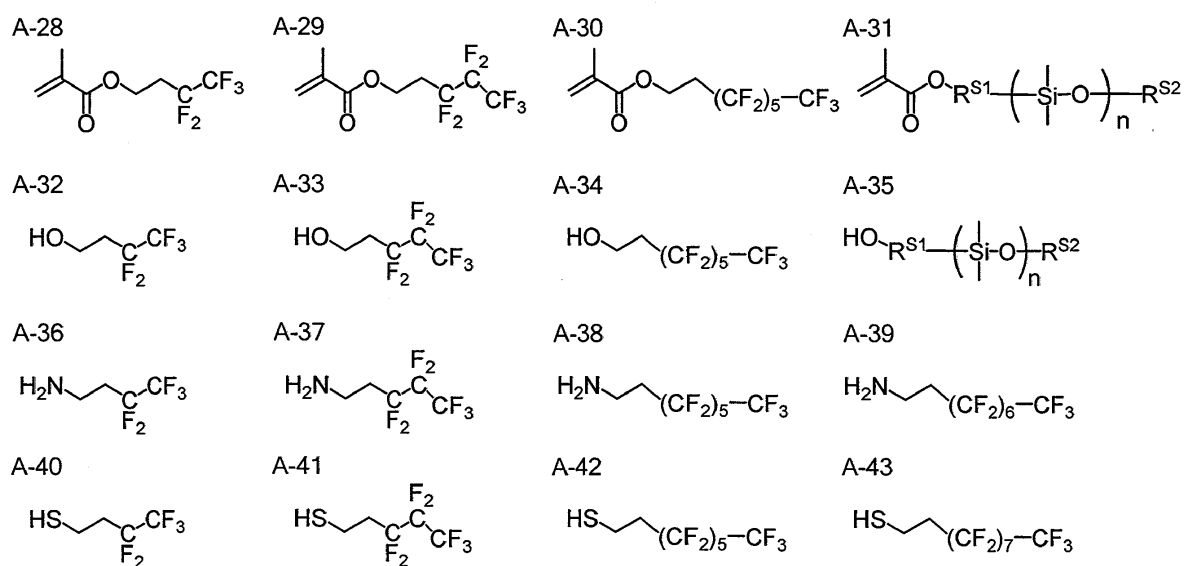
30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 化 4 】



10

【 0 0 5 7 】

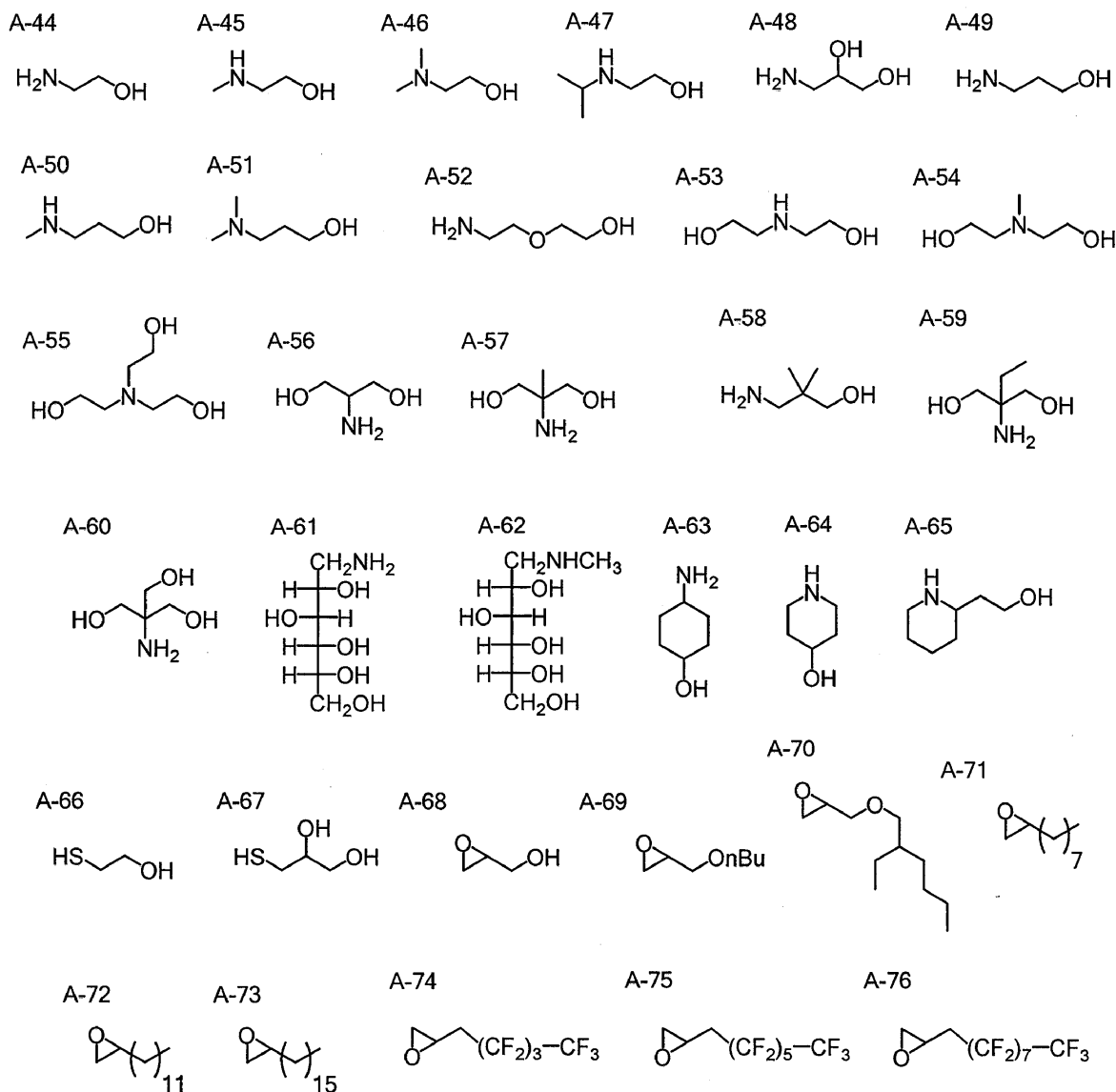
20

30

40

50

【化 5】



10

20

30

【0058】

— 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、n-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本明細書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

40

50

(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、本明細書においてアリールオキシ基というときにはアリーロイルオキシ基を含む意味である。)、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、アリールカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数 1～20 のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、ニコチノイルオキシ等)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素数 7～23 のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1～20 のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 1～20 のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1～20 のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～26 のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、ヘテロ環チオ基(上記ヘテロ環基に-S-基が結合した基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数 6～22 のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数 1～20 のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素数 6～42 のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、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。

10

20

30

40

50

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。

【0059】

フッ素系共重合体を合成する場合、原料化合物（VDF、HFP及び共重合可能な重合性化合物）の重合方法は、特に制限されず、公知の方法を選択し、適宜に条件を設定することができる。

【0060】

（含フッ素バインダー又は含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体の物性若しくは特性等）

含フッ素バインダー（フッ素系共重合体）は、特に制限されないが、アルミニウム箔に対する剥離強度が0.1 N/mm以上であることが好ましい。これにより、強固な集電体密着性を活物質層に付与することができ、全固体二次電池のサイクル特性の更なる向上に貢献する。集電体密着性及びサイクル特性の更なる改善の点で、フッ素系共重合体の剥離強度は、0.2 N/mm以上であることがより好ましく、0.3 N/mm以上であることが更に好ましい。上限は、特に限定されないが、例えば、10 N/mm以下であることが実動的であり、2.0 N/mm以下であることが好ましい。本発明において、剥離強度は、フッ素系共重合体の組成を変更すること、含フッ素バインダーの物性を変更すること等によって、適宜に設定できる。

剥離強度は、アルミニウム箔（商品名：A1N30、宝泉社製）上に、含フッ素バインダーを有機溶媒（酪酸ブチル）に溶解させた溶液（固形分濃度：10質量％）を滴下した後乾燥（温度：100℃、時間：180分）して、厚さ50 μmの乾燥膜（幅：10 mm、長さ：50 mm）を作製して、これを試験片として用いて、測定する。測定方法及び条件は、引っ張り試験機（ZTS-50N、イマダ社製）を用いて、得られた乾燥膜をアルミニウム箔の塗布面に対して角度90°の方向に30 mm/sの速度で引き剥がした際の引き剥がし力を測定して、その平均値を剥離強度（単位：N/mm）とする。

【0061】

含フッ素バインダー（フッ素系共重合体）の水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましい。また、この含フッ素バインダーは、フッ素系共重合体を晶析させて乾燥させてもよく、含フッ素バインダー分散液をそのまま用いてもよい。

フッ素系共重合体は、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。

【0062】

含フッ素バインダーが粒子状である場合、その形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。その平均一次粒子径は、特に制限されないが、0.1 nm以上であることが好ましく、1 nm以上であることがより好ましく、5 nm以上であることが更に好ましく、10 nm以上であることが特に好ましく、50 nm以上であることが最も好ましい。上限値としては、5.0 μm以下であることが好ましく、1 μm以下であることがより好ましく、700 nm以下であることが更に好ましく、500 nm以下であることが特に好ましい。

含フッ素バインダーの平均粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

なお、全固体二次電池の構成層における含フッ素バインダーの平均粒子径は、例えば、電池を分解して含フッ素バインダーを含有する構成層を剥がした後、その構成層について測定を行い、予め測定していた含フッ素バインダー以外の粒子の粒子径の測定値を排除することにより、測定することができる。

含フッ素バインダーの平均粒子径は、例えば、分散媒の種類、ポリマー中の構成成分の含有量等により、調整できる。

【0063】

含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体の引張破壊ひずみは、500%以上で

ある。上記特定のフッ素系共重合体が500%以上の引張破壊ひずみを示すと、無機固体電解質含有組成物において、上述の通り、固体粒子間の相互作用の維持と、フッ素原子同士の反発力の固体粒子への作用とを効果的に発揮して、分散安定性又はハンドリング性を高めることができるうえ、固体粒子の密着性を強固にして、サイクル特性を更に高めることができる。本発明において、引張破壊ひずみは、600%以上であることがより好ましく、700%以上であることが更に好ましく、750%以上であることが特に好ましく、2500%以上が最も好ましい。引張破壊ひずみの上限値は、特に制限されないが、実際には10000%であり、好ましくは6000%以下であり、より好ましくは3500%以下である。

本発明において、引張破壊ひずみは、フッ素系共重合体の分子量を変更すること等によって、適宜に設定できる。

【0064】

引張破壊ひずみは、日本産業規格（JIS） K 7161（2014）「プラスチック－引張特性の求め方」に記載の試験片を作製して、本規格に記載の方法及び条件に準じて、測定する。具体的には、フッ素系共重合体を例えばDIBK等に溶解させた溶液を用いて、厚みが200μm程度のキャスト膜を作製する。このキャスト膜を10mm×20mmの大きさに切断し、チャック間距離（つかみ具間距離）が10mmとなるように引張試験機にセットし、試験速度30mm/minで引張試験（応力、ひずみ線評価）を実施して、引張破壊ひずみを求めることができる。引張破壊ひずみは、伸ばす前の試験片の長さを100%として、破断した際の試験片の長さから100%を引いた値（破断時に延びた分）である。

