(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月1日(01.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/249933 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/62* (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
*H01M 4/139* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/020568

(22) 国際出願日： 2022年5月17日(17.05.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-089296 2021年5月27日(27.05.2021) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松尾 祐作 (**MATSUO Yusaku**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

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

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

(54) **Title:** BINDER COMPOSITION FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERIES, SLURRY COMPOSITION FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERIES, FUNCTIONAL LAYER FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERIES, AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 全固体二次電池用バインダー組成物、全固体二次電池用スラリー組成物、全固体二次電池用機能層、および全固体二次電池

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a binder composition for all-solid-state secondary batteries, the binder composition being capable of preparing a slurry composition for all-solid-state secondary batteries, the slurry composition exhibiting excellent dispersibility, while enabling a functional layer for all-solid-state secondary batteries to exhibit excellent adhesiveness. A binder composition according to the present invention contains a binder and a solvent. The binder contains a polymer A; and the polymer A contains a nitrile group-containing monomer unit and a hydroxyl group-containing monomer unit. The content ratio of the nitrile group-containing monomer unit in the polymer A is from 3% by mass to 30% by mass; and the molar ratio of the content ratio of the hydroxyl group-containing monomer unit to the content ratio of the nitrile group-containing monomer unit is from 0.01 to 0.30.

(57) 要約：本発明は、優れた分散性を有する全固体二次電池用スラリー組成物を調製可能であり、且つ全固体二次電池用機能層に優れた接着性を発揮させ得る全固体二次電池用バインダー組成物の提供を目的とする。本発明のバインダー組成物は、結着材と、溶媒とを含有する。前記結着材は、重合体Ａを含有し、前記重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含む。そして、前記重合体Ａにおける、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が３質量％以上３０質量％以下であり、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する前記水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比が０．０１以上０．３０以下である。

WO 2022/249933 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 全固体二次電池用バインダー組成物、全固体二次電池用スラリー組成物、全固体二次電池用機能層、および全固体二次電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池用バインダー組成物、全固体二次電池用スラリー組成物、全固体二次電池用機能層、および全固体二次電池に関するものである。

## 背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池等の二次電池は、携帯情報端末や携帯電子機器などの携帯端末に加えて、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車など、様々な用途での需要が増加している。そして、用途の広がりに伴い、二次電池には安全性の更なる向上が要求されている。

[0003] そこで、安全性の高い二次電池として、引火性が高くて漏洩時の発火危険性が高い有機溶媒電解質に代えて、固体電解質粒子を用いた全固体二次電池が注目されている。

ここで、全固体二次電池の電池部材を作製するに際しては、結着材としての重合体と、溶媒とを含む全固体二次電池用バインダー組成物（以下、「バインダー組成物」と略記する場合がある。）が用いられる。具体的には、バインダー組成物を、例えば、機能性粒子（電極活物質粒子、固体電解質粒子、導電材粒子など）と混合することで全固体二次電池用スラリー組成物（以下、「スラリー組成物」と略記する場合がある。）を調製する。次いで、スラリー組成物から溶媒を除去することで、結着材により機能性粒子などの成分が互いに結着されてなる機能層（電極合材層、固体電解質層など）を形成し、この機能層を全固体二次電池の電池部材またはその一部として用いることができる。

[0004] そして、全固体二次電池の性能を向上させるべく、結着材として用いられる重合体、および当該重合体を含むバインダー組成物の改良が従来から行われている（例えば、特許文献１～３を参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０２０／２０３０４２号

特許文献2：国際公開第２０２０／０４５２２７号

特許文献3：特開２０１５－８８４８６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記従来のバインダー組成物には、スラリー組成物の分散性を向上させるとともに、機能層の接着性を高めるという点において、改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、優れた分散性を有する全固体二次電池用スラリー組成物を調製可能であり、且つ全固体二次電池用機能層に優れた接着性を発揮させ得る全固体二次電池用バインダー組成物の提供を目的とする。

また、本発明は、優れた分散性を有し、且つ接着性に優れる全固体二次電池用機能層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物の提供を目的とする。

さらに、本発明は、接着性に優れる全固体二次電池用機能層、および当該全固体二次電池用機能層を備える全固体二次電池の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、バインダー組成物に含まれる結着材として、所定の組成を有する重合体を用いれば、スラリー組成物の分散性を十分に確保しつつ、機能層に優れた接着性を発揮させ得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであ

り、本発明によれば、下記（１）～（３）の全固体二次電池用バインダー組成物、下記（４）～（５）の全固体二次電池用スラリー組成物、下記（６）の全固体二次電池用機能層、および下記（７）の全固体二次電池が提供される。

（１）結着材と、溶媒とを含有する全固体二次電池用バインダー組成物であって、前記結着材は、重合体Ａを含有し、前記重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含み、前記重合体Ａにおける、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が３質量％以上３０質量％以下であり、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する前記水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比が０．０１以上０．３０以下である、全固体二次電池用バインダー組成物。

このように、ニトリル基含有単量体単位の含有割合と、ニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比（以下、「水酸基／ニトリル基モル比」と略記する場合がある。）がそれぞれ上述した範囲内である重合体Ａと、溶媒とを含有するバインダー組成物を用いれば、優れた分散性を有するスラリー組成物を調製することができ、また当該スラリー組成物から接着性に優れる機能層を形成することができる。

なお、本発明において、重合体の「単量体単位」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に含まれる、当該単量体由来の繰り返し単位」を意味する。

そして、本発明において、重合体に含まれる各単量体単位（各繰り返し単位）の「含有割合（質量％）」は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲや$^{13}$Ｃ－ＮＭＲなどの核磁気共鳴（ＮＭＲ）法を用いて測定することができる。

また、本発明において、「水酸基／ニトリル基モル比」は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲや$^{13}$Ｃ－ＮＭＲなどの核磁気共鳴（ＮＭＲ）法を用いて、ニトリル基含有単量体単位の含有割合（モル％）と水酸基含有単量体単位の含有割合（モル％）を測定し、これらの測定値により算出することができる。

[0010] （２）前記重合体Ａが、更に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を２

５質量％以上９５質量％以下の割合で含む、上記（１）に記載の全固体二次電池用バインダー組成物。

このように、重合体Ａにおける（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上述した範囲内であれば、機能層に適度な柔軟性を付与しつつ、全固体二次電池のサイクル特性を高めることができる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

[0011] （３）前記溶媒が、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類からなる群から選択される少なくとも１つを含む、上記（１）または（２）に記載の全固体二次電池用バインダー組成物。

このように、溶媒が、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類からなる群から選択される１つ以上を含めば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ、機能層の接着性を一層高めることができる。また、全固体二次電池のセル特性を高める（即ち、全固体二次電池のＩＶ抵抗を低減しつつサイクル特性を高める）ことができる。

[0012] （４）機能性粒子と、上記（１）～（３）の何れかに記載の全固体二次電池用バインダー組成物を含む、全固体二次電池用スラリー組成物。

このように、機能性粒子と、上記（１）～（３）の何れかに記載のバインダー組成物を含むスラリー組成物は、優れた分散性を有し、また当該スラリー組成物を用いれば接着性に優れる機能層を形成することができる。

[0013] （５）前記機能性粒子が、電極活物質粒子、固体電解質粒子および導電材粒子からなる群から選択される少なくとも１つである、上記（４）に記載の全固体二次電池用スラリー組成物。

[0014] （６）上記（４）または（５）に記載の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成した、全固体二次電池用機能層。

このように、上記（４）または（５）に記載のスラリー組成物を用いて形成される機能層は、接着性に優れる。

[0015] （７）上記（６）に記載の全固体二次電池用機能層を備える、全固体二次電

池。

このように、上記（６）に記載の全固体二次電池用機能層を備える全固体二次電池は、セル特性に優れる。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた分散性を有する全固体二次電池用スラリー組成物を調製可能であり、且つ全固体二次電池用機能層に優れた接着性を発揮させ得る全固体二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、優れた分散性を有し、且つ接着性に優れる全固体二次電池用機能層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物を提供することができる。

さらに、本発明によれば、接着性に優れる全固体二次電池用機能層、および当該全固体二次電池用機能層を備える全固体二次電池を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の全固体二次電池用バインダー組成物は、全固体二次電池の作製に用いられる。例えば、本発明の全固体二次電池用バインダー組成物は、全固体二次電池の電池部材を構成する全固体二次電池用機能層（例えば、固体電解質粒子を含有する固体電解質層、電極活物質粒子と任意に固体電解質粒子および／または導電材粒子とを含有する電極合材層）の形成に用いることができる。ここで、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、本発明の全固体二次電池用バインダー組成物を含んでなるものであり、全固体二次電池用機能層の形成に用いることができる。また、本発明の全固体二次電池用機能層は、本発明の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成される。更に、本発明の全固体二次電池は、本発明の全固体二次電池用機能層を備える。

[0018] （全固体二次電池用バインダー組成物）

本発明のバインダー組成物は、重合体Ａを含有する結着材と溶媒とを含み

、任意に、その他の成分を更に含有し得る。

ここで、本発明のバインダー組成物は、上述した重合体Ａがニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含み、重合体Ａにおけるニトリル基含有単量体単位の含有割合が３質量％以上３０質量％以下であり、且つ、水酸基／ニトリル基モル比が０．０１以上０．３０以下であることを特徴とする。

[0019] そして、本発明のバインダー組成物は、溶媒中に、結着材としてニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含有する重合体Ａを含み、当該ニトリル基含有単量体単位の含有割合および水酸基／ニトリル基モル比がそれぞれ上述した範囲内であるため、当該バインダー組成物を用いれば、優れた分散性を有するスラリー組成物と接着性に優れる機能層を提供することができる。このように、ニトリル基含有単量体単位の含有割合および水酸基／ニトリル基モル比がそれぞれ上述した範囲内である重合体Ａを溶媒中に含有するバインダー組成物を用いることで、上記の効果が得られる理由は定かではないが、以下の通りであると推察される。

[0020] まず、バインダー組成物中に含まれる重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位を所定の含有割合で含む。当該ニトリル基含有単量体単位は、機能性粒子と相互作用することで、スラリー組成物の分散性を向上させることができると考えられる。

また、バインダー組成物中に含まれる重合体Ａは、水酸基含有単量体単位を含む。当該水酸基含有単量体単位は、基材（集電体、電極など）と相互作用することで、機能層の密着性を高めることができると考えられる。

更に、バインダー組成物に含まれる重合体Ａは、水酸基／ニトリル基モル比が上述した範囲内である。ここで、当該モル比が所定の下限値よりも小さいと、重合体Ａ中の水酸基は、重合体Ａと機能性粒子との間の相互作用に使用され、重合体Ａと基材との間の相互作用が低下する。そのため、機能層の接着性が低下すると考えられる。一方、当該モル比が所定の上限値よりも大きいと、重合体Ａ中の水酸基とニトリル基が互いに相互作用してしまい、重

合体Ａは、機能性粒子および基材と相互作用しにくくなる。そのため、スラリー組成物の分散性および機能層の接着性が低下すると考えられる。そして、本発明のバインダー組成物に含まれる重合体Ａは、水酸基／ニトリル基モル比が上述した範囲内であるため、上述したようなメカニズムによるスラリー組成物の分散性および機能層の接着性の低下が生じることもない。

したがって、本発明のバインダー組成物を使用すれば、分散性に優れるスラリー組成物を得ることができる。また、本発明のスラリー組成物を用いて形成した機能層は接着性に優れる。

[0021] ＜結着材＞

結着材は、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物から形成される機能層において、機能性粒子などの成分を互いに結着しつつ、これらの成分からなる機能層と基材を接着しうる。

そして、本発明のバインダー組成物は、結着材として、少なくとも重合体Ａを含み、任意に、重合体Ａ以外の重合体（重合体Ｂ）を含む。

[0022] ＜＜重合体Ａ＞＞

ここで、重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を少なくとも含み、任意に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を更に含み得る。なお、重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位、水酸基含有単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル単量体単位以外の構造単位（その他の構造単位）を含んでいてもよい。

なお、本発明において、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が水酸基を有する場合、当該単量体単位は「水酸基含有単量体単位」に含まれ、「（メタ）アクリル酸エステル単量体単位」には含まれないものとする。

また、本発明のバインダー組成物は、１種類のみの重合体Ａを含んでいてもよく、２種類以上の重合体Ａを含んでいてもよい。

[0023] ［ニトリル基含有単量体単位］

重合体Ａのニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、例えば、アクリロニトリル；α－クロロアクリロニトリル、α－

ブロモアクリロニトリルなどのα－ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルなどのα－アルキルアクリロニトリルが挙げられる。これらの中でも、アクリロニトリルが好ましい。

なお、ニトリル基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0024] ここで、重合体Ａに含まれる全構造単位のうち、ニトリル基含有単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、３質量％以上３０質量％以下であることが必要であり、４質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましく、２５質量％以下であることが好ましく、２３質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａの全構造単位に占めるニトリル基含有単量体単位の割合が３質量％未満であると、重合体Ａが機能性粒子に十分に吸着できず、スラリー組成物中で機能性粒子を良好に分散させることができない。そのため、スラリー組成物の分散性が低下する。一方、重合体Ａの全構造単位に占めるニトリル基含有単量体単位の割合が３０質量％超であると、スラリー組成物に含まれる溶媒への溶解性が低下し、スラリー組成物の分散性が低下する。そして、重合体Ａの全構造単位に占めるニトリル基含有単量体単位の割合が３質量％以上３０質量％以下であれば、分散性に優れるスラリー組成物を調製しつつ、機能層の接着性を高めることができる。くわえて、全固体二次電池のセル特性を向上させることができる。

[0025] ［水酸基含有単量体単位］

重合体Ａの水酸基含有単量体単位を形成し得る水酸基含有単量体としては、例えば、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシプロピルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルメタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシプロピルメタクリルアミドなどの水酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体；２－ヒドロキシメチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシブチルアク

リレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、アクリル酸３－ヒドロキシ－１－アダマンチル、２－ヒドロキシメチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシブチルメタクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレート単量体；などが挙げられる。これらの中でも、機能層の接着性を一層高めつつ、全固体二次電池のサイクル特性を高める観点から、水酸基含有（メタ）アクリレート単量体が好ましく、２－ヒドロキシエチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、アクリル酸３－ヒドロキシ－１－アダマンチル、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレートがより好ましく、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレートが更に好ましい。

なお、水酸基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

また、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

[0026] ここで、重合体Ａに含まれる全構造単位のうち、水酸基含有単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることが更に好ましく、１質量％以上であることがより一層好ましく、１．５質量％以上であることが特に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、２．５質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａの全構造単位に占める水酸基含有単量体単位の割合が０．１質量％以上であれば、機能層の接着性を一層高めつつ、全固体二次電池のサイクル特性を高めることができる。一方、重合体Ａの全構造単位に占める水酸基含有単量体単位の割合が１０質量％以下であれば、スラリー組成物に含まれる溶媒への溶解性を良好に確保し、スラリー組

成物の分散性を更に向上させることができる。くわえて、全固体二次電池のセル特性を向上させることができる。

[0027] ［水酸基／ニトリル基モル比］

そして、重合体Ａにおけるニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比（水酸基／ニトリル基モル比）は、０．０１以上０．３０以下であることが必要であり、０．０１５以上であることが好ましく、０．０２以上であることがより好ましく、０．２５以下であることが好ましく、０．２３以下であることがより好ましく、０．２１以下であることが更に好ましい。水酸基／ニトリル基モル比が０．０１未満であると、機能層の接着性が低下する。一方、水酸基／ニトリル基モル比が０．３０超であると、スラリー組成物の分散性および機能層の接着性が低下する。すなわち、水酸基／ニトリル基モル比が０．０１以上０．３０以下であれば、分散性に優れるスラリー組成物を調製しつつ、機能層の接着性を高めることができる。くわえて、全固体二次電池のセル特性を向上させることができる。

[0028] ［（メタ）アクリル酸エステル単量体単位］

重合体Ａの（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；２－メトキシエチルアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸アルコキシエステル；２－（パーフルオロブチル）エチルアクリレート、２－（パーフルオロペンチル）エチルアクリレート等の２－（パーフルオロアルキル）エチルアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタ

クリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ｎ－テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；２－メトキシエチルメタクリレート、２－エトキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸アルコキシエステル；２－（パーフルオロブチル）エチルメタクリレート、２－（パーフルオロペンチル）エチルメタクリレート等の２－（パーフルオロアルキル）エチルメタクリレートが挙げられる。これらは１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0029] そして、（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基を構成する炭素原子の数が４以上８以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体（以下、「Ｃ４－Ｃ８（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体」と略記する場合がある。）が好ましい。非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基を構成する炭素原子の数が４以上である（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いれば、機能層に適度な柔軟性を付与することができる。一方、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基を構成する炭素原子の数が８以下である（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いれば、他の単量体との共重合性を良好に確保することができる。そして、Ｃ４－Ｃ８（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレートが好ましい。

[0030] ここで、重合体Ａに含まれる全構造単位のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、２５質量％以上であることが好ましく、２７．５質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることが更に好ましく、９５質量％以下であるこ

とが好ましく、９２．５質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａの全構造単位に占める（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が２５質量％以上であれば、機能層に適度な柔軟性を付与することができる。一方、重合体Ａの全構造単位に占める（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が９５質量％以下であれば、全固体二次電池のサイクル特性を高めることができる。

[0031] ［その他の構造単位］

その他の構造単位は、特に限定されない。例えば、その他の構造単位としては、芳香族ビニル単量体単位、共役ジエン単量体単位、架橋性単量体単位、および酸基含有単量体単位が挙げられる。なお、重合体Ａは、その他の構造単位を１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。

[0032] －芳香族ビニル単量体単位－

芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、およびビニルナフタレンが挙げられる。これらは１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。そしてこれらの中でも、スチレンが好ましい。

[0033] －共役ジエン単量体単位－

共役ジエン単量体単位を形成し得る共役ジエン単量体としては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエンなどの脂肪族共役ジエン単量体が挙げられる。これらは１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

なお、本発明において、「共役ジエン単量体単位」には、共役ジエン単量体を用いて得た重合体中に含まれる単量体単位に、更に水素添加することで得られる構造単位（水素化物単位）も含まれるものとする。

そして上述した共役ジエン単量体の中でも、１，３－ブタジエンが好ましい。換言すると、共役ジエン単量体単位としては、１，３－ブタジエン単位

、１，３－ブタジエン水素化物単位が好ましい。

[0034] －架橋性単量体単位－

架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体は、１分子あたり２つ以上の重合可能な構造（オレフィン性二重結合、エポキシ基など）を有する単量体である。そして架橋性単量体としては、例えば、アリル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレートが挙げられる。これらは１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。そしてこれらの中でも、アリルメタクリレートが好ましい。

[0035] －酸基含有単量体単位－

酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、例えば、カルボン酸基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、リン酸基含有単量体などを挙げることができる。なお、酸基含有単量体単位が有する酸基は、アルカリ金属やアンモニア等と塩を形成していてもよい。

[0036] ここで、カルボン酸基含有単量体単位を形成し得るカルボン酸基含有単量体としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物ならびにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、２－エチルアクリル酸、イソクロトン酸、α－アセトキシアクリル酸、β－ｔｒａｎｓ－アリールオキシアクリル酸、α－クロロ－β－Ｅ－メトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸モ

ノエステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボン酸基含有単量体としては、加水分解によりカルボン酸基を生成する酸無水物も使用できる。

[0037] また、スルホン酸基含有単量体単位を形成し得るスルホン酸基含有単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸－２－スルホン酸エチル、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－アリロキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸が挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味する。