【0065】

フッ素系共重合体の質量平均分子量は、特に制限されないが、50,000～1,500,000であることが好ましい。フッ素系共重合体が上記範囲の質量平均分子量を有していると、分散安定性及びハンドリング性を更に改善することができ、更には引張破壊ひずみを高めることもできる。共重合体の主鎖が伸びて引張破壊ひずみが増大することにより分散安定性及びハンドリング性が向上する点で、質量平均分子量は大きいほど好ましく、例えば、70,000以上がより好ましく、80,000以上が更に好ましく、100,000以上が特に好ましい。フッ素系共重合体の質量平均分子量は、400,000以上となると、全固体二次電池のサイクル特性を更に改善できる。共重合体が高分子量となることにより、立体反発効果が更に高まって無機固体電解質含有組成物（スラリー）の分散安定性、更には構成層中の固体粒子の分散均一性を高めることができるためと考えられる。上限は、1,500,000以下がより好ましく、1,200,000以下が更に好ましい。本発明の一態様において、フッ素系共重合体の質量平均分子量は、1,000,000以下にすることができ、また900,000以下にすることもできる。

【0066】

－ 分子量の測定 －

本発明において、ポリマー、重合鎖の分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量又は数平均分子量をいう。その測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー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：10mMLiBr/N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

(条件2)

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

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

【0067】

フッ素系共重合体は、固体粒子の分散安定性の点で、例えば、SP値が9～23であることが好ましく、SP値が10～18であることがより好ましく、SP値が11～15であることが更に好ましい。フッ素系共重合体と分散媒とのSP値の差(絶対値)は後述する。

本発明において、SP値は、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)。また、SP値については単位を省略して示しているが、その単位はMPa^{1/2}である。

【0068】

【数1】

$$\delta_t = \frac{F_t + \frac{B}{\bar{n}}}{V}; B = 277$$

式中、 δ_t はSP値を示す。 F_t はモル引力関数(Molar attraction function)(J×cm³)^{1/2}/molであり、下記式で表される。 V はモル体積(cm³/mol)であり、下記式で表される。 $\bar{n}$ は下記式で表される。

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

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

上記式中、 $F_{t,i}$ は各構成単位のもル引力関数を示し、 V_i は各構成単位のもル体積を示し、 $\Delta_{T,i}^{(P)}$ 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。

【0069】

ポリマーのSP値は、(原料化合物に由来する)構成成分とそのSP値を用いて、下記式から算出する。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 cal^{1/2} cm^{-3/2} 2.05 J^{1/2} cm^{-3/2} 2.05 MPa^{1/2})して用いる。

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

式中、 SP_1 、 SP_2 ・・・は構成成分のSP値を示し、 W_1 、 W_2 ・・・は構成成分の質量分率を示す。なお、VDF構成成分のSP値は13.1であり、HFP構成成分のSP値は10.1である。

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）のポリマー中の質量分率とする。

含フッ素系共重合体のSP値は、フッ素系共重合体の組成（構成成分の種類及び含有量）等によって、調整できる。

【0070】

フッ素系共重合体は、上述の物性等を満たすことが好ましいが、分散安定性及びハンドリング性、更には結着性、集電体密着性、抵抗の抑制の点で、下記に示す重合体（2態様）がより好ましい。

HFP量が30～40モル%であり、官能基として無水カルボン酸基（好ましくは無水マレイン酸基）を少量（上記含有量）導入した、引張破壊ひずみが2500～3500%であるフッ素系共重合体であって、含フッ素バインダーの無機固体電解質に対する吸着率が0%を越え5%未満となるフッ素系共重合体。

HFP量が21～40モル%であり、好ましくは官能基（a）を少量（上記含有量）導入した、引張破壊ひずみが500%以上である、質量平均分子量が400,000以上であるフッ素系共重合体であって、含フッ素バインダーの無機固体電解質に対する吸着率が0%を越え10%未満となるフッ素系共重合体。

【0071】

含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体は、非架橋ポリマーであっても架橋ポリマーであってもよい。また、加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行した場合には、上記分子量より大きな分子量となってもよい。好ましくは、全固体二次電池の使用開始時にポリマーが上述の範囲の質量平均分子量であることである。

【0072】

本発明の無機固体電解質含有組成物は、含フッ素バインダーを1種含有するものでも、複数種含有するものでもよい。

含フッ素バインダーの、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、分散安定性及びハンドリング性を改善し、更には結着性も示す点で、固形分100質量%において、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.2～5.0質量%であることがより好ましく、0.3～4.0質量%であることが更に好ましい。

【0073】

無機固体電解質含有組成物が後述する粒子状バインダーを含有する場合、含フッ素バインダーの含有量（固形分量）は、粒子状バインダーの含有量（固形分量）に対して、低くてもよいが、同じか高いことが好ましい。これにより、優れた分散安定性及びハンドリング性を損なわずに、結着性を更に強化できる。含フッ素バインダーと粒子状バインダーとの含有量の差（絶対値）は、特に制限されず、例えば、0～8質量%とすることができ、0～4質量%がより好ましく、0～2質量%が更に好ましい。また、含フッ素バインダーと粒子状バインダーとの含有量の比（含フッ素バインダーの含有量／粒子状バインダーの含有量）は、特に制限されないが、例えば、0.01～10であることが好ましく、0.02～5であることがより好ましい。

【0074】

無機固体電解質含有組成物が後述する、連鎖重合ポリマー（上述のフッ素系共重合体を除く。）からなる連鎖重合ポリマーバインダーを含有する場合、含フッ素バインダーの含有量（固形分量）は、連鎖重合ポリマーからなるバインダーの含有量（固形分量）に対して、低くてもよいが、同じか高いことが好ましい。これにより、分散安定性、更にはサイクル特性を一層強化できる。含フッ素バインダーと連鎖重合ポリマーからなるポリマーバインダーとの含有量の差（絶対値）は、特に制限されず、例えば、0～8質量%とすることができ、0～4質量%がより好ましく、0～2質量%が更に好ましい。また、含フッ素

10

20

30

40

50

バインダーと連鎖重合ポリマーバインダーとの含有量の比（含フッ素バインダーの含有量／連鎖重合ポリマーバインダーの含有量）は、特に制限されないが、例えば、0.01～1.0であることが好ましく、0.02～5.0であることがより好ましい。

【0075】

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合計質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（バインダーの合計質量）〕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。

【0076】

（粒子状バインダー）

本発明の無機固体電解質含有組成物は、ポリマーバインダーとして、上述の含フッ素バインダー以外に、組成物中の分散媒に不溶で、粒子状のポリマーバインダー（粒子状バインダー）を1種又は2種以上含有することが好ましい。この粒子状バインダーの形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。粒子状バインダーの平均粒子径は1～1000nmであることが好ましく、10～800nmであることがより好ましく、20～500nmであることが更に好ましく、40～300nmであることが特に好ましい。平均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。

この粒子状バインダーは、無機固体電解質に対する吸着率が60%以上である粒子状バインダーが好ましい。活物質への吸着率は適宜に決定される。各吸着率は、含フッ素バインダーと同様にして測定できる。

無機固体電解質含有組成物が粒子状バインダーを含有すると、含フッ素バインダーによる分散安定性とハンドリング性の改善効果を損なうことなく、界面抵抗の上昇を抑えつつも固体粒子の結着性を強化することができる。その結果、全固体二次電池について、サイクル特性を更に高めることができ、好ましくは更なる低抵抗化を実現することができる。

粒子状バインダーとしては、全固体二次電池に製造に用いられる各種の粒子状バインダーを特に制限されることなく用いることができる。例えば、下記の逐次重合ポリマー又は連鎖重合ポリマーからなる粒子状バインダーが挙げられ、具体的には、実施例で合成したポリマーA-1及びA-2等が挙げられる。また、特開2015-088486号公報、国際公開第2018/020827号等に記載のバインダーも挙げられる。

逐次重合ポリマーとしては、特に制限されないが、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、ポリカーボネート等が挙げられる。連鎖重合ポリマーとしては、特に制限されないが、例えば、フッ素系ポリマー（フッ素系共重合体）、炭化水素系ポリマー、ビニル系ポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合ポリマー（例えば後述するものが挙げられる。）が挙げられる。

【0077】

粒子状バインダーの、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、分散安定性及びハンドリング性を改善し、更に結着性も示す点で、固形分100質量%において、0.02～5.0質量%であることが好ましく、0.05～3.0質量%であることがより好ましく、0.1～2.0質量%であることが更に好ましい。なお、粒子状バインダーの含有量は、上記範囲内で適宜に設定されるが、粒子状バインダーの溶解度を考慮して、無機固体電解質含有組成物中で溶解しない含有量であることが好ましい。

【0078】

（連鎖重合系ポリマーからなる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は、ポリマーバインダーとして、上述の含フッ素バインダーに加えて、連鎖重合系ポリマーからなるポリマーバインダーを1種又は2種以上含有することが好ましい。無機固体電解質含有組成物が含フッ素バインダーを含有すると、ハンドリング性を損なうことなく分散安定性を一層改善でき、サイクル特性の更なる向上が可能となる。

この連鎖重合系ポリマーからなるポリマーバインダー（連鎖重合系ポリマーバインダー

10

20

30

40

50

ということがある。)は、組成物中の分散媒に対して不溶性でもよいが、溶解型バインダーであることが好ましい。また、連鎖重合系ポリマーバインダーは、無機固体電解質に対する吸着率が60%未満であることが好ましく、好ましい範囲は含フッ素バインダーと同じである。活物質への吸着率は適宜に決定される。各吸着率は上記方法により測定できる。

連鎖重合系ポリマーバインダーを形成する連鎖重合系ポリマーとしては、上記フッ素系バインダーを形成するフッ素系共重合体以外の連鎖重合系ポリマーであれば特に制限されないが、炭化水素系ポリマー、ビニル系ポリマー、(メタ)アクリルポリマーが好ましく挙げられる。これらの連鎖重合系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。

【0079】

連鎖重合系ポリマーは、上述の官能基群(a)から選択される官能基を例えば置換基として有する構成成分(官能基を有する構成成分)を含んでいてもよい。官能基を有する構成成分は、連鎖重合系ポリマーバインダーの無機固体電解質に対する吸着率を向上させる機能を有し、連鎖重合系ポリマーを形成するいずれの構成成分であってもよい。官能基は、連鎖重合系ポリマーの主鎖に組み込まれてもよく、側鎖に組み込まれてもよい。側鎖に組み込まれる場合、官能基と主鎖とを結合する連結基を有する。連結基としては、特に制限されないが、上述の、炭素-炭素不飽和結合と上記官能基とを連結する連結基が挙げられる。1の構成成分が有する官能基は1種でも2種以上でもよく、2種以上有する場合は、互いに結合していてもいなくてもよい。