[0038] 更に、リン酸基含有単量体単位を形成し得るリン酸基含有単量体としては、例えば、リン酸－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル－（メタ）アクリロイルオキシエチルが挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0039] また、上述した酸基含有単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0040] そして、重合体Ａがその他の構造単位を含む場合、重合体Ａに含まれる全構造単位のうち、その他の構造単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることが更に好ましく、２０質量％以下であることが特に好ましい。

[0041] ［重量平均分子量］

ここで、本発明のバインダー組成物に含まれる重合体Ａは、重量平均分子量（Ｍｗ）が１０，０００以上であることが好ましく、１００，０００以上

であることがより好ましく、８００，０００以上であることが更に好ましく、３，０００，０００以下であることが好ましく、２，５００，０００以下であることがより好ましく、２，０００，０００以下であることが更に好ましく、１，４００，０００以下であることが特に好ましい。重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が１０，０００以上であれば、機能層の接着性を一層高めつつ、全固体二次電池のサイクル特性を高めることができる。一方、重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が３，０００，０００以下であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させることができる。

なお、本発明において、重合体の「重量平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を使用し、標準ポリスチレン換算値として測定することができる。

[0042] ［分子量分布］

そして、重合体Ａは、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．５以上であることが好ましく、２．０以上であることがより好ましく、２．５以上であることが更に好ましく、３．１以上であることが特に好ましく、５．５以下であることが好ましく、５．０以下であることがより好ましく、４．５以下であることが更に好ましく、４．０以下であることが特に好ましい。重合体Ａの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．５以上５．５以下であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ、機能層の接着性を一層高めることができる。

なお、本発明において、重合体の「分子量分布」は、重合体の数平均分子量（Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出して求めることができる。そして、本発明において、「数平均分子量」および「重量平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを使用し、標準ポリスチレン換算値として測定することができる。

[0043] ［溶解性］

また、重合体Ａは、バインダー組成物およびスラリー組成物が含む溶媒に対して易溶性、難溶性の何れであってもよい。即ち、重合体Ａは、バインダー組成物およびスラリー組成物中において、溶媒に溶解した状態であっても

よいし、粒子状となり溶媒に分散した状態であってもよい。

ここで、本発明において、重合体が「溶媒に対して易溶性」であるとは、当該溶媒への不溶分量が５０質量％未満であることをいい、重合体が「溶媒に対して難溶性」であるとは、当該溶媒への不溶分量が５０質量％以上であることをいう。

なお、本発明において、「溶媒への不溶分量」は、実施例に記載の方法を用いて測定することができる。そして重合体の「溶媒への不溶分量」は、重合体の調製に用いる単量体の種類や量、重合体の重量平均分子量などを変更することにより調整することができる。例えば、重合体の調製に用いる架橋性単量体単位の量を低減することで、重合体の溶媒への不溶分量を低下させることができる。

[0044] そして、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、重合体Ａとしては、溶媒に対して易溶性の重合体Ａを用いることが好ましい。また、重合体Ａとして、溶媒に対して易溶性の重合体Ａを使用する場合は、溶媒に対して難溶性の重合体Ａと併用することが好ましい。溶媒に対して易溶性の重合体Ａと溶媒に対して難溶性の重合体Ａを併用することで、機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0045] また、溶媒に対して易溶性の重合体Ａと溶媒に対して難溶性の重合体Ａを併用する場合、易溶性の重合体Ａと難溶性の重合体Ａの合計量中に占める易溶性の重合体Ａの割合は、３０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましい。易溶性の重合体Ａと難溶性の重合体Ａの合計量（１００質量％）中に占める易溶性の重合体Ａの割合が３０質量％以上９０質量％以下であれば、機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0046] ここで、重合体Ａが溶媒に対して易溶性である場合、当該重合体Ａに含ま

れる全構造単位のうち、架橋性単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、０．３質量％以下であることが好ましく、０．２質量％以下であることがより好ましく、０．１質量％以下であることが更に好ましく、０質量％であることが特に好ましい。易溶性の重合体Ａの全構造単位に占める架橋性単量体単位の割合が上記上限値以下であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

また、重合体Ａが溶媒に対して難溶性である場合、当該重合体Ａに含まれる全構造単位のうち、架橋性単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、０．２質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、０．４質量％以上であることが更に好ましく、３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましく、１．５質量％以下であることが更に好ましい。難溶性の重合体Ａの全構造単位に占める架橋性単量体単位の割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0047] ［重合体Ａの調製方法］

重合体Ａの調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を重合し、任意に、水素添加を行うことで重合体Ａを調製することができる。

ここで、本発明において単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体Ａにおける各単量体単位および構造単位の含有割合に準じて定めることができる。

重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。各重合法において、必要に応じて既知の乳化剤や重合開始剤を使用することができる。

水素添加の方法は、特に制限なく、触媒を用いる一般的な方法（例えば、国際公開第２０１２／１６５１２０号、国際公開第２０１３／０８０９８９

号および特開２０１３－８４８５号公報参照）を使用することができる。

[0048] ＜＜重合体Ｂ＞＞

上述した通り、バインダー組成物は、任意に、重合体Ａに該当しない重合体Ｂを含むことができる。ここで重合体Ｂとしては、結着材として使用しうる重合体Ａ以外の任意の重合体を用いることができる。

そして重合体Ｂは、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、ニトリル基含有単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、酸基含有単量体単位と、架橋性単量体単位とを含むことが好ましい。なお重合体Ｂは、ニトリル基含有単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、酸基含有単量体単位、および架橋性単量体単位以外の構造単位（その他の構造単位）を含んでいてもよい。

[0049] ［ニトリル基含有単量体単位］

重合体Ｂのニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、「重合体Ａ」の項で上述したものを用いることができる。これらの中でも、アクリロニトリルが好ましい。

なお、ニトリル基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0050] ここで、重合体Ｂに含まれる全構造単位のうち、ニトリル基含有単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、４質量％以上であることが好ましく、７質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましい。重合体Ｂの全構造単位に占めるニトリル基含有単量体単位の割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0051] ［（メタ）アクリル酸エステル単量体単位］

重合体Ｂの（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、「重合体Ａ」の項で上述したものを用

いることができる。これらの中でも、ｎ－ブチルアクリレート、エチルアクリレートが好ましい。

なお、（メタ）アクリル酸エステル単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0052] ここで、重合体Ｂに含まれる全構造単位のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、６０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、８０質量％以上であることが更に好ましく、９８質量％以下であることが好ましく、９５質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂの全構造単位に占める（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0053] ［酸基含有単量体単位］

重合体Ｂの酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、「重合体Ａ」の項で上述したものを用いることができる。これらの中でも、メタクリル酸が好ましい。

なお、酸基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0054] ここで、重合体Ｂに含まれる全構造単位のうち、酸基含有単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましい。重合体Ｂの全構造単位に占める酸基含有単量体単位の割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0055] ［架橋性単量体単位］

重合体Ｂの架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、「重合

体Ａ」の項で上述したものを用いることができる。これらの中でも、アリルメタクリレートが好ましい。

なお、架橋性単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0056] ここで、重合体Ｂに含まれる全構造単位のうち、架橋性単量体単位が占める割合は、全構造単位を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましい。重合体Ｂの全構造単位に占める架橋性単量体単位の割合が上記範囲内であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0057] ［その他の構造単位］

その他の構造単位は、特に限定されない。例えば、その他の構造単位としては、「重合体Ａ」の項で上述した芳香族ビニル単量体単位、共役ジエン単量体単位、水酸基含有単量体単位が挙げられる。なお、重合体Ｂは、その他の構造単位を１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。

そして、重合体Ｂは、重合体Ａと併用することにより得られる効果を十分に確保すべく、水酸基含有単量体単位を含まないことが好ましい。

[0058] ［溶解性］

ここで、重合体Ｂは、バインダー組成物およびスラリー組成物が含む溶媒に対して易溶性、難溶性の何れであってもよい。即ち、重合体Ｂは、バインダー組成物およびスラリー組成物中において、溶媒に溶解した状態であってもよいし、粒子状となり溶媒に分散した状態であってもよい。

そして、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、重合体Ｂとしては、溶媒に対して難溶性の重合体Ｂを用いることが好ましい。

[0059] また、重合体Ａと重合体Ｂを併用する場合、重合体Ａと重合体Ｂの合計量

中に占める重合体Ａの割合は、３０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａと重合体Ｂの合計量（１００質量％）中に占める重合体Ａの割合が３０質量％以上９０質量％以下であれば、機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。

[0060] ［重合体Ｂの調製方法］

そして、重合体Ｂの調製方法は特に限定されない。例えば、重合体Ｂの調製方法としては、「重合体Ａ」の項で上述したものを用いることができる。

[0061] ＜溶媒＞

本発明のバインダー組成物に含まれる溶媒は、特に限定されることなく、当該バインダー組成物の用途に応じて適宜選定することができる。例えば、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの鎖状脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸ヘキシル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、ｎ－ブチルエーテル、アニソールなどのエーテル類：メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどのアミド類；が挙げられる。

[0062] これらの中でも、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類が好ましく、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類がより好ましく、キシレン、ジイソブチル

ケトン、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチルが更に好ましく、キシレン、ジイソブチルケトン、イソ酪酸イソブチルが特に好ましい。

なお、溶媒は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0063] ここで、溶媒としては、炭素原子数が６以上の有機溶媒を用いることが好ましく、炭素原子数が８以上の有機溶媒を用いることがより好ましい。バインダー組成物が、炭素原子数が６以上の有機溶媒を含むことにより、全固体二次電池の電子抵抗を低下させ、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。また、金属成分の析出に起因する電極間の短絡を防止することができる。しかも、炭素原子数が６以上の有機溶媒は、機能性粒子と反応し難く、加えて沸点が高いため取り扱い性に優れる。

[0064] また、溶媒のＳＰ値は、７．０（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$以上であることが好ましく、９．５（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$以下であることが好ましい。溶媒のＳＰ値が７．０（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$以上であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させることができる。また、溶媒のＳＰ値が９．５（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$以下であれば、溶媒による機能性粒子の劣化を防ぎ、全固体二次電池のセル特性の低下を抑制することができる。

なお、本発明において、「ＳＰ値」とは、溶解度パラメーターのことを意味する。

そして、ＳＰ値は、Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ Ａ Ｕｓｅｒ’ｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，２ｎｄＥｄ（ＣＲＣＰｒｅｓｓ）で紹介される方法を用いて算出することができる。

また、有機化合物（溶媒）のＳＰ値は、その有機化合物の分子構造から推算することも可能である。具体的には、ＳＭＩＬＥの式からＳＰ値を計算できるシミュレーションソフトウェア（例えば「ＨＳＰｉＰ」（ｈｔｔｐ＝／／ｗｗｗ．ｈａｎｓｅｎ－ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ．ｃｏｍ））を用いて計算しうる。このシミュレーションソフトウェアでは、Ｈａｎｓｅｎ ＳＯＬＵＢＩＬＩＴＹ ＰＡＲＡＭＥＴＥＲＳ Ａ Ｕｓｅｒ’ｓ Ｈａｎｄｂｏｏ

ｋ　ＳｅｃｏｎｄＥｄｉｔｉｏｎ、Ｃｈａｒｌｅｓ　Ｍ．Ｈａｎｓｅｎに記載の理論に基づき、ＳＰ値が求められている。

[0065] そして、溶媒中に占める芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類の合計量は、スラリー組成物の分散性を更に向上させつつ機能層の接着性を一層高めると共に、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、全溶媒の全体積を１００体積％として、５０体積％以上であることが好ましく、７０体積％以上であることがより好ましく、９０体積％以上であることが更に好ましく、１００体積％であることが特に好ましい。

[0066] ＜その他の成分＞

バインダー組成物が任意に含有し得るその他の成分としては、特に限定されないが、上述した重合体Ａおよび重合体Ｂ以外の結着材、分散剤、レベリング剤、消泡剤、導電材および補強材などが挙げられる。これらのその他の成分は、電池反応に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。また、これらの成分は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0067] ＜バインダー組成物の調製方法＞

本発明のバインダー組成物を調製する方法は、特に限定されない。例えば、上述のようにして得られる結着材としての重合体の水分散液に対して、必要に応じて、溶媒置換を行い、更にその他の成分の添加などを行なうことで、バインダー組成物を調製することができる。

[0068] （全固体二次電池用スラリー組成物）

本発明の全固体二次電池用スラリー組成物は、機能性粒子と、上述した本発明の全固体二次電池用バインダー組成物を含む。換言すると、本発明のスラリー組成物は、機能性粒子と、上述した所定の重合体と、溶媒とを含み、任意にその他の成分を含む。そして、本発明のスラリー組成物は、本発明のバインダー組成物を含んでいるので、分散性に優れ、また当該スラリー組成物を用いれば接着性に優れる機能層を形成することができる。

[0069] ＜機能性粒子＞

スラリー組成物に含まれる機能性粒子は、当該スラリー組成物の用途（当該スラリー組成物を用いて調製する機能層の種類）等に応じて適宜選択することができる。

ここで機能性粒子としては、電極活物質粒子、固体電解質粒子、導電材粒子が好ましく挙げられる。

[0070] ＜＜電極活物質粒子＞＞

電極活物質粒子は、全固体二次電池の電極において電子の受け渡しをする粒子である。電極活物質粒子としては、正極活物質粒子と、負極活物質粒子とが挙げられる。

[0071] ここで、全固体二次電池用の正極活物質粒子としては、特に限定されることなく、無機化合物からなる正極活物質粒子と、有機化合物からなる正極活物質粒子とが挙げられる。

[0072] 無機化合物からなる正極活物質粒子としては、例えば、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物（リチウム含有複合金属酸化物）、遷移金属硫化物などからなる粒子が挙げられる。上記の遷移金属としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ等が使用される。正極活物質粒子に使用される無機化合物の具体例としては、$LiCoO_2$（コバルト酸リチウム）、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$、$LiFeVO_4$等のリチウム含有複合金属酸化物；$TiS_2$、$TiS_3$、非晶質$MoS_2$等の遷移金属硫化物；$Cu_2V_2O_3$、非晶質$V_2O-P_2O_5$、$MoO_3$、$V_2O_5$、$V_6O_{13}$等の遷移金属酸化物；などが挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0073] 有機化合物からなる正極活物質粒子としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、Ｎ－フルオロピリジニウム塩などからなる粒子が挙げられる。

[0074] 上述した正極活物質粒子は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。

また、上述した正極活物質粒子の粒子径は、特に限定されることなく、従

来使用されている正極活物質粒子と同様とすることができる。

[0075] また、全固体二次電池用の負極活物質粒子としては、グラファイトやコークス等の炭素の同素体からなる粒子が挙げられる。なお、炭素の同素体からなる負極活物質粒子は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することもできる。また、負極活物質粒子としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物または硫酸塩；金属リチウム；Ｌｉ－Ａｌ、Ｌｉ－Ｂｉ－Ｃｄ、Ｌｉ－Ｓｎ－Ｃｄ等のリチウム合金；リチウム遷移金属窒化物；シリコーン；などからなる粒子も使用できる。

上述した負極活物質粒子は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。

また、上述した負極活物質粒子の粒子径は、特に限定されることなく、従来使用されている負極活物質粒子と同様とすることができる。

[0076] ＜＜固体電解質粒子＞＞

固体電解質粒子は、全固体二次電池の電極および固体電解質層において、イオンを伝導させる粒子である。そして、全固体二次電池に用いられる固体電解質粒子としては、イオン伝導性を有する固体からなる粒子であれば特に限定されないが、無機固体電解質からなる粒子（無機固体電解質粒子）を好ましく用いることができる。

無機固体電解質としては、特に限定されることなく、結晶性の無機リチウムイオン伝導体、非晶性の無機リチウムイオン伝導体またはそれらの混合物を用いることができる。

[0077] 結晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、$Li_3N$、ＬＩＳＩＣＯＮ（$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$）、ペロブスカイト型（例：$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$）、ガーネット型（例：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$）、ＬＩＰＯＮ（$Li_{3+y}PO_{4-x}N_x$）、Ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ（$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$）、アルジロダイト型（例：$Li_{5.6}PS_{4.4}Cl_{1.8}$）などが挙げられる。

上述した結晶性の無機リチウムイオン伝導体は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。

非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、例えば、硫黄原子を含有し、かつ、イオン伝導性を有する物質が挙げられ、より具体的には、ガラスＬｉ－Ｓｉ－Ｓ－Ｏ、Ｌｉ－Ｐ－Ｓ、および、$Li_2S$と周期表第１３族～第１５族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるもの、などが挙げられる。

ここで、上記第１３族～第１５族の元素としては、例えばＡｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等を挙げることができる。また、第１３族～第１５族の元素の硫化物としては、具体的には、$Al_2S_3$、$SiS_2$、$GeS_2$、$P_2S_3$、$P_2S_5$、$As_2S_3$、$Sb_2S_3$等を挙げることができる。更に、原料組成物を用いて非晶性の無機リチウムイオン伝導体を合成する方法としては、例えば、メカニカルミリング法や溶融急冷法などの非晶質化法を挙げることができる。そして、$Li_2S$と周期表第１３族～第１５族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなる非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、$Li_2S$－$P_2S_5$、$Li_2S$－$SiS_2$、$Li_2S$－$GeS_2$または$Li_2S$－$Al_2S_3$が好ましく、$Li_2S$－$P_2S_5$がより好ましい。

上述した非晶性の無機リチウムイオン伝導体は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。

上述した中でも、無機固体電解質としては、イオン伝導性に優れる機能層を形成する観点から、ＬｉおよびＰを含む非晶性の硫化物、アルジロダイト型結晶性の硫化物、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$が好ましい。ＬｉおよびＰを含む非晶性の硫化物、アルジロダイト型結晶性の硫化物ならびに$Li_7La_3Zr_2O_{12}$は、リチウムイオン伝導性が高いため、無機固体電解質として用いることで全固体二次電池の内部抵抗を低下させることができると共に、出力特性を向上させることができる。

[0078] なお、ＬｉおよびＰを含む非晶性の硫化物は、全固体二次電池の内部抵抗低下および出力特性向上という観点から、$Li_2S$と$P_2S_5$とからなる硫化物ガラスであることがより好ましく、$Li_2S$：$P_2S_5$のモル比が６５：３５～８５：１５である$Li_2S$と$P_2S_5$との混合原料から製造された硫化物ガラスである

ことが特に好ましい。また、ＬｉおよびＰを含む非晶性の硫化物は、$Li_2S$：$P_2S_5$のモル比が６５：３５～８５：１５の$Li_2S$と$P_2S_5$との混合原料をメカノケミカル法によって反応させて得られる硫化物ガラスセラミックスであることが好ましい。なお、リチウムイオン伝導度を高い状態で維持する観点からは、混合原料は、$Li_2S$：$P_2S_5$のモル比が６８：３２～８０：２０であることが好ましい。

[0079] なお、無機固体電解質は、イオン伝導性を低下させない程度において、上記$Li_2S$、$P_2S_5$の他に出発原料として$Al_2S_3$、$B_2S_3$および$SiS_2$からなる群より選ばれる少なくとも１種の硫化物を含んでいてもよい。かかる硫化物を加えると、無機固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

同様に、無機固体電解質は、$Li_2S$および$P_2S_5$に加え、$Li_3PO_4$、$Li_4SiO_4$、$Li_4GeO_4$、$Li_3BO_3$および$Li_3AlO_3$からなる群より選ばれる少なくとも１種のオルトオキソ酸リチウムを含んでいてもよい。かかるオルトオキソ酸リチウムを含ませると、無機固体電解質中のガラス成分を安定化させることができる。