官能基としてエステル結合(カルボキシ基を形成するエステル結合を除く)又はアミド結合を有する構成成分は、主鎖を構成する原子にエステル結合又はアミド結合が直接結合していない構成成分を意味し、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構成成分を包含しない。

上記官能基を有する構成成分の、ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、固体粒子の結着性の点で、0.01~70モル%であることが好ましく、5~50モル%であることがより好ましく、20~50モル%であることが更に好ましい。

官能基の導入方法としては、例えば、連鎖重合系ポリマーを重合する際に、構成成分を導く化合物と、官能基(a)を含有する化合物を反応させ、共重合する方法が挙げられる。また、官能基を含有する開始剤若しくは連鎖移動剤と重合してポリマー末端に官能基を導入する方法、更には高分子反応で側鎖又は末端に官能基を導入する方法等が挙げられる。官能基を有する、市販の連鎖重合系ポリマーを用いることもできる。

【0080】

ー 炭化水素系ポリマーからなる炭化水素系ポリマーバインダー ー

炭化水素系ポリマーバインダーを形成する炭化水素系ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリスチレンブタジエン共重合体、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレン、アクリロニトリルブタジエン共重合体、又はこれらの水添(水素化)ポリマーが挙げられる。スチレン系熱可塑性エラストマー又はその水素化物としては、特に制限されないが、例えば、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素化SIS、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素化SBS、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEEPS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、水素化スチレン-ブタジエンゴム(HSBR)、更にはSEBS等の上記各ブロック共重合体に対応するランダム共重合体等が挙げられる。本発明において、炭化水素系ポリマーは、主鎖に結合する不飽和基(例えば1,2-ブタジエン構成成分)を有しないものが化学架橋の形成を抑制できる点で好ましい。

上記官能基を有する炭化水素系ポリマーとしては、市販品を用いることができ、例えば、タフテックM1911、タフテックM1913(商品名、旭化成社製)、SUMIFITシリーズ(住化ケムテックス社製)、DYNARON4630P、DYNARON8

630P（商品名、JSR社製）、Nipol LXシリーズ（日本ゼオン社製）が挙げられる。

【0081】

ー ビニル系ポリマーからなるビニル系ポリマーバインダー ー

ビニル系ポリマーバインダーを形成するビニル系ポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマーを例えば50モル%以上含有するポリマーが挙げられる。ビニル系モノマーとしては、後述するビニル化合物等が挙げられる。ビニル系ポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニル、又はこれらを含む共重合体等が挙げられる。

このビニル系ポリマーは、ビニル系モノマー由来の構成成分以外に、後述する（メタ）アクリルポリマーを形成する（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分を有することも好ましい。ビニル系モノマー由来の構成成分の含有量は、（メタ）アクリルポリマーにおける（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分の含有量と同じであることが好ましい。（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分の含有量は、ポリマー中、50質量%未満であれば特に制限されないが、0～30質量%であることが好ましい。

【0082】

ー （メタ）アクリル系ポリマーからなる（メタ）アクリル系ポリマーバインダー ー

（メタ）アクリル系ポリマーバインダーを形成する（メタ）アクリル系ポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物及び（メタ）アクリルニトリル化合物から選択される少なくとも1種の（メタ）アクリル化合物（M1）を共重合して得られるポリマーが好ましい。また、（メタ）アクリル化合物（M1）とその他の重合性化合物（M2）との共重合体からなる（メタ）アクリルポリマーも好ましい。（メタ）アクリル酸エステル化合物（M1）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が挙げられ、その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、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。

その他の重合性化合物（M2）としては、特に制限されず、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、イタコン酸ジアルキル化合物、不飽和カルボン酸無水物等のビニル化合物が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

（メタ）アクリルポリマー中におけるその他の重合性化合物（M2）の含有量は、特に制限されないが、例えば50モル%未満とすることができる。

【0083】

連鎖重合系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、分散安定性、ハンドリング性及び集電体密着性をバランスよく改善できる点で、固形分100質量%において、0.02～5.0質量%であることが好ましく、0.05～3.0質量%であることがより好ましく、0.1～2.0質量%であることが更に好ましい。

【0084】

（ポリマーバインダーの組み合わせ）

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、上述のように、含フッ素バインダーを少なくとも1種含んでいればよく、2種以上を含んでもよい。

ポリマーバインダーが含フッ素バインダーを含む態様としては、含フッ素バインダーを単独で含む態様、含フッ素バインダーを2種以上含む態様、1種又は2種以上の含フッ素バインダーと粒子状バインダーとを含む態様、更には、各態様において連鎖重合系ポリマーを更に含む態様等が挙げられる。

本発明において、ポリマーバインダーが含有する連鎖重合系ポリマーバインダーは、炭化水素系ポリマーバインダー、ビニル系ポリマーバインダー及び（メタ）アクリルポリマ

10

20

30

40

50

ーバインダーからなる群より選択される少なくとも1種であればよい。

【0085】

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上記ポリマーバインダー及び粒子状バインダー以外のバインダーを含有していてもよい。

【0086】

<分散媒>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上記の各成分を分散させる分散媒を含有することが好ましい。

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、香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

【0087】

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。

【0088】

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、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。

【0089】

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。

【0090】

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、キシレン等が挙げられる。

脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキ

10

20

30

40

50

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

【0091】

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、ケトン化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

【0092】

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。

【0093】

分散媒は、固体粒子の分散安定性の点で、例えば、 SP 値 ($MPa^{1/2}$) が9～21であることが好ましく、10～20であることがより好ましく、11～19であることが更に好ましい。分散媒とフッ素系共重合体との SP 値の差（絶対値）は、特に制限されないが、分散媒中でフッ素系共重合体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、固体粒子の分散安定性を更に向上させることができる点で、8以下であることが好ましく、0～7.5であることがより好ましく、3～7.5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 $MPa^{1/2}$ 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。

【0094】

SP 値 ($MPa^{1/2}$) が9～21である分散媒を、 SP 値（単位を省略する）と共に、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）

【0095】

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。

【0096】

本発明の無機固体電解質含有組成物は、分散媒を少なくとも1種含有していればよく、2種以上含有してもよい。

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。

【0097】

<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もできる。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

10

20

30

40

50

組成物を電極用組成物（正極用組成物又は負極用組成物）ということがある。

【0098】

（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（IIa）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。

【0099】

（MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiCoO_2$ （コバルト酸リチウム〔LCO〕）、 $LiNi_2O_2$ （ニッケル酸リチウム）、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ （ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム〔NCA〕）、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ （ニッケルマンガンコバルト酸リチウム〔NMC〕）及び $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ （マンガンニッケル酸リチウム）が挙げられる。

（MB）スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiMn_2O_4$ （LMO）、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$ 及び $Li_2NiMn_3O_8$ が挙げられる。

（MC）リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 $LiFePO_4$ 及び $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 $LiFeP_2O_7$ 等のピロリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類並びに $Li_3V_2(PO_4)_3$ （リン酸バナジウムリチウム）等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

（MD）リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 Li_2FePO_4F 等のフッ化リン酸鉄塩、 Li_2MnPO_4F 等のフッ化リン酸マンガン塩及び Li_2CoPO_4F 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、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoSiO_4 等が挙げられる。

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

【0100】

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、0.1～50 μm 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、通常の粉碎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。粉碎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碎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。

【0101】

正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積 (cm^2) 当たりの正極活物質の質量 (mg) (目付量) は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

【0102】

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、10～97 質量%が好ましく、30～95 質量%がより好ましく、40～93 質量%が更に好ましく、50～90 質量%が特に好ましい。

【0103】

(負極活物質)

負極活物質は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質であり、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金形成可能 (合金化可能) な負極活物質等が挙げられる。中でも、炭素質材料、金属複合酸化物又はリチウム単体が信頼性の点から好ましく用いられる。全固体二次電池の大容量化が可能となる点では、リチウムと合金化可能な活物質が好ましい。本発明の固体電解質組成物で形成した構成層は固体粒子同士が強固に結着しているため、負極活物質としてリチウムと合金形成可能な負極活物質を用いることができる。これにより、全固体二次電池の大容量化と電池の長寿命化と

【0104】

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。

【0105】

負極活物質として適用される金属若しくは半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物 (金属酸化物)、金属元素の複合酸化物若しくは金属元素と半金属元素との複合酸化物 (纏めて金属複合酸化物という。)、半金属元素の酸化物 (半金属酸化物) が挙げられる。これらの酸化物としては、非晶質酸化物が好ましく、更に金属元素と周期律表第 16 族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく挙げられる。本発明において、半金属元素とは、金属元素と非半金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの 6 元素を含み、更にはセレン、ポロニウム及びアスタチンの 3 元素を含む。また、非晶質とは、CuK α 線を用いた X 線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で $40^\circ \sim 70^\circ$ に見られる結晶性の回折線の内最も強い強

度が、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 100 倍以下であるのが好ましく、5 倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

【0106】

上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物又は上記カルコゲナイドがより好ましく、周期律表第 13 (III B) 族～15 (VB) 族の元素 (例えば、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb 及び Bi) から選択される 1 種単独若しくはそれらの 2 種以上の組み合わせからなる (複合) 酸化物、又はカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、 Ga_2O_3 、 GeO 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $Sb_2O_8Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_8Si_2O_3$ 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 GeS 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 又は Sb_2S_5 が好ましく挙げられる。

10

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。

【0107】

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。

20

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。具体的には $Li_4Ti_5O_{12}$ (チタン酸リチウム [LTO]) がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

【0108】

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

【0109】

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含フッ素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。

30

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。

40

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

50

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 を挙げることもできる。

【0110】

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。

10

【0111】

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。

【0112】

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。負極活物質の体積平均粒子径は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の体積平均粒子径は、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。

【0113】

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て用いてもよい。

20

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの負極活物質の質量（ mg ）（目付量）は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

【0114】

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。

【0115】

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。

30

【0116】

（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。

40

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。

【0117】

<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

50

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、ファーンズブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など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するものは、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。

【0118】

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%中、0～10質量%が好ましい。

【0119】

<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。

【0120】

<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。

【0121】

<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、上述のポリマーバインダーを形成する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。

【0122】

（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、ポリマーバインダーとして上記含フッ素バインダー、上記分散媒、好ましくは粒子状バインダー、連鎖重合ポリマーバインダー、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

10

20

30

40

50

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。電極用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、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。

【0123】

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

10

【0124】

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

本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、基材上に、本発明の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。

20

【0125】

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

30

【0126】

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（電極用組成物）の固形分中における各成分の含有量と同義である。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。本発明の電極シートは上述の他の層を有してもよい。

40

【0127】

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、表面が平坦で低抵抗な構成層を有している。そのため、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、更には低抵抗を実現できる。特に活物質層を本発明の無機固体電解質含有組成物で形成した全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池は、活物質層と集電体とが強固な密着性を示し、サイクル特性の更なる向

50

上を実現できる。したがって、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しうるシートとして好適に用いられる。