[0080] 上述した固体電解質粒子は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。

また、上述した固体電解質粒子は、個数平均粒子径が、０．１μｍ以上であることが好ましく、０．３μｍ以上であることがより好ましく、０．５μｍ以上であることが更に好ましく、１０μｍ以下であることが好ましく、７．５μｍ以下であることがより好ましく、５．０μｍ以下であることが更に好ましい。固体電解質粒子の個数平均粒子径が０．１μｍ以上であれば、スラリー組成物の分散性を更に向上させることができ、１０μｍ以下であれば、全固体二次電池のＩＶ抵抗を低減してセル特性を十分に高めることができる。

なお、本発明において、機能性粒子（電極活物質粒子、固体電解質粒子など）の「個数平均粒子径」は、１００個の機能性粒子について、それぞれ電

子顕微鏡にて観察し、ＪＩＳ　Ｚ８８２７－１：２００８に従って粒子径を測定し、平均値を算出することにより求めることができる。

[0081] ＜＜導電材粒子＞＞

導電材粒子は、スラリー組成物を用いて形成した電極合材層中で電極活物質粒子同士の電気的接触を確保するためのものである。ここで、導電材粒子は、特に限定されることなく、既知の導電性物質からなる粒子を用いることができる。なお、導電材粒子の形状は特に限定されず、略球状、繊維状、板状など任意の形状をとることができる。

[0082] そして、導電材粒子としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラックなど）、単層または多層カーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブにはカップスタック型が含まれる）、カーボンナノホーン、気相成長炭素繊維、ポリマー繊維を焼成後に破砕して得られるミルドカーボン繊維、単層または多層のグラフェン、ポリマー繊維からなる不織布を焼成して得られるカーボン不織布シートなどの導電性炭素材料、並びに各種金属のファイバーまたは箔などを用いることができる。

上述した導電材粒子は、単独で、或いは、２種以上を混合して用いることができる。そして、これらの中でも、全固体二次電池のセル特性を高める観点から、アセチレンブラックが好ましい。

なお、上述した導電材粒子のサイズ（粒子径、繊維径、繊維長など）は、特に限定されることなく、従来使用されている導電材粒子と同様とすることができる。

[0083] ＜バインダー組成物＞

スラリー組成物の調製に用いられるバインダー組成物としては、重合体Ａと溶媒を含み、任意に重合体Ｂおよびその他の成分を含有する上述した本発明の全固体二次電池用バインダー組成物を用いる。

[0084] なお、機能性粒子とバインダー組成物の配合量比は特に限定されず、スラリー組成物の用途および機能性粒子の種類により適宜調整し得る。

例えば、スラリー組成物に含まれる重合体Ａの量は、機能性粒子としての固体電解質粒子１００質量部当たり、０．１質量部以上であることが好ましく、０．２質量部以上であることがより好ましく、０．３質量部以上であることが更に好ましく、１０質量部以下であることが好ましく、８質量部以下であることがより好ましく、５質量部以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の重合体Ａの含有量が、固体電解質粒子１００質量部当たり０．１質量部以上であれば、重合体Ａが結着材としての機能を十分に発揮しつつ、スラリー組成物の分散性を更に向上させることができる。加えて、機能層（固体電解質層、電極合材層）のイオン伝導性を向上させて全固体二次電池のセル特性を高めることができる。一方、スラリー組成物中の重合体Ａの含有量が、固体電解質粒子１００質量部当たり１０質量部以下であれば、機能層（固体電解質層、電極合材層）のイオン伝導性を十分に確保することができ、全固体二次電池のセル特性が過度に損なわれることもない。

また、例えば、スラリー組成物に含まれる重合体Ａの量は、機能性粒子としての電極活物質粒子１００質量部当たり、０．１質量部以上であることが好ましく、０．２質量部以上であることがより好ましく、０．３質量部以上であることが更に好ましく、１０質量部以下であることが好ましく、８質量部以下であることがより好ましく、５質量部以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の重合体Ａの含有量が、電極活物質粒子１００質量部当たり０．１質量部以上であれば、重合体Ａが結着材としての機能を十分に発揮しつつ、電極活物質粒子を良好に分散させることができる。そのため、スラリー組成物の分散性を更に向上させると共に、電極活物質粒子が均一に遍在した機能層（電極合材層）を得ることができ、全固体二次電池のセル特性を高めることができる。一方、スラリー組成物中の重合体Ａの含有量が、電極活物質粒子１００質量部当たり１０質量部以下であれば、機能層（電極合材層）の抵抗が過度に上昇することもなく、全固体二次電池のセル特性を十分に確保することができる。

[0085] ＜スラリー組成物の調製＞

本発明のスラリー組成物を調製する方法は、特に限定されない。例えば、機能性粒子と、本発明のバインダー組成物とを、既知の混合方法で混合することで、スラリー組成物を調製することができる。

なお、本発明のスラリー組成物が電極合材層用スラリー組成物である場合、例えば、機能性粒子としての電極活物質粒子および導電材粒子を、本発明のバインダー組成物と混合して調製してもよいし、機能性粒子としての導電材粒子と本発明のバインダー組成物を混合してスラリー組成物（導電材粒子と、バインダー組成物とを含む導電材ペースト）を調製した後、当該導電材ペーストと機能性粒子としての電極活物質粒子を混合して調製してもよい。

[0086]（全固体二次電池用機能層）

本発明の機能層は、機能性粒子と、結着材としての重合体を含有する層である。そして機能層としては、例えば、電気化学反応を介して電子の授受を行う電極合材層（正極合材層、負極合材層）、互いに対向する正極合材層と負極合材層との間に設けられる固体電解質層などが挙げられる。

そして、本発明の機能層は、上述した本発明のスラリー組成物を用いて形成されるものであり、例えば、上述したスラリー組成物を適切な基材の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、形成することができる。即ち、本発明の機能層は、上述したスラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、機能性粒子と、重合体Ａとを含み、任意にその他の成分を更に含有し得る。なお、機能層に含まれている各成分は、上記スラリー組成物中に含まれていたものであり、それらの成分の含有比率は、通常、上記スラリー組成物中における含有比率と等しい。

[0087] そして、本発明の機能層は、本発明のスラリー組成物を用いて形成しているので、接着性に優れる。

[0088]＜基材＞

ここで、スラリー組成物を塗布する基材に制限は無く、例えば、離型基材の表面にスラリー組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して機能層を形成し、機能層から離型基材を剥がすようにしてもよい。このように、離型基材

から剥がされた機能層を、自立膜として全固体二次電池の電池部材（例えば、電極や固体電解質層など）の形成に用いることもできる。

しかし、機能層を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点からは、基材として、集電体または電極を用いることが好ましい。具体的には、電極合材層の調製の際には、スラリー組成物を、基材としての集電体上に塗布することが好ましい。また、固体電解質層を調製する際には、スラリー組成物を電極（正極または負極）上に塗布することが好ましい。

[0089] ＜＜集電体＞＞

集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。また、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0090] ＜＜電極＞＞

電極（正極および負極）としては、特に限定されないが、上述した集電体上に、電極活物質粒子、固体電解質粒子および結着材を含む電極合材層が形成された電極が挙げられる。

電極中の電極合材層に含まれる電極活物質粒子、固体電解質粒子および結着材としては、特に限定されず、既知のものを用いることができる。なお、電極中の電極合材層は、本発明の機能層に該当するものであってもよい。

[0091] ＜機能層の形成方法＞

上述した集電体、電極などの基材上に機能層を形成する方法としては、以下の方法が挙げられる。

１）本発明のスラリー組成物を基材の表面（電極の場合は電極合材層側の表面、以下同じ）に塗布し、次いで乾燥する方法；

２）本発明のスラリー組成物に基材を浸漬後、これを乾燥する方法；および

３）本発明のスラリー組成物を離型基材上に塗布し、乾燥して機能層を製造し、得られた機能層を電極等の表面に転写する方法。

これらの中でも、上記１）の方法が、機能層の層厚制御をしやすいことから特に好ましい。上記１）の方法は、詳細には、スラリー組成物を基材上に塗布する工程（塗布工程）と、基材上に塗布されたスラリー組成物を乾燥させて機能層を形成する工程（機能層形成工程）を含む。

[0092] ＜＜塗布工程＞＞

そして、塗布工程において、スラリー組成物を基材上に塗布する方法としては、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

[0093] ＜＜機能層形成工程＞＞

また、機能層形成工程において、基材上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。乾燥法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

なお、機能層が電極合材層である場合、乾燥後に、ロールプレス等を用いてプレス処理を行うことが好ましい。プレス処理を行うことで、得られる電極合材層をより一層高密度化することができる。

[0094] （全固体二次電池）

本発明の全固体二次電池は、上述した本発明の機能層を備える。ここで、本発明の全固体二次電池は、通常、正極、固体電解質層および負極を有しており、正極の正極合材層、負極の負極合材層および固体電解質層の少なくとも一つが本発明の機能層である。

そして、本発明の全固体二次電池は、本発明の機能層を備えているので、セル特性に優れる。

[0095] ここで、本発明の全固体二次電池に使用し得る、本発明の機能層に該当しない電極合材層を備える全固体二次電池用電極としては、本発明の機能層に

該当しない電極合材層を有するものであれば特に限定されることなく、任意の全固体二次電池用電極を用いることができる。

[0096] また、本発明の全固体二次電池に使用し得る、本発明の機能層に該当しない固体電解質層としては、特に限定されることなく、例えば、特開２０１２－２４３４７６号公報、特開２０１３－１４３２９９号公報および特開２０１６－１４３６１４号公報などに記載されている固体電解質層などの任意の固体電解質層を用いることができる。

[0097] ＜全固体二次電池の製造方法＞

そして、本発明の全固体二次電池は、正極と負極とを、正極の正極合材層と負極の負極合材層とが固体電解質層を介して対向するように積層し、任意に加圧して積層体を得た後、電池形状に応じて、そのままの状態で、または、巻く、折るなどして電池容器に入れ、封口することにより製造することができる。なお、必要に応じて、エキスパンドメタルや、ヒューズ、ＰＴＣ素子などの過電流防止素子、リード板などを電池容器に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

## 実施例

[0098] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「％」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される単量体単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。そして、実施例および比較例において、重合体（重合体Ａおよび重合体Ｂ）の組成および溶媒への不溶分量、重合体Ａの分子量（重量平均分子量、分子量分布）、スラリー組成物の分散性、機能層の接着性、ならびに全固体二次電池のＩＶ抵抗およびサイクル特性は、以下の方法で測定または評価した。

[0099] ＜重合体の組成＞

重合体を含むバインダー組成物１００ｇを、メタノール１Ｌで凝固させた後、温度６０℃で１２時間真空乾燥した。得られた乾燥重合体を$^{1}$Ｈ－ＮＭＲで分析した。得られた分析値に基づいて、重合体に含まれる各単量体単位および構造単位の含有割合（質量％、モル％）を算出した。また得られたニトリル基含有単量体単位の含有割合（モル％）と水酸基含有単量体単位の含有割合（モル％）から、水酸基／ニトリル基モル比を算出した。

＜重合体Ａの分子量＞

重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）を、濃度１０ｍＭのＬｉＢｒ－ＤＭＦ溶液を使用し、下記の測定条件でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）より測定し、あわせて分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。

・分離カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＤ－８０６Ｍ（昭和電工株式会社製）

・検出器：示差屈折計検出器　ＲＩＤ－１０Ａ（株式会社島津製作所製）

・溶離液の流速：０．３ｍＬ／分

・カラム温度：４０℃

・標準ポリマー：ＴＳＫ　標準ポリスチレン（東ソー株式会社製）

＜重合体の溶媒への不溶分量＞

重合体の水分散液を、５０％湿度、２３℃～２５℃の環境下で乾燥させて、厚み３±０．３ｍｍのフィルムを作製した。次いで、作製したフィルムを５ｍｍ角に裁断してフィルム片を用意した。これらのフィルム片約１ｇを精秤し、精秤されたフィルム片の重量をＷ０とした。そして、精秤したフィルム片を、バインダー組成物の溶媒（温度２５℃）１００ｇに２４時間浸漬した。２４時間浸漬後、溶媒からフィルム片を引き揚げ、引き揚げたフィルム片を１０５℃で３時間真空乾燥して、その重量（不溶分の重量）Ｗ１を精秤した。そして、下記式に従って、溶媒への不溶分量（％）を算出した。

溶媒への不溶分量（％）＝Ｗ１／Ｗ０×１００

＜スラリー組成物の分散性＞

全固体二次電池用スラリー組成物（電極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物）の粘度を、ブルックフィールドＢ型粘度計（６０ｒｐｍ、２５℃）で測定し、下記の基準で評価した。同種のスラリー組成物において同じ固形分濃度で粘度が小さいほど、スラリー組成物に含まれる機能性粒子などの固形分が良好に分散していることを示す。

Ａ：粘度が３０００ｍＰａ・ｓ未満

Ｂ：粘度が３０００ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓ未満

Ｃ：粘度が５０００ｍＰａ・ｓ以上８０００ｍＰａ・ｓ未満

Ｄ：粘度が８０００ｍＰａ・ｓ以上または分散しない（流動性なし）

＜機能層の接着性＞

＜＜正極合材層＞＞

正極を幅１．０ｃｍ×長さ１０ｃｍの矩形に切り出し、試験片とした。この試験片の正極合材層側表面にセロハンテープ（ＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるもの）を貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを５０ｍｍ／分の速度で１８０°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を計３回行い、その平均値を求めてこれをピール強度（Ｎ／ｍ）とし、下記の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、正極合材層が接着性に優れ、集電体と強固に密着していることを示す。

Ａ＋：ピール強度が４．５Ｎ／ｍ以上

Ａ：ピール強度が４Ｎ／ｍ以上４．５Ｎ／ｍ未満

Ｂ：ピール強度が３Ｎ／ｍ以上４Ｎ／ｍ未満

Ｃ：ピール強度が２Ｎ／ｍ以上３Ｎ／ｍ未満

Ｄ：ピール強度が２Ｎ／ｍ未満

＜＜負極合材層＞＞

負極を幅１．０ｃｍ×長さ１０ｃｍの矩形に切り出し、試験片とした。この試験片の負極合材層側表面にセロハンテープ（ＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるもの）を貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを５０ｍｍ／分の速度で１８０°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を計

３回行い、その平均値を求めてこれをピール強度（Ｎ／ｍ）とし、下記の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、負極合材層が接着性に優れ、集電体と強固に密着していることを示す。

Ａ＋：ピール強度が５Ｎ／ｍ以上

Ａ：ピール強度が４Ｎ／ｍ以上５Ｎ／ｍ未満

Ｂ：ピール強度が３Ｎ／ｍ以上４Ｎ／ｍ未満

Ｃ：ピール強度が２Ｎ／ｍ以上３Ｎ／ｍ未満

Ｄ：ピール強度が２Ｎ／ｍ未満

＜全固体二次電池のＩＶ抵抗＞

全固体二次電池を２５℃雰囲気下、１Ｃ（Ｃは、定格容量（ｍＡ）／１ｈ（時間）で表される数値）でＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ、充電）５０％まで充電した後、ＳＯＣの５０％を中心として０．１Ｃ、０．２Ｃ、０．５Ｃ、１Ｃ、２Ｃで３０秒間充電と３０秒間放電とをそれぞれ行い、放電側における１０秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、その傾きをＩＶ抵抗（Ω）（充電時ＩＶ抵抗および放電時ＩＶ抵抗）として求めた。得られたＩＶ抵抗の値（Ω）について、下記の基準で評価した。ＩＶ抵抗の値が小さいほど、内部抵抗が少ないことを示す。

Ａ＋：ＩＶ抵抗が７０Ω未満

Ａ：ＩＶ抵抗が７０Ω以上８０Ω未満

Ｂ：ＩＶ抵抗が８０Ω以上９０Ω未満

Ｃ：ＩＶ抵抗が９０Ω以上１００Ω未満

Ｄ：ＩＶ抵抗が１００Ω以上

＜全固体二次電池のサイクル特性＞

全固体二次電池を、２５℃で０．２Ｃで３Ｖから４．２Ｖまで充電し、次いで０．２Ｃで４．２Ｖから３Ｖまで放電する充放電を、５０サイクル繰り返し行った。１サイクル目の０．２Ｃ放電容量に対する５０サイクル目の０．２Ｃ放電容量の割合を百分率で算出した値を容量維持率とし、下記の基準で評価した。容量維持率の値が大きいほど、放電容量減が少なく、全固体二

次電池がサイクル特性に優れることを示す。

Ａ＋：容量維持率が９０％以上

Ａ：容量維持率が８０％以上９０％未満

Ｂ：容量維持率が７０％以上８０％未満

Ｃ：容量維持率が６０％以上７０％未満

Ｄ：容量維持率が６０％未満

[0100]（実施例１）

＜バインダー組成物の調製＞

撹拌機を備えたセプタム付き１Ｌフラスコ（反応容器）に、イオン交換水９０部と乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム０．５部を加えた。気相部を窒素ガスで置換し、６０℃に昇温した後、重合開始剤として過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）０．３部をイオン交換水２０．０部に溶解させ加えた。

一方、別の容器（エマルジョン容器）で、イオン交換水３０部、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム０．５部、そして単量体としてのｎ－ブチルアクリレート６８部、エチルアクリレート２５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２部、およびアクリロニトリル５部を混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を３時間かけて上記セプタム付き１Ｌフラスコに連続的に添加して重合を行った。添加中は、６０℃で反応を行った。添加終了後、さらに８０℃で２時間撹拌して反応を終了した。得られた重合体Ａの水分散液を用いて、重合体Ａのキシレン（溶媒）への不溶分量を測定し、当該重合体Ａがキシレンに対して易溶性または難溶性の何れに該当するかを特定した。また、重合体Ａの分子量（重量平均分子量、分子量分布）を測定した。結果を表１に示す。

続いて、得られた重合体Ａの水分散液に、溶媒としてのキシレンを適量添加して混合物を得た。その後、８０℃にて減圧蒸留を実施して混合物から水および過剰なキシレンを除去し、バインダー溶液（固形分濃度：１０％）を得た。得られたバインダー組成物を用いて、重合体Ａの組成を測定した。結果を表１に示す。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質粒子としてのコバルト酸リチウム（個数平均粒子径：１１．５μｍ）７０部と、固体電解質粒子としてのＬｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とからなる硫化物ガラス（Ｌｉ$_2$Ｓ／Ｐ$_2$Ｓ$_5$＝７０ｍｏｌ％／３０ｍｏｌ％、個数平均粒子径：０．９μｍ）２５．５部と、導電材粒子としてのアセチレンブラック２．５部と、上述のようにして得られたバインダー組成物２部（固形分相当量）とを混合し、さらに溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度８０％に調整した後にプラネタリーミキサーで６０分間混合した。その後、さらにキシレンを加えて固形分濃度６５％に調整した後に１０分間混合して正極合材層用スラリー組成物を調製した。この正極合材層用スラリー組成物の分散性を評価した。結果を表１に示す。

＜負極合材層用スラリー組成物の調製＞

負極活物質粒子としてのグラファイト（個数平均粒子径：２０μｍ）６０部と、固体電解質粒子としてのＬｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とからなる硫化物ガラス（Ｌｉ$_2$Ｓ／Ｐ$_2$Ｓ$_5$＝７０ｍｏｌ％／３０ｍｏｌ％、個数平均粒子径：０．９μｍ）３６．５部と、導電材粒子としてのアセチレンブラック１．５部と、上述のようにして得られたバインダー組成物２．５部（固形分相当量）とを混合し、さらに溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度６５％に調整した後にプラネタリーミキサーで６０分間混合した。その後、さらにキシレンを加えて固形分濃度６０％に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して負極合材層用スラリー組成物を調製した。この負極合材層用スラリー組成物の分散性を評価した。結果を表１に示す。