【0128】

〔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。例えば、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固にできる。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。

10

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。

【0129】

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。

20

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。

【0130】

〔全固体二次電池〕

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、この正極活物質層に対向する負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間に配置された固体電解質層とを有する。正極活物質層は、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。

30

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、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比について、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。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。

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、10～1,000 μm が好ましく、20 μm 以上500 μm 未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが、50 μm 以上500 μm 未満であることが更に好ましい。

40

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。

【0131】

<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

50

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。

【0132】

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。

【0133】

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、負極に蓄積されたリチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を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。

【0134】

図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用積層体と称し、この全固体二次電池用積層体を2032型コインケースに入れて作製した電池を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

【0135】

（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（含フッ素バインダー）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。

【0136】

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、サイクル特性に優れた全固体二次電池、更には低抵抗な全固体二次電池を実現することができる。

【0137】

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。

【0138】

正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

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

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

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

10

20

30

40

50

金及びステンレス鋼がより好ましい。

【0139】

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

集電体の厚みは、特に制限されないが、1～500 μm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。

【0140】

上記全固体二次電池10においては、正極活物質層は公知の構成層形成材料で形成した層を適用することもできる。

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

【0141】

〔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。

【0142】

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（正極用組成物）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（負極用組成物）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、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。

【0143】

別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料（負極用組成物）として、負極活物質を含有する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。

更に、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シート、及び全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。次いで、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートと全固体二次電池用固体電解質シートとを、正極

活物質層又は負極活物質層と固体電解質層とを接触させた状態に、重ねて、加圧する。こうして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートに固体電解質層を転写する。その後、全固体二次電池用固体電解質シートの基材を剥離した固体電解質層と全固体二次電池用負極シート又は全固体二次電池用正極シートとを（固体電解質層に負極活物質層又は正極活物質層を接触させた状態に）重ねて加圧する。こうして、全固体二次電池を製造することができる。この方法における加圧方法及び加圧条件等は、特に制限されず、後述する、塗布した組成物の加圧において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

【0144】

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。

上記の製造方法においては、正極用組成物、無機固体電解質含有組成物及び負極用組成物のいずれか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。

本発明の固体電解質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。

固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、固体電解質組成物等を後述する加圧条件下で加圧成形して形成することもできるし、固体電解質又は活物質のシート成形体を用いることもできる。

【0145】

<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、非加圧でも良好なイオン伝導度を得ることができる。

上記のようにして本発明の無機固体電解質含有組成物を塗布乾燥すると、接触状態のバラツキを抑えて固体粒子を結着させることができ、しかも表面が平坦な塗布乾燥層を形成することができる。

【0146】

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

10

20

30

40

50

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。

【0147】

製造プロセス、例えば加熱若しくは加圧中の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。

【0148】

<初期化>

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は特に制限されず、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。

【0149】

〔全固体二次電池の用途〕

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、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、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【実施例】

【0150】

以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、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。

【0151】

1. フッ素系共重合体の合成、及びフッ素系共重合体溶液の調製

〔合成例1：フッ素系共重合体S-1の合成、及びバインダー溶液S-1の調製〕

フッ素系共重合体S-1を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-1（濃度10質量%）を調製した。

具体的には、オートクレーブにイオン交換水200質量部、フッ化ビニリデン102質量部、ヘキサフルオロプロピレン98質量部を加え、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2質量部を加え、30℃で24時間攪拌した。重合完了後、沈殿物をろ過し、100℃で10時間乾燥することでポリマー（バインダー）S-1を得た。得られたポリマーはランダム共重合体であり、その質量平均分子量は249,000であった。得られたポリマーを酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液を得た。

【0152】

〔合成例2～16：フッ素系共重合体S-2～S-15及びS-26の合成、及びバインダー溶液S-2～S-15及びS-26の調製〕

合成例1において、フッ素系共重合体S-2～S-15及びS-26が表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、VDF、HFP及び官能基を有する構成成分を導く化合物（官能基を有する重合性化合物）を用いたこと以外は、合成例1と同様にして、ポリマーS-2～S-15及びS-26を合成して、各フッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-2～S-15及びバインダー分散液S-26（いずれも濃度10質量%）をそれぞれ得た。

なお、ポリマーS-26は、ポリマーS-4の合成条件のうちジイソプロピルパーオキシジカーボネートの量を0.2質量部に変更して合成した。調製したバインダー分散液S-26におけるポリマーS-26からなるポリマーバインダーの平均粒径は890nmであった。

【0153】

〔合成例17～19：フッ素系共重合体S-16、CS-1及びCS-2の合成、及びバインダー溶液S-16、CS-1及びCS-2の調製〕

合成例1において、フッ素系共重合体S-16、CS-1及びCS-2が表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、VDF、HFP及びテトラフルオロエチレン（TFE）を用いたこと以外は、合成例1と同様にして、ポリマーS-16、CS-1及びCS-2を合成して、各フッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-16、CS-1及びCS-2（いずれも濃度10質量%）をそれぞれ得た。

【0154】

〔合成例20及び21：フッ素系共重合体S-17及びS-25の合成、及びバインダー溶液S-17及びS-25の調製〕

合成例1において、フッ素系共重合体S-17及びS-25が表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように、VDF及びHFP、更にはテトラフルオロエチレンを用い、重合開始剤量を調整したこと以外は、合成例1と同様にして、ポリマーS-17及びS-25を合成して、各フッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-17及びS-25（いずれも濃度10質量%）をそれぞれ得た。

【0155】

以下のようにして合成したフッ素系共重合体S-18～S-24を示す。各構成成分の右下に記載の数字は各構成成分のフッ素系共重合体中の含有量（モル%）を示す。構成成分の＊は、各構造置換位置が位置異性体混合物であることを示す。

10

20

30

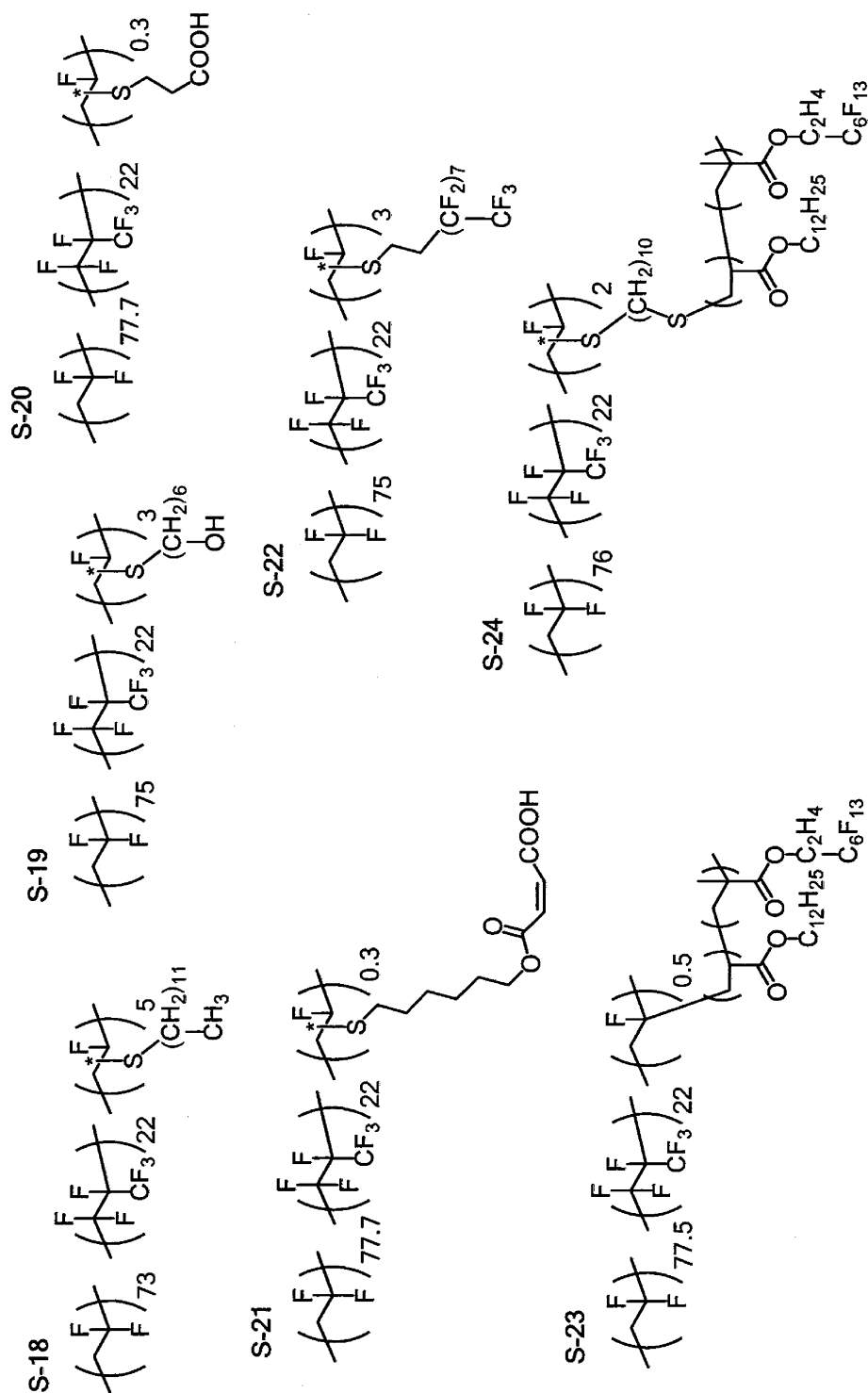
40

50

【 0 1 5 6 】

フッ素系共重合体 S-18 を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液 S-18（濃度 10 質量%）を調製した。

次に、還流冷却管、ガス導入コックを付した300mL三口フラスコに、N-メチルピ



40

ロリドン90質量部と、上記ポリマー前駆体(S-18)10質量部とを加え溶解させた。その後、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に75℃に昇温し、ドデカンチオール12質量部、アゾビスイソブチロニトリル(富士フイルム和光純薬社製)0.6質量部を加え、5時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体S-18を得た。60℃での減圧乾燥を5時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液S-18(濃度10質量%)を得た。

【0157】

[合成例23：フッ素系共重合体S-19の合成、及びバインダー溶液S-19の調製]

フッ素系共重合体S-19を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-19(濃度10質量%)を調製した。

具体的には、還流冷却管を付した500mL三口フラスコに、テトラヒドロフラン180質量部、合成例20で合成したフッ素系共重合体S-17を20質量部加え、更に水酸化リチウム0.17g、メタノール40g加えて、60℃で6時間攪拌した。その後、水に滴下し、沈殿物をろ過し、真空乾燥することでポリマー前駆体(S-19)を得た。

次に、還流冷却管、ガス導入コックを付した300mL三口フラスコに、N-メチルピロリドン90質量部と、上記ポリマー前駆体(S-19)10質量部とを加え溶解させた。その後、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に75℃に昇温し、6-メルカプト-1-ヘキサノール8質量部、アゾビスイソブチロニトリル(富士フイルム和光純薬社製)0.6質量部を加え、5時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体S-19を得た。60℃での減圧乾燥を5時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液S-19(濃度10質量%)を得た。