＜固体電解質層用スラリー組成物の調製＞

アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（水分濃度０．６質量ｐｐｍ、酸素濃度１．８質量ｐｐｍ）で、固体電解質粒子としてのＬｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とからなる硫化物ガラス（Ｌｉ$_2$Ｓ／Ｐ$_2$Ｓ$_5$＝７０ｍｏｌ％／３０ｍｏｌ％、個数平均粒子径：０．９μｍ）１００部と、上述のようにして得られたバインダー組成物２部（固形分相当量）とを混合し、さらに、溶媒としてのキシレ

ンを加えて、固形分濃度６５％に調整した後にプラネタリーミキサーで６０分間混合した。その後、さらにキシレンを加えて固形分濃度５５％に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して、固体電解質層用スラリー組成物を調製した。この固体電解質層用スラリー組成物の分散性を評価した。結果を表１に示す。

＜正極の作製＞

集電体（アルミ箔、厚さ：２０μｍ）表面に上記正極合材層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（温度１２０℃、６０分間）させて厚さが７５μｍの正極合材層を形成し、正極を得た。この正極を用いて、正極合材層の接着性を評価した。結果を表１に示す。

＜負極の作製＞

集電体（銅箔、厚さ：１５μｍ）表面に上記負極合材層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（温度１２０℃、６０分間）させて厚さが９０μｍの負極合材層を形成し、負極を得た。この負極を用いて、負極合材層の接着性を評価した。結果を表１に示す。

＜全固体二次電池の製造＞

次いで、イミドフィルム（厚さ：２５μｍ）に、上記固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（温度１２０℃、６０分間）させて厚さが１５０μｍの固体電解質層を形成した。イミドフィルム上の固体電解質層と正極を、固体電解質層と正極合材層とが接するように貼り合わせ、４００ＭＰａの圧力（プレス圧）が加わるようにプレス処理を行い、固体電解質層をイミドフィルムから正極合材層上に転写することで、固体電解質層付き正極を得た。

上記固体電解質層付き正極と負極とを、固体電解質層付き正極の固体電解質層と負極の負極合材層とが接するように貼り合わせ、固体電解質層付き正極の固体電解質層に４００ＭＰａの圧力（プレス圧）が加わるようにしてプレス処理を行い、全固体二次電池を得た。プレス後の全固体二次電池の固体電解質層の厚さは、１２０μｍであった。この全固体二次電池について、Ｉ

Ｖ抵抗およびサイクル特性を評価した。結果を表１に示す。

[0101]（実施例２）

バインダー組成物の調製に際し、単量体として、アクリロニトリル１２部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２部、ｎ－ブチルアクリレート６２部、エチルアクリレート１４部、スチレン１０部を用いた以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表１に示す。

[0102]（実施例３）

バインダー組成物の調製に際し、アクリロニトリル（ＡＮ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）の量をそれぞれ以下のように変更した以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表１に示す。

ＡＮ５部、ＨＥＭＡ１．５部、ＢＡ８８部、ＥＡ５．５部

[0103]（実施例４）

以下のようにして調製したバインダー組成物を使用した以外は、実施例１と同様にして、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表１に示す。

＜バインダー組成物の調製＞

実施例１と同様にして、実施例１の重合体Ａを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ａ１）を調製した。さらに、単量体として、アクリロニトリル１０部、ｎ－ブチルアクリレート６５部、エチルアクリレート２３部、メタクリル酸１部、アリルメタクリレート１部を用いた以外は、実施例１におけるバインダー組成物Ａ１と同様にして、重合体Ｂを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ｂ１）を調製した。そして、上記のバインダー組成物Ａ

１とバインダー組成物Ｂ１を５０：５０（質量比）の割合で混合した。

[0104]（実施例５）

以下のようにして調製したバインダー組成物を使用した以外は、実施例１と同様にして、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表１に示す。

＜バインダー組成物の調製＞

実施例１と同様にして、実施例１の重合体Ａを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ａ１）を調製した。さらに、単量体として、アクリロニトリル１０部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート０．５部、ｎ－ブチルアクリレート６８部、エチルアクリレート２０．７部、アリルメタクリレート０．８部を用いた以外は、実施例１におけるバインダー組成物Ａ１と同様にして、別の重合体Ａを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ａ２）を調製した。そして、上記のバインダー組成物Ａ１とバインダー組成物Ａ２を５０：５０（質量比）の割合で混合した。

[0105]（実施例６～１０）

バインダー組成物の調製に際し、水酸基含有単量体として、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２部に代えて、４－ヒドロキシブチルアクリレート２部（実施例６）、２－ヒドロキシエチルアクリレート２部（実施例７）、アクリル酸３－ヒドロキシ－１－アダマンチル２．５部（実施例８）、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート２．５部（実施例９）、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート２部（実施例１０）をそれぞれ用いた以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表１（実施例６～９）および表２（実施例１０）に示す。

[0106]（実施例１１～１４）

バインダー組成物の調製に際し、アクリロニトリル（ＡＮ）、２－ヒドロ

キシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）の量をそれぞれ以下のように変更した以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

実施例１１：ＡＮ３．５部、ＨＥＭＡ１．８部、ＢＡ６９．５部、ＥＡ２５．２部

実施例１２：ＡＮ２２部、ＨＥＭＡ２部、ＢＡ５７部、ＥＡ１９部

実施例１３：ＡＮ５部、ＨＥＭＡ３部、ＢＡ６８部、ＥＡ２４部

実施例１４：ＡＮ５部、ＨＥＭＡ０．２部、ＢＡ６８部、ＥＡ２６．８部

[0107]（実施例１５）

バインダー組成物の調製に際し、単量体として、アクリロニトリル５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２部、２－エチルヘキシルアクリレート９３部を用いた以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

[0108]（実施例１６）

以下のようにして調製したバインダー組成物を用いた以外は、実施例１と同様にして、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

＜バインダー組成物の調製＞

反応器に、乳化剤としてオレイン酸カリウム２部、安定剤としてリン酸カリウム０．１部、水１５０部を仕込み、さらに単量体として、アクリロニトリル２５部、１，３－ブタジエン４３部、ｎ－ブチルアクリレート３０部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２部、および分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．３１部を加えて、活性剤として硫酸第一鉄０．０

１５部および重合開始剤としてパラメンタンハイドロパーオキサイド０．０５部の存在下に、１０℃で乳化重合を開始した。重合転化率が８５％になった時点で、単量体１００部あたり０．２部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。

重合停止に続いて、加温し、減圧下、７０℃で、水蒸気蒸留により、未反応単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを２部添加し、共重合体ラテックスを得た。

得られた共重合体ラテックス４００ｍＬ（全固形分：４８ｇ）を、撹拌機付きの１リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを１０分間流して共重合体溶液中の溶存酸素を除去した。その後、水素化反応触媒として、酢酸パラジウム５０ｍｇを、Ｐｄに対して４倍モルの硝酸を添加した水１８０ｍＬに溶解して、添加した。系内を水素ガスで２回置換した後、３ＭＰａまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を５０℃に加温し、６時間水素化反応させた。

内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて、固形分濃度が４０％となるまで濃縮して、重合体Ａ（水素化ニトリルゴム）の水分散液を得た。得られた重合体Ａの水分散液を用いて、重合体Ａのキシレン（溶媒）への不溶分量を測定し、当該重合体Ａがキシレンに対して易溶性または難溶性の何れに該当するかを特定した。また、重合体Ａの分子量（重量平均分子量、分子量分布）を測定した。結果を表２に示す。

続いて、得られた重合体Ａの水分散液に、溶媒としてのキシレンを適量添加して混合物を得た。その後、８０℃にて減圧蒸留を実施して混合物から水および過剰なキシレンを除去し、バインダー組成物（固形分濃度：１０％）を得た。得られたバインダー組成物を用いて、重合体Ａの組成を測定した。結果を表２に示す。

[0109] （実施例１７～２０）

バインダー組成物および各種スラリー組成物の調製に際し、溶媒として、キシレンに代えて、酪酸ブチル（実施例１７）、アニソール（実施例１８）

、イソ酪酸イソブチル（実施例１９）、ジイソブチルケトン（実施例２０）をそれぞれ用いた以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

[0110]（実施例２１）

以下のようにして調製したバインダー組成物および各種スラリー組成物を使用した以外は、実施例１と同様にして、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

＜バインダー組成物の調製＞

溶媒としてキシレンに代えて酪酸ブチルを用いた以外は、実施例９と同様にして、重合体Ａを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ａ３）を調製した。さらに、溶媒としてキシレンに代えて酪酸ブチルを用いた以外は、実施例４と同様にして、重合体Ｂを含むバインダー組成物（バインダー組成物Ｂ２）を調製した。そして、上記のバインダー組成物Ａ３とバインダー組成物Ｂ２を５０：５０（質量比）の割合で混合した。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

上記のようにして得られたバインダー組成物をすると共に、溶媒としてキシレンに代えて酪酸ブチルを用いた以外は、実施例１と同様にして、正極合材層用スラリー組成物を調製した。

＜負極合材層用スラリー組成物の調製＞

上記のようにして得られたバインダー組成物をすると共に、溶媒としてキシレンに代えて酪酸ブチルを用いた以外は、実施例１と同様にして、負極合材層用スラリー組成物を調製した。

＜固体電解質層用スラリー組成物の調製＞

上記のようにして得られたバインダー組成物をすると共に、溶媒としてキシレンに代えて酪酸ブチルを用いた以外は、実施例１と同様にして、固体電解質層用スラリー組成物を調製した。

[0111]（実施例２２）

バインダー組成物の調製に際し、単量体として、アクリロニトリル１７部、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート５部、１，３－ブタジエン４５部、ｎ－ブチルアクリレート３３部を用いた以外は、実施例１９と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表２に示す。