【0158】

[合成例24：フッ素系共重合体S-20の合成、及びバインダー溶液S-20の調製]

フッ素系共重合体S-20を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-20(濃度10質量%)を調製した。

具体的には、還流冷却管を付した2L三口フラスコに、テトラヒドロフラン900質量部、合成例20で合成したフッ素系共重合体S-17を100質量部加え、更に水酸化リチウム0.09g、メタノール200g加えて、60℃で6時間攪拌した。その後、水に滴下し、沈殿物をろ過し、真空乾燥することでポリマー前駆体(S-20)を得た。

次に、還流冷却管、ガス導入コックを付した300mL三口フラスコに、N-メチルピロリドン90質量部と、上記ポリマー前駆体(S-20)10質量部とを加え溶解させた。その後、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に75℃に昇温し、メルカプトプロピオン酸5質量部、アゾビスイソブチロニトリル(富士フイルム和光純薬社製)0.6質量部を加え、5時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体S-20を得た。60℃での減圧乾燥を5時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液S-20(濃度10質量%)を得た。

【0159】

[合成例25：フッ素系共重合体S-21の合成、及びバインダー溶液S-21の調製]

フッ素系共重合体S-21を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液S-21(濃度10質量%)を調製した。

具体的には、還流冷却管、ガス導入コックを付した300mL三口フラスコに、N-メチルピロリドン90質量部と、上記ポリマー前駆体(S-20)10質量部とを加え溶解させた。その後、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に75℃に昇温し、6-メルカプト-1-ヘキサノール3質量部、アゾビスイソブチロニトリル(富士フイルム和光純薬社製)0.6質量部を加え、5時間攪拌を継続した後、無水マレイン酸7質量部を加え、更に2時間攪拌を行った。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体S-21を得た。60℃での減圧乾燥を5時間行った後、任意の溶媒に

再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液 S-21 (濃度 10 質量%) を得た。

フッ素系共重合体 S-21 において、上記官能基群 (a) から選択される官能基を有する構成成分の含有量は、エステル結合及びカルボキシ基が 0.3 モル% である。

【0160】

〔合成例 26：フッ素系共重合体 S-22 の合成、及びバインダー溶液 S-22 の調製〕

フッ素系共重合体 S-22 を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液 S-22 (濃度 10 質量%) を調製した。

具体的には、還流冷却管、ガス導入コックを付した 300 mL 三口フラスコに、N-メチルピロリドン 90 質量部と、上記ポリマー前駆体 (S-19) 10 質量部とを加え溶解させた。その後、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後に 75℃ に昇温し、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカンチオール 25 質量部、アゾビスイソブチロニトリル (富士フィルム和光純薬社製) 1 質量部を加え、5 時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体 S-22 を得た。60℃ での減圧乾燥を 5 時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液 S-22 (濃度 10 質量%) を得た。

【0161】

〔合成例 27：フッ素系共重合体 S-23 の合成、及びバインダー溶液 S-23 の調製〕

フッ素系共重合体 S-23 を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液 S-23 (濃度 10 質量%) を調製した。

具体的には、還流冷却管、ガス導入コックを付した 300 mL 三口フラスコに、N-メチルピロリドン 90 質量部と、合成例 20 で合成したフッ素系共重合体 S-17 を 10 質量部とを加え溶解させた。その後、ラウリルアクリレート (富士フィルム和光純薬社製) 32.5 質量部、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート (東京化成社製) 17.5 質量部、塩化銅 (富士フィルム和光純薬社製) 0.1 質量部と、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 0.6 質量部とを加え、窒素ガスを 10 分間バブリングした後に、流速 50 mL/min にて窒素ガスを導入し、100℃ に昇温し、10 時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体 S-23 を得た。60℃ での減圧乾燥を 5 時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液 S-23 (濃度 10 質量%) を得た。

【0162】

〔合成例 28：フッ素系共重合体 S-24 の合成、及びバインダー溶液 S-24 の調製〕

フッ素系共重合体 S-24 を合成して、このフッ素系共重合体からなるバインダー溶液 S-24 (濃度 10 質量%) を調製した。

具体的には、還流冷却管を付した 500 mL 三口フラスコに、テトラヒドロフラン 180 質量部、合成例 20 で合成したフッ素系共重合体 S-17 を 20 質量部加え、更に水酸化リチウム 0.12 g、メタノール 40 g 加え、60℃ で 6 時間攪拌した。その後、水に滴下し、沈殿物をろ過し、真空乾燥することでポリマー前駆体 A (S-24) を得た。

次に、還流冷却管、ガス導入コックを付した 300 mL 三口フラスコに、N-メチルピロリドン 135 質量部と、上記ポリマー前駆体 A (S-24) 15 質量部とを加え溶解させた。その後、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後に 75℃ に昇温し、デカンジチオール 18 質量部、アゾビスイソブチロニトリル (富士フィルム和光純薬社製) 0.9 質量部を加え、5 時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてポリマー前駆体 B (S-24) を得た。

次に、還流冷却管、ガス導入コックを付した 300 mL 三口フラスコに、N-メチルピロリドン 90 質量部と、上記ポリマー前駆体 B (S-24) 10 質量部とを加え溶解させた。その後、ラウリルアクリレート (富士フィルム和光純薬社製) 2 質量部、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート (東京化成社製) 1 質量部、アゾビスブチロニトリル (富士フィルム和光純薬社製) 0.1 質量部を加え、流速 2

0.0 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に75℃に昇温し、5時間攪拌を継続した。その後、ヘキサンに滴下し、沈殿物としてフッ素系共重合体S-24を得た。60℃での減圧乾燥を5時間行った後、任意の溶媒に再溶解した。得られたフッ素系共重合体を酪酸ブチルに溶解して、バインダー溶液S-24（濃度10質量%）を得た。

【0163】

合成した各ポリマーについて、VDF量（VDF構成成分の含有量）、HFP量（HFP構成成分の含有量）、その他の構成成分の種類及び含有量、更に官能基を有する構成成分の種類及び含有量を表1に示した。引張破壊ひずみ、質量平均分子量及びSP値を上述の各方法により測定した。これらの結果を表1に示す。

【0164】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

共重合体 No.	VDF量 (モル%)	HFP量 (モル%)	その他の構成成分		官能基を有する構成成分	引張破壊 ひずみ (%)	質量平均 分子量	SP値 (MP ^{1/2})	備考
			含有量 (モル%)	含有量 (モル%)					
CS-1	55	20	TFE	25	-	600	160,000	12.3	比較例
CS-2	94	6	-	-	-	400	180,000	12.6	比較例
S-1	71	29	-	-	-	3000	249,000	12.0	本発明
S-2	82	18	-	-	-	1200	220,000	12.4	比較例
S-3	78	22	-	-	-	3000	247,000	12.2	本発明
S-4	64	36	-	-	-	2700	372,000	11.4	本発明
S-5	38	62	-	-	-	2200	351,000	11.2	本発明
S-6	31	69	-	-	-	2200	330,000	11.0	比較例
S-7	64	35.98	-	-	A-2	1200	190,000	11.5	本発明
S-8	64	29	-	-	A-2	700	192,000	12.4	本発明
S-9	64	26	-	-	A-2	400	190,000	13.2	比較例
S-10	64	16	-	-	A-2	320	180,000	13.6	比較例
S-11	64	35.98	-	-	A-4	3100	299,000	11.5	本発明
S-12	64	35.98	-	-	A-7	2000	280,000	11.5	本発明
S-13	64	26	-	-	A-7	600	130,000	13.0	比較例
S-14	64	35.98	-	-	A-11	1500	220,000	11.5	本発明
S-15	64	35.98	-	-	A-15	1800	240,000	11.5	本発明
S-16	-	36	TFE	64	-	400	160,000	12.3	比較例
S-17	78	22	-	-	-	3000	1,100,000	12.2	本発明
S-18	73	22	*	5	-	1200	1,050,000	13.4	本発明
S-19	75	22	-	-	*	2200	1,140,000	13.2	本発明
S-20	77.7	22	-	-	*	3000	1,120,000	12.2	本発明
S-21	77.7	22	-	-	*	3000	1,170,000	12.2	本発明
S-22	75	22	-	-	*	1200	1,150,000	12.2	本発明
S-23	77.5	22	-	-	*	1000	1,200,000	14.0	本発明
S-24	76	22	-	-	*	600	1,180,000	14.0	本発明
S-25	68	22	TFE	10	-	2000	420,000	11.9	本発明
S-26	64	36	-	-	-	3700	1,720,000	11.4	本発明

【0165】

<表の番号>

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。

- 共重合成分 -

共重合成分（その他の構成成分又は官能基を有する構成成分）を導く化合物は上述の官能基を有する重合性化合物番号で示されている。

A-2：メタクリル酸（東京化成社製、SP値18.3）

A-4：無水マレイン酸（東京化成社製、SP値26.3）

A-7：りん酸2-（メタクリロイルオキシ）エチル（SP値26.3）

10

20

30

40

50

A-11: メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (東京化成社製、SP 値 24.2)

A-15: メタクリル酸グリシジル (東京化成社製、SP 値 22.2)

表中、共重合体 S-18~S-24 における構成成分欄中の「*」は上記に示す各共重合体の化学構造の内、該当する構成成分を示す。例えば、ポリマー S-19 において、* はヒドロキシヘキシルチオ基を側鎖に有する構成成分を示す。

なお、表 1 中の「官能基」欄は、1つの分子鎖 (重合鎖) に 2 種以上の官能基を有する場合、いずれか 1つの官能基を記載した (エステル結合等の記載を省略した)。

【0166】

[合成例 29: 粒子状バインダー (A-1) の合成、及び、粒子状バインダー分散液 A-1 の調製]

還流冷却管、ガス導入コックを付した 2 L 三口フラスコに、下記マクロモノマー M-1 の 40 質量%ヘプタン溶液を 7.2 g、アクリル酸メチル (MA) を 12.4 g、アクリル酸 (AA) を 6.7 g、ヘプタン (和光純薬工業社製) を 207 g、アゾイソブチロニトリル 1.4 g を添加し、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後に、100℃に昇温した。そこへ、別容器にて調製した液 (マクロモノマー M-1 の 40 質量%ヘプタン溶液を 846 g、アクリル酸メチルを 222.8 g、アクリル酸を 75.0 g、ヘプタン 300.0 g、アゾイソブチロニトリル 2.1 g を混合した液) を 4 時間かけて滴下した。滴下完了後、アゾイソブチロニトリル 0.5 g を添加した。その後 100℃で 2 時間攪拌した後、室温まで冷却し、ろ過することでアクリルポリマー (A-1) からなる粒子状バインダー分散液 A-1 (濃度 39.2 質量%) を調製した。この分散液中の粒子状バインダーの平均粒子径は 180 nm であり、無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} は 86% であった。

【0167】

(マクロモノマー M-1 の合成例)

12-ヒドロキシステアリン酸 (和光純薬工業社製) の自己縮合体 (GPC ポリスチレンスタンダード数平均分子量: 2,000) にグリシジルメタクリレート (東京化成工業社製) を反応させマクロモノマーとしてそれをメタクリル酸メチルとグリシジルメタクリレート (東京化成工業社製) と 1:0.99:0.01 (モル比) の割合で重合したポリマーにアクリル酸 (富士フイルム和光純薬社製) を反応させたマクロモノマー M-1 を得た。このマクロモノマー M-1 の SP 値は 9.3、数平均分子量は 11,000 であった。マクロモノマーの SP 値及び数平均分子量は上記方法により算出した値である。

【0168】

[合成例 30: 粒子状バインダー (A-2) の合成、及び、粒子状バインダー分散液 A-2 の調製]

200 mL 3 三口フラスコに、ポリエチレングリコール (商品名: ポリエチレングリコール 200、富士フイルム和光純薬社製) 4.46 g と、2,2-ビス (ヒドロキシメチル) 酪酸 (東京化成社製) 0.17 g、NISSO-PB GI 1000 (商品名、日本曹達社製) 6.69 g とを加え、THF (テトラヒドロフラン) 74 g に溶解した。この溶液に、ジフェニルメタンジイソシアネート (富士フイルム和光純薬社製) 6.98 g を加えて 60℃で攪拌し、均一に溶解させた。得られた溶液に、ネオスタン U-600 (商品名、日東化成社製) 560 mg を添加して 60℃で 5 時間攪拌し、ポリウレタン (A-2) の 20 質量% THF 溶液 (ポリマー溶液) を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液に対して THF 74 g を加えた溶液に、150 rpm で攪拌しながら、ヘプタン 222 g を 10 分間かけて滴下し、ポリウレタン (A-2) の乳化液を得た。窒素ガスをフローしながらこの乳化液を 85℃で 120 分加熱した。得られた残留物後にヘプタン 50 g を加えて更に 85℃で 60 分加熱した。この操作を 4 回繰り返し、THF を除去した。こうして、ポリウレタン (A-2) からなる粒子状バインダーのヘプタン分散液 A-2 (濃度 3.3 質量%) を得た。この分散液中の粒子状バインダーの平均粒子径は 90 nm であり、無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} は 50% であった。

【0169】

〔合成例31：ポリマーS-A1の合成（バインダー溶液S-A1の調製）〕

ポリマーS-A1を合成して、このポリマーの酪酸ブチル溶液S-A1を調製した。

100mLメスフラスコに、スチレン（富士フィルム和光純薬社製）11.9g、アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）17.9g、無水マレイン酸（富士フィルム和光純薬社製）0.187g及び重合開始剤V-601（商品名、富士フィルム和光純薬社製）0.36gを加え、酪酸ブチル36g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18g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℃に昇温して更に2時間攪拌して、ポリマーS-A1（ビニル系ポリマー）を合成し、ポリマーS-A1からなるバインダー溶液S-A1（濃度40質量%）を得た。

ポリマーS-A1のSP値は $19.2\text{MPa}^{1/2}$ であり、質量平均分子量は67000であり、このバインダーの無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} は0%であった。

【0170】

〔合成例32：SEBS（S-A2）の合成、及びバインダー溶液S-A2の調製〕

SEBS（S-A2）を合成して、このSEBSからなるバインダー溶液S-A2を調製した。

具体的には、オートクレーブにトルエン150質量部、スチレン30質量部、エチレン24質量部、1,3-ブタジエン46質量部を加え、重合開始剤V-601（和光純薬工業株式会社製）を1質量部加え、80℃に昇温し、3時間攪拌した。その後90℃に昇温し、添加転化率が100%になるまで反応を行った。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥することで目的の重合体を得た。この重合体の質量平均分子量は83000であった。その後、シクロヘキサン50質量部、THF（テトラヒドロフラン）150質量部に上記で得られた重合体を50質量部溶解させた後、溶液を70℃にし、*n*-ブチルリチウム3質量部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド1質量部及びジエチルアルミニウムクロライド2質量部を加え、水素圧 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ で1時間反応させ、留去し、乾燥させることでSEBS（S-A2）を得た。SEBS（S-A2）はランダム共重合体であり、その質量平均分子量は83000であった。

得られたSEBS（S-A2）を、酪酸ブチルに溶解して、濃度10質量%のバインダー溶液S-A2を調製した。

ポリマーS-A2のスチレン量は23.8モル%であり、SP値は $17.9\text{MPa}^{1/2}$ であり、このバインダーの無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} は0%であった。

【0171】

〔合成例33：SEBS（S-A3）の合成、及びバインダー溶液S-A3の調製〕

上記合成例31において、再沈殿によって得た重合体100質量部に対して、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部、無水マレイン酸0.3質量部を加え、180℃で5時間反応させた。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥することで目的の重合体を得た。この重合体の質量平均分子量は89000であった。その後、シクロヘキサン50質量部、THF（テトラヒドロフラン）150質量部に上記で得られた重合体を50質量部溶解させた後、溶液を70℃にし、*n*-ブチルリチウム3質量部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド1質量部及びジエチルアルミニウムクロライド2質量部を加え、水素圧 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ で1時間反応させ、留去し、乾燥させることでSEBS（S-A3）を得た。SEBS（S-A3）はランダム共重合体であり、その質量平均分子量は89000であった。

得られたSEBS（S-A3）を酪酸ブチルに溶解して、濃度10質量%のバインダー溶液S-A3を調製した。

ポリマーS-A3のスチレン量は23.8モル%であり、SP値は $17.9\text{MPa}^{1/2}$ であり、このバインダーの無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} は2%であった。

【0172】

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及び五硫化ニリン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

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ニリンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度 25°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、LP S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。

【0173】

[実施例1]

<無機固体電解質含有組成物の調製>

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、上記合成例Aで合成したLP S 2.8g、表2-2に示す含有量を満たす含フッ素バインダー溶液0.08g又は0.04g（固形分質量）、含フッ素バインダー溶液を0.04g用いる場合は更に表2-2に示す粒子状バインダー分散液0.04g（固形分質量）、及び酪酸ブチルの組成物中の含有量が50質量%となるように酪酸ブチルを分散媒として投入した。その後、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）にセットした。温度 25°C 、回転数150rpmで10分間混合して、無機固体電解質含有組成物（スラリー）SE-1～SE-4をそれぞれ調製した。

【0174】

<正極用組成物の調製>

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを60g投入し、合成例Aで合成したLP Sを2.8g、及び、分散媒として表2-1に示す分散媒を組成物中の含有量が50質量%となるように投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）にこの容器をセットし、 25°C で、回転数200rpmで30分間攪拌した。その後、この容器に、正極活物質としてNMC（アルドリッチ社製）を13.2g、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）を0.32g、表2-1に示す含フッ素バインダー溶液0.16g又は0.08g（固形分質量）、含フッ素バインダー溶液を0.08g用いる場合は更に表2-1に示す粒子状バインダー分散液又は連鎖重合ポリマーバインダー溶液0.08g（固形分質量）投入し、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度 25°C 、回転数200rpmで30分間混合を続け、正極用組成物（スラリー）P-1～P-24をそれぞれ調製した。

正極用組成物P-24において、ポリマーS-26からなるポリマーバインダーの平均粒径は 890nm であった。

【0175】

<負極用組成物の調製>

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを6

0 g 投入し、合成例 A で合成した L P S を 2.8 g、表 2-2 に示す含フッ素バインダー溶液 0.067 g 又は 0.034 g（固形分質量）、含フッ素バインダー溶液を 0.034 g 用いる場合は更に表 2-2 に示す粒子状バインダー分散液 0.034 g（固形分質量）、及び表 2-2 に示す分散媒を組成物中の含有量が 50 質量%となるように投入した。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、温度 25℃、回転数 300 rpm で 60 分間混合した。その後、負極活物質としてケイ素（Si、Aldrich 社製）3.53 g、導電助剤として V G C F（昭和電工社製）0.27 g を投入し、同様に、遊星ボールミル P-7 に容器をセットして、温度 25℃、回転数 100 rpm で 10 分間混合して、負極用組成物（スラリー）N-1～N-17 をそれぞれ調製した。
【0176】

10

各合成例で調製した各含フッ素バインダーについて、表 2-1 及び表 2-2（併せて表 2 という。）に示す無機固体電解質（各組成物の調製に用いた無機固体電解質）に対する吸着率 A_{SE} 、同表に示す活物質（各組成物の調製に用いた活物質）に対する吸着率 A_{AM} 、及びアルミニウム箔に対する剥離強度を測定した。両吸着率は下記方法により、剥離強度は上述の方法により測定した。また、各組成物について、含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体の S P 値と分散媒の S P 値との差（絶対値）を算出した。これらの結果を表 2 に示す。更に組成物中の含フッ素バインダーの形態（溶解又は粒子状）を示す。なお、正極用組成物 P-21～P-23 において連鎖重合ポリマーバインダーは分散媒に溶解していた。

20

表 2 において、分散媒の含有量は組成物全体中における含有量を示し、その他の成分（固体粒子）の含有量は組成物中の固形分 100 質量%における含有量を示す。単位はいずれも質量%であるが、表 2 においては記載を省略する。

なお、表 2 には含フッ素バインダーを形成するフッ素系共重合体及び分散媒の S P 値を示す。S P 値及び S P 値の差（絶対値）の単位は $M P a^{1/2}$ であるが、表 2 においては記載を省略する。

【0177】

〔ポリマーバインダーの無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} の測定〕

表 2 に示す各無機固体電解質含有組成物の調製に用いた、無機固体電解質、ポリマーバインダー及び分散媒を用いて、吸着率 A_{SE} を測定した。

すなわち、ポリマーバインダーを分散媒に溶解させて濃度 1 質量%のバインダー溶液を調製した。このバインダー溶液中のポリマーバインダーと無機固体電解質との質量比が 42:1 となる割合で、バインダー溶液と無機固体電解質とを 15 mL のバイアル瓶に入れ、ミックスローターにより、室温下、回転数 80 rpm で 1 時間攪拌した後に静置した。固液分離して得た上澄液を孔径 1 μm のフィルターでろ過し、得られたろ液全量を乾固して、ろ液中に溶解しているポリマーバインダーの質量（無機固体電解質に吸着しなかったポリマーバインダーの質量） W_A を測定した。この質量 W_A と、測定に用いたバインダー溶液に含まれるポリマーバインダーの質量 W_B から下記式により、ポリマーバインダーの無機固体電解質に対する吸着率を算出した。

30

ポリマーバインダーの吸着率 A_{SE} は、上記測定を 2 回行って得られた吸着率の平均値とする。

40

$$\text{吸着率 (\%)} = [(W_B - W_A) / W_B] \times 100$$

なお、成膜した固体電解質層から取り出した無機固体電解質及びポリマーバインダー、無機固体電解質含有組成物の調製に使用した分散媒を用いて、吸着率 A_{SE} を測定したところ同様の値が得られた。