[0112]（比較例１～５）

バインダー組成物の調製に際し、アクリロニトリル（ＡＮ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）の量をそれぞれ以下のように変更した以外は、実施例１と同様にしてバインダー組成物、正極合材層用スラリー組成物、負極合材層用スラリー組成物、固体電解質層用スラリー組成物、正極、負極および全固体二次電池を準備し、各種評価を行った。結果を表３に示す。

比較例１：ＡＮ０部、ＨＥＭＡ２部、ＢＡ６８部、ＥＡ３０部

比較例２：ＡＮ３２部、ＨＥＭＡ２部、ＢＡ５６部、ＥＡ１０部

比較例３：ＡＮ２部、ＨＥＭＡ０部、ＢＡ６８部、ＥＡ３０部

比較例４：ＡＮ５部、ＨＥＭＡ４部、ＢＡ６５部、ＥＡ２６部

比較例５：ＡＮ５部、ＨＥＭＡ０．０７部、ＢＡ６８．９３部、ＥＡ２６部

[0113] なお、以下に示す表１～３中、

「水酸基／ニトリル基モル比」は、重合体Ａにおけるニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比を示し、

「ＡＮ」は、アクリロニトリル単位を示し、

「ＨＥＭＡ」は、２－ヒドロキシエチルメタクリレート単位を示し、

「４ＨＢＡ」は、４－ヒドロキシブチルアクリレート単位を示し、

「β－ＨＥＡ」は、２－ヒドロキシエチルアクリレート単位を示し、

「ＨＡｄＡ」は、アクリル酸３－ヒドロキシ－１－アダマンチル単位を示し

、

「ＣＨＤＭＭＡ」は、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート単位を示し、

「ＨＰＭＭＡ」は、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート単位を示し、

「ＢＡ」は、ｎ－ブチルアクリレート単位を示し、

「ＥＡ」は、エチルアクリレート単位を示し、

「２ＥＨＡ」は、２－エチルヘキシルアクリレート単位を示し、

「ＳＴ」は、スチレン単位を示し、

「ＭＡＡ」は、メタクリル酸単位を示し、

「ＡＭＡ」は、アリルメタクリレート単位を示し、

「Ｈ－ＢＤ」は、１，３－ブタジエン水素化物単位を示し、

「Ｍｗ」は、重量平均分子量を示し、

「Ｍｗ／Ｍｎ」は、分子量分布を示し、

「易」は、易溶性を示し、

「難」は、難溶性を示し、

「ＸＹ」は、キシレンを示し、

「ＨＢ」は、酪酸ブチルを示し、

「ＡＳ」は、アニソールを示し、

「ＩＢ」は、イソ酪酸イソブチルを示し、

「ＤＩＫ」は、ジイソブチルケトンを示し、

「正」は、正極を示し、

「負」は、負極を示し、

「固体」は、固体電解質層を示す。

また、表１～３中、「水酸基／ニトリル基モル比」は、各単量体の仕込み量および分子量から算出した値を四捨五入の上、有効数字２桁で表記した。

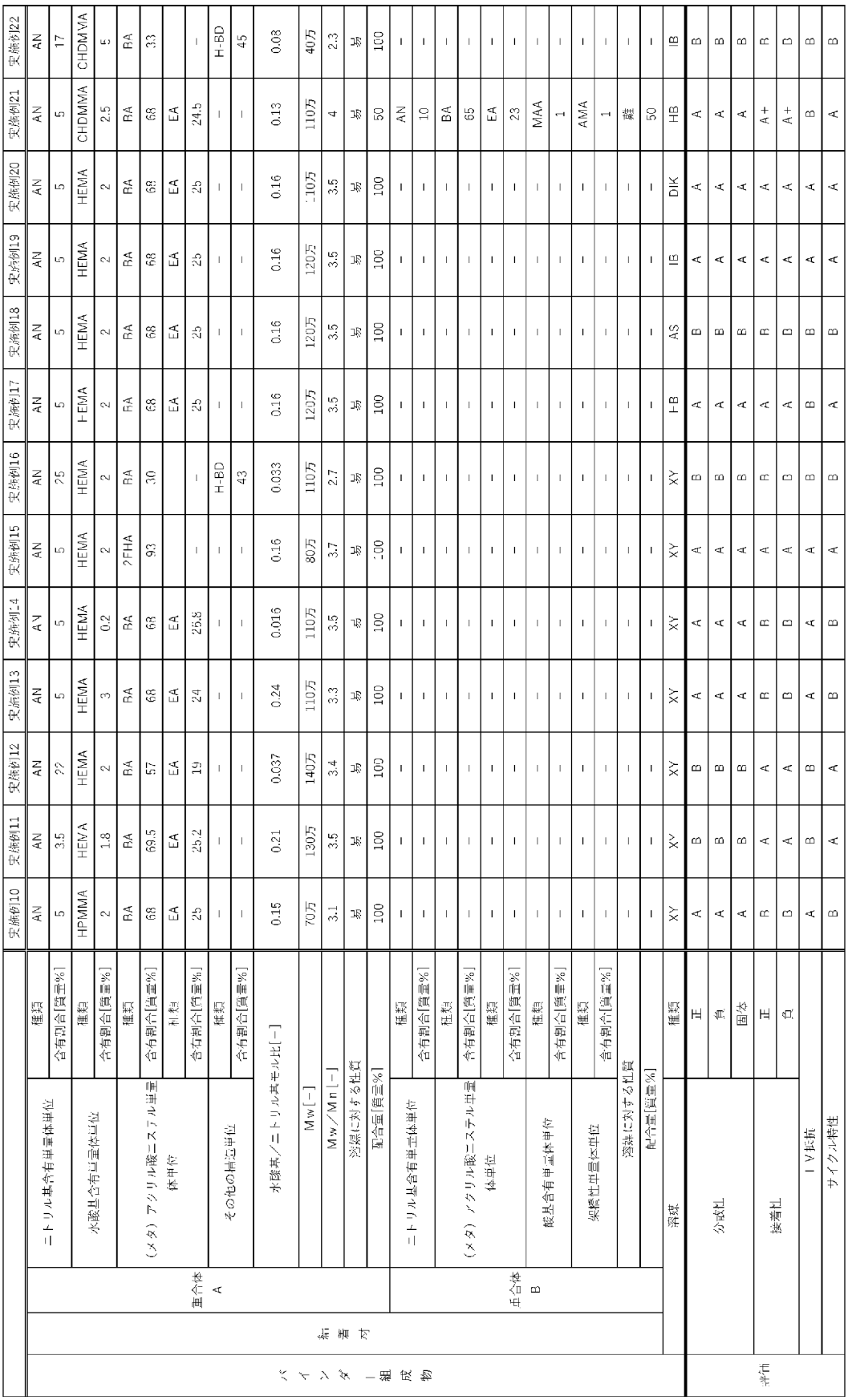
[0114]

[表1]

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダー組成物 | 結着材 | 重合体A | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN |
| | | | | 含有割合[質量%] | 5 | 12 | 5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | | 水酸基含有単量体単位 | 種類 | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | 4HBA | β-HEA | HAdA | CHDMMA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 2 | 2 | 1.5 | 2 | 2 | 0.5 | 2 | 2 | 2.5 | 2.5 |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 種類 | BA | BA | BA | BA | BA | BA | BA | BA | BA | BA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 68 | 62 | 88 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 |
| | | | | 種類 | EA | EA | EA | EA | EA | EA | EA | EA | EA | EA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 25 | 14 | 5.5 | 25 | 25 | 20.7 | 25 | 25 | 24.5 | 24.5 |
| | | | その他の構造単位 | 種類 | – | ST | – | – | – | AMA | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | 10 | – | – | – | 0.8 | – | – | – | – |
| | | | 水酸基/ニトリル基モル比[–] | | 0.16 | 0.068 | 0.12 | 0.16 | 0.16 | 0.020 | 0.15 | 0.18 | 0.12 | 0.13 |
| | | | Mw[–] | | 120万 | 120万 | 120万 | 120万 | 120万 | – | 100万 | 90万 | 80万 | 110万 |
| | | | Mw/Mn[–] | | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | – | 3.4 | 3.6 | 3.2 | 4 |
| | | | 溶媒に対する性質 | | 易 | 易 | 易 | 易 | 易 | 難 | 易 | 易 | 易 | 易 |
| | | | 配合量[質量%] | | 100 | 100 | 100 | 50 | 50 | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 重合体B | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | – | – | – | AN | – | | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | 10 | – | | – | – | – | – |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 種類 | – | – | – | BA | – | | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | 65 | – | | – | – | – | – |
| | | | | 種類 | – | – | – | EA | – | | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | 23 | – | | – | – | – | – |
| | | | 酸基含有単量体単位 | 種類 | – | – | – | MAA | – | | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | 1 | – | | – | – | – | – |
| | | | 架橋性単量体単位 | 種類 | – | – | – | AMA | – | | – | – | – | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | 1 | – | | – | – | – | – |
| | | | 溶媒に対する性質 | | – | – | – | 難 | – | | – | – | – | – |
| | | | 配合量[質量%] | | – | – | – | 50 | – | | – | – | – | – |
| | 溶媒 | | 種類 | | XY | XY | XY | XY | XY | | XY | XY | XY | XY |
| 評価 | 分散性 | | 正 | | A | A | A | A | A | | A | A | A | A |
| | | | 負 | | A | A | A | A | A | | A | A | A | A |
| | | | 固体 | | A | A | A | A | A | | A | A | A | A |
| | 接着性 | | 正 | | A | A | A | A+ | A+ | | B | A | B | A |
| | | | 負 | | A | A | A | A+ | A+ | | B | A | B | A |
| | IV抵抗 | | | | A | A | A | A+ | A+ | | A | A | A | A |
| | サイクル特性 | | | | A | A | A | A+ | A+ | | B | A | B | A |

[0115]

[表2]



| | | | | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダー組成物 | 結着材 | 重合体A | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN | AN |
| | | | | 含有割合[質量%] | 5 | 3.5 | 22 | 5 | 5 | 25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 17 |
| | | | 水酸基含有単量体単位 | 種類 | HPMMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | HEMA