【0178】

〔ポリマーバインダーの活物質に対する吸着率 A_{AM} の測定〕

表 2 に示す各電極用組成物の調製に用いた、活物質、ポリマーバインダー及び分散媒を用いて、吸着率 A_{AM} を測定した。

上記「吸着率 A_{SE} の測定」において、無機固体電解質に代えて活物質を用いたこと以外は上記「吸着率 A_{SE} の測定」と同様にして、吸着率 A_{AM} を測定した。

50

なお、成膜した活物質層から取り出した活物質及びポリマーバインダー、電極組成物の調製に使用した分散媒を用いて、吸着率 A_{AM} を測定したところ同様の値が得られた。

【0179】

【表2-1】

No.	無機固体電解質		ポリマーバインダー			粒子状バインダー		連鎖重合系ポリマーバインダー		分散媒		活物質		導電助剤		吸着率 (%)		引離強度 (N/mm)	形態	組成物	備考	
	種類	含有量	溶液	SP値	含有量	分散液	含有量	含有量	種類	SP値	含有量	種類	含有量	種類	含有量	A _{SE}	A _{AM}					
P-1	LPS	17	CS-1	12.3	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	6.3	0.05	正極用	比較例	
P-2	LPS	17	CS-2	12.6	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	6.0	0.05	正極用	比較例	
P-3	LPS	17	S-1	12.0	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	6.6	0.2	正極用	本発明	
P-4	LPS	17	S-2	12.4	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	6.2	0.2	正極用	比較例	
P-5	LPS	17	S-3	12.2	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	6.4	0.2	正極用	本発明	
P-6	LPS	17	S-4	11.4	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	7.2	0.2	正極用	本発明	
P-7	LPS	17	S-5	11.2	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	7.4	0.2	正極用	本発明	
P-8	LPS	17	S-6	11.0	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	7.6	0.2	正極用	比較例	
P-9	LPS	17	S-7	11.5	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	2	3	7.1	0.3	正極用	本発明
P-10	LPS	17	S-8	12.4	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	56	60	6.2	0.4	正極用	本発明
P-11	LPS	17	S-9	13.2	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	58	65	5.4	0.4	正極用	比較例
P-12	LPS	17	S-10	13.6	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	74	90	5.0	0.7	正極用	比較例
P-13	LPS	17	S-11	11.5	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-14	LPS	17	S-11	11.5	0.5	A-1	0.5	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-15	LPS	17	S-11	11.5	0.5	A-2	0.5	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-16	LPS	17	S-12	11.5	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	5	12	7.1	0.2	正極用	本発明
P-17	LPS	17	S-13	13.0	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	65	85	5.6	0.5	正極用	比較例
P-18	LPS	17	S-14	11.5	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	3	0	7.1	0.2	正極用	本発明
P-19	LPS	17	S-15	11.5	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	0	7.1	0.2	正極用	本発明
P-20	LPS	17	S-16	12.3	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	0	6.3	0.2	正極用	比較例
P-21	LPS	17	S-11	11.5	0.5	-	-	S-A1	0.5	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-22	LPS	17	S-11	11.5	0.5	-	-	S-A2	0.5	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-23	LPS	17	S-11	11.5	0.5	-	-	S-A3	0.5	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	1	1	7.1	0.2	正極用	本発明
P-24	LPS	17	S-26	11.4	1	-	-	-	-	脂肪エステル	18.6	50	NMC	80	AB	2	0	0	7.2	0.2	粒子状	参考例

【0180】

【表 2 - 2】

No.		無機固体電解質		ポリマーバインダー		粒子状バインダー		分散媒			活物質		導電助剤		吸着率 (%)		SP 値差	剥離強度 (N/mm)	形態	組成物	備考
No.	種類	含有量	溶液	SP値	含有量	分散液	含有量	種類	SP値	含有量	種類	含有量	種類	含有量	A _{SE}	A _{AM}					
N-1	LPS	42	S-10	13.6	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	74	90	5.0	0.7	溶解	負極用	比較例		
N-2	LPS	42	S-7	11.5	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	2	3	7.1	0.2	溶解	負極用	本発明		
N-3	LPS	42	S-7	11.5	0.5	A-1	0.5	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	2	3	7.1	0.2	溶解	負極用	本発明		
N-4	LPS	42	S-7	11.5	0.5	A-2	0.5	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	2	3	7.1	0.2	溶解	負極用	本発明		
N-5	LPS	42	S-17	12.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	6.4	0.5	溶解	負極用	本発明		
N-6	LPS	42	S-18	13.4	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	5.2	0.4	溶解	負極用	本発明		
N-7	LPS	42	S-19	13.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	5.4	0.7	溶解	負極用	本発明		
N-8	LPS	42	S-20	12.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	6.4	0.5	溶解	負極用	本発明		
N-9	LPS	42	S-21	12.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	6.4	0.5	溶解	負極用	本発明		
N-10	LPS	42	S-22	12.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	6.4	0.4	溶解	負極用	本発明		
N-11	LPS	42	S-23	14.0	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	4.6	0.4	溶解	負極用	本発明		
N-12	LPS	42	S-24	14.0	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	Si	53	0	0	4.6	0.4	溶解	負極用	本発明		
N-13	LPS	35	S-10	13.6	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	55	Gr	64	-	74	90	5.0	0.7	溶解	比較例		
N-14	LPS	35	S-17	12.2	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	55	Gr	64	-	0	0	6.4	0.5	溶解	負極用	本発明	
N-15	LPS	35	S-17	12.2	0.5	A-1	0.5	脂肪ブチル	18.6	55	Gr	64	-	0	0	6.4	0.5	溶解	負極用	本発明	
N-16	LPS	35	S-25	11.9	1	-	-	脂肪ブチル	18.6	55	Gr	64	-	0	0	6.7	0.5	溶解	負極用	本発明	
N-17	LPS	35	S-25	11.9	0.5	A-1	0.5	脂肪ブチル	18.6	55	Gr	64	-	0	0	6.7	0.5	溶解	負極用	本発明	
SE-1	LPS	97	S-10	13.6	3	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	-	-	-	74	-	5.0	0.7	溶解	SE層用	比較例	
SE-2	LPS	97	S-7	11.5	3	-	-	脂肪ブチル	18.6	50	-	-	-	2	-	7.1	0.2	溶解	SE層用	本発明	
SE-3	LPS	97	S-7	11.5	1.5	A-1	1.5	脂肪ブチル	18.6	50	-	-	-	2	-	7.1	0.2	溶解	SE層用	本発明	
SE-4	LPS	97	S-7	11.5	1.5	A-2	1.5	脂肪ブチル	18.6	50	-	-	-	2	-	7.1	0.2	溶解	SE層用	本発明	

【0181】

<表の略号等>

含有量は、いずれも、組成物の固形分中の質量割合（質量%）である。

LPS：合成例Aで合成したLPS

NMC：LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

Si：ケイ素

Gr：黒鉛（CGB20、日本黒鉛社製、平均粒子径20 μm）

AB：アセチレンブラック

VGCF：カーボンナノチューブ（昭和電工社製）

S E 層用：固体電解質層用組成物

【0182】

<全固体二次電池用固体電解質シートの作製>

上記で得られた各無機固体電解質含有組成物 S E - 1 ~ S E - 4 を厚み 20 μ m 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40MPa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 S E - 1 ~ S E - 4 をそれぞれ作製した。固体電解質層の膜厚は50 μ m であった。

10

【0183】

<全固体二次電池用正極シートの作製>

上記で得られた各正極用組成物 P - 1 ~ P - 24 を厚み 20 μ m 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、正極用組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極用組成物を25℃で加圧（10MPa、1分）して、膜厚100 μ m の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート P - 1 ~ P - 24 をそれぞれ作製した。

【0184】

<全固体二次電池用負極シートの作製>

上記で得られた各負極用組成物 N - 1 ~ N - 17 それぞれを、厚み 20 μ m の銅箔上に、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、負極用組成物を乾燥（分散媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極用組成物を25℃で加圧（10MPa、1分）して、膜厚70 μ 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 N - 1 ~ N - 17 をそれぞれ作製した。

20

【0185】

<評価1：分散安定性>

調製した各組成物を直径10mm、高さ4cmのガラス試験管に高さ4cmまで投入し、25℃で24時間静置した。静置前後のスラリーの上部30%（高さ）分の固形分減少率を下記式から算出した。この固形分減少率が下記評価基準のいずれに含まれるかにより、組成物の分散安定性として無機固体電解質及び活物質の沈降のしやすさ（沈降性）を評価した。本試験において、上記固形分減少率が小さいほど、分散安定性に優れることを示し、評価基準「F」以上が合格レベルである。結果を表3に示す。

30

固形分減少率（%）＝〔（静置前の上部30%の固形分濃度－静置後の上部30%の固形分濃度）／静置前の上部30%の固形分濃度〕×100

－ 評価基準 －

A： 固形分減少率< 1%

B： 1%≤固形分減少率<10%

C： 10%≤固形分減少率<20%

D： 20%≤固形分減少率<30%

E： 30%≤固形分減少率<40%

F： 40%≤固形分減少率<50%

G： 50%≤固形分減少率

40

【0186】

<評価2：ハンドリング性>

調製した各組成物と同様にして、分散媒以外は同一の混合割合とし、分散媒の量を減らして、固形分濃度75質量%のスラリーを調製した。2mLポリスポイト（アテクト社製）を先端10mmがスラリー界面下に入るように垂直に配置し、25℃でスラリーを10秒間吸引し、吸引したスラリーを含むポリスポイトの質量Wを測定した。ポリスポイトの

50

風袋（自重）を W_0 としたとき、スラリー質量 $W-W_0$ が 0.1 g 未満であることをスポイトで吸うことができないと判断した。スラリーをスポイトで吸うことができない場合、分散媒を徐々に足しながらスポイトで吸うことができる上限固形分濃度を把握した。得られた上限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、組成物のハンドリング性（平坦な、表面性の良い構成層を形成するのに適度な粘度を有しているか）を評価した。固形分濃度は、調製したスラリー 0.30 g をアルミニウム製カップ上に乗せ、 120°C で2時間加熱させて分散媒を留去して算出した。

本試験において、上記上限固形分量が多いほど、ハンドリング性に優れることを示し、評価基準「F」以上が合格レベルである。結果を表3に示す。

－ 評価基準 －

- A : 上限固形分濃度 ≥ 70 質量％
 B : 70 質量％ $>$ 上限固形分濃度 ≥ 60 質量％
 C : 60 質量％ $>$ 上限固形分濃度 ≥ 50 質量％
 D : 50 質量％ $>$ 上限固形分濃度 ≥ 40 質量％
 E : 40 質量％ $>$ 上限固形分濃度 ≥ 30 質量％
 F : 30 質量％ $>$ 上限固形分濃度 ≥ 20 質量％
 G : 20 質量％ $>$ 上限固形分濃度

【0187】

<評価3：集電体密着性（振動試験）>

作製した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を直径 10 mm の円盤状に打ち抜いた円盤状試験片を、 15 mL のバイアル瓶（内径 20 mm ）の底面に活物質層が上側となるように円盤状試験片を固定せずに配置して、封入した。このバイアル瓶を試験管ミキサー（商品名：デルタミキサーSe-40、タイテック社）に固定して、振幅 5 mm で 30 秒間（合計振動数 1400 回）にわたって振動を与えた。

この振動試験後にバイアル瓶から取り出した円盤状試験片について、集電体から剥離した活物質層（欠けた活物質層）の剥離割合を下記式から算出した。得られた剥離割合が、下記評価基準のいずれに含まれるかにより、集電体密着性を評価した。本試験において、上記剥離割合が小さいほど、集電体と活物質との密着性が高くなって集電体密着性に優れることを示し、評価基準「F」以上が合格レベルである。結果を表3に示す。

剥離割合（％）＝〔剥離した活物質層の合計面積（投影面積）／振動試験前の面積〕 $\times 100$

－ 評価基準 －

- A : 0% ＝剥離割合
 B : 0% ＜剥離割合＜ 10%
 C : 10% ≤剥離割合＜ 30%
 D : 30% ≤剥離割合＜ 50%
 E : 50% ≤剥離割合＜ 70%
 F : 70% ≤剥離割合＜ 90%
 G : 90% ≤剥離割合

【0188】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	No.	分散安定性	ハンドリング性	集電体密着性	備考
正極	P-1	G	G	G	比較例
	P-2	G	G	G	比較例
	P-3	E	E	D	本発明
	P-4	G	G	G	比較例
	P-5	F	F	F	本発明
	P-6	D	D	D	本発明
	P-7	C	C	C	本発明
	P-8	G	G	E	比較例
	P-9	B	A	A	本発明
	P-10	E	E	E	本発明
	P-11	G	G	F	比較例
	P-12	G	G	D	比較例
	P-13	B	A	A	本発明
	P-14	A	A	A	本発明
	P-15	A	A	A	本発明
	P-16	B	A	A	本発明
	P-17	G	G	E	比較例
	P-18	C	B	A	本発明
	P-19	C	A	A	本発明
	P-20	G	F	G	比較例
	P-21	A	A	A	本発明
	P-22	A	A	A	本発明
	P-23	A	A	A	本発明
	P-24	F	E	F	参考例
負極	N-1	G	G	G	比較例
	N-2	C	C	A	本発明
	N-3	A	A	A	本発明
	N-4	B	A	A	本発明
	N-5	D	D	C	本発明
	N-6	D	D	C	本発明
	N-7	A	A	A	本発明
	N-8	A	A	A	本発明
	N-9	A	A	A	本発明
	N-10	A	A	A	本発明
	N-11	A	A	A	本発明
	N-12	A	A	A	本発明
	N-13	G	G	G	比較例
	N-14	A	B	A	本発明
	N-15	A	A	A	本発明
	N-16	B	B	A	本発明
	N-17	B	A	A	本発明
固体電解質	SE-1	G	G	-	比較例
	SE-2	B	B	-	本発明
	SE-3	A	A	-	本発明
	SE-4	B	A	-	本発明

【0189】

<全固体二次電池の製造>

<全固体二次電池用正極シート（No. P-1～P-24）評価用電池の製造>

作製した各全固体二次電池用正極シートを直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのPET製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層側に合成例Aで合成したLPSを30mg入れ、円筒の両端開口から直径10mmのSUS棒を挿入した。全固体二次電池用正極シートの集電体側と、LPSをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。LPS側のSUS棒を一旦外し、直径9mmの円盤状のInシート（厚さ20μm）と、直径9mmの円盤状のLiシート（厚さ20μm）を、この順で円筒内のLPSの

上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、アルミニウム箔（厚さ20 μ m）－正極活物質層（厚さ80 μ m）－固体電解質層（厚さ200 μ m）－負極活物質（対極）層（In/Liシート、厚さ30 μ m）の構成を有する全固体二次電池（ハーフセル）No. C-1～C-23及びC-45を得た。

【0190】

<全固体二次電池用負極シート（N-1～N-17）評価用電池の製造>

作製した各全固体二次電池用負極シートを直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのポリエチレンテレフタレート（PET）製の円筒に入れた。円筒内の負極活物質層側に合成例Aで合成したLPSを30mg入れ、円筒の両端開口から直径10mmのステンレス鋼（SUS）棒を挿入した。全固体二次電池用負極シートの集電体側と、LPSをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。LPS側のSUS棒を一旦外し、直径9mmの円盤状のインジウム（In）シート（厚さ20 μ m）と、直径9mmの円盤状のリチウム（Li）シート（厚さ20 μ m）を、この順で円筒内のLPSの上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、銅箔（厚さ20 μ m）－負極活物質層（厚さ60 μ m）－固体電解質層（厚さ200 μ m）－正極活物質（対極）層（In/Liシート、厚さ30 μ m）の構成を有する全固体二次電池（ハーフセル）No. C-24～C-27及びC-32～C-44を得た。

【0191】

（全固体二次電池用固体電解質シート（SE-1～SE-4）評価用電池の製造）

全固体二次電池用正極シートP-4又はP-14を直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのPET製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層側に表4に示す全固体二次電池用固体電解質シートを直径10mmの円盤状に打ち抜いて円筒内に入れ、円筒の両端開口から10mmのSUS棒を挿入した。全固体二次電池用正極シートの集電体側と、全固体二次電池用固体電解質シートのアルミニウム箔側とをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。全固体二次電池用固体電解質シート側のSUS棒を一旦外して全固体二次電池用固体電解質シートのアルミニウム箔を静かに剥離し、その後、直径9mmの円盤状のInシート（厚さ20 μ m）と、直径9mmの円盤状のLiシート（厚さ20 μ m）を、この順で円筒内の全固体二次電池用固体電解質シートの固体電解質層上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、アルミニウム箔（厚さ20 μ m）－正極活物質層（厚さ80 μ m）－固体電解質層（厚さ45 μ m）－負極活物質（対極）層（In/Liシート、厚さ30 μ m）の構成を有する全固体二次電池（ハーフセル）No. C-28～C-31を得た。

【0192】

<評価4：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TOSCAT-3000（商品名、東洋システム社製）により測定した。

具体的には、各全固体二次電池を、それぞれ、25℃の環境下で、電流密度0.1mA/cm²で電池電圧が3.6Vに達するまで充電した。その後、電流密度0.1mA/cm²で電池電圧が2.5V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：TOSCAT-3000（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。

なお、本発明の全固体二次電池の初期放電容量は、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：500サイクル以上

B：300サイクル以上、500サイクル未満

C：200サイクル以上、300サイクル未満

D：150サイクル以上、200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

G：40サイクル未満

【0193】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

電池 No.	負極活物質層	固体電解質層	正極活物質層	サイクル特性	備考
C-1	In/Liシート	LPS	P-1	G	比較例
C-2	In/Liシート	LPS	P-2	G	比較例
C-3	In/Liシート	LPS	P-3	E	本発明
C-4	In/Liシート	LPS	P-4	G	比較例
C-5	In/Liシート	LPS	P-5	F	本発明
C-6	In/Liシート	LPS	P-6	D	本発明
C-7	In/Liシート	LPS	P-7	D	本発明
C-8	In/Liシート	LPS	P-8	G	比較例
C-9	In/Liシート	LPS	P-9	C	本発明
C-10	In/Liシート	LPS	P-10	D	本発明
C-11	In/Liシート	LPS	P-11	G	比較例
C-12	In/Liシート	LPS	P-12	G	比較例
C-13	In/Liシート	LPS	P-13	C	本発明
C-14	In/Liシート	LPS	P-14	A	本発明
C-15	In/Liシート	LPS	P-15	B	本発明
C-16	In/Liシート	LPS	P-16	C	本発明
C-17	In/Liシート	LPS	P-17	G	比較例
C-18	In/Liシート	LPS	P-18	D	本発明
C-19	In/Liシート	LPS	P-19	D	本発明
C-20	In/Liシート	LPS	P-20	G	比較例
C-21	In/Liシート	LPS	P-21	A	本発明
C-22	In/Liシート	LPS	P-22	B	本発明
C-23	In/Liシート	LPS	P-23	A	本発明
C-24	N-1	LPS	In/Liシート	G	比較例
C-25	N-2	LPS	In/Liシート	D	本発明
C-26	N-3	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-27	N-4	LPS	In/Liシート	B	本発明
C-28	In/Liシート	SE-1	P-4	G	比較例
C-29	In/Liシート	SE-2	P-14	E	本発明
C-30	In/Liシート	SE-3	P-14	B	本発明
C-31	In/Liシート	SE-4	P-14	C	本発明
C-32	N-5	LPS	In/Liシート	C	本発明
C-33	N-6	LPS	In/Liシート	C	本発明
C-34	N-7	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-35	N-8	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-36	N-9	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-37	N-10	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-38	N-11	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-39	N-12	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-40	N-13	LPS	In/Liシート	G	比較例
C-41	N-14	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-42	N-15	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-43	N-16	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-44	N-17	LPS	In/Liシート	A	本発明
C-45	In/Liシート	LPS	P-24	E	参考例

【0194】

表 3 及び表 4 に示す結果から次のことが分かる。

特定のフッ素系共重合体で形成した、特定の吸着率を満たす含フッ素バインダーと分散媒とを併用しない比較例の無機固体電解質含有組成物は、いずれも、分散安定性及びハンドリング性が劣るものであった。また、この組成物で形成した構成層を有する電極シートは集電体密着性に劣るものもあり、全固体二次電池のサイクル特性は十分ではなかった。

これに対して、特定のフッ素系共重合体で形成した、特定の吸着率を満たす含フッ素バインダーと分散媒と無機固体電解質とを併用する本発明の無機固体電解質含有組成物は、分散安定性及びハンドリング性を高い水準で兼ね備えている。こ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、得られる電極シートに対して集電体密着性を強固なものとすることができ、かつ得られる全固体二次電池についてサイクル特性の向上を実現できることが分かる。

【0195】

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

【0196】

本願は、2019年8月30日に日本国で特許出願された特願2019-157944、2019年10月24日に日本国で特許出願された特願2019-193350、及び2020年5月21日に日本国で特許出願された特願2020-088767に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれも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】

【0197】

- 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

10

20

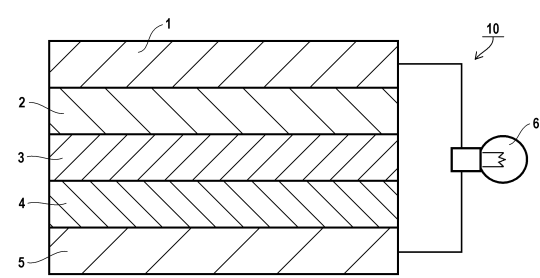
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (32)優先日 令和2年5月21日(2020.5.21)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
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
- (72)発明者 安田 浩司
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
- 審査官 村岡 一磨
- (56)参考文献 国際公開第2019/054184 (WO, A1)
国際公開第2016/013224 (WO, A1)
特開2012-227107 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 4/00-4/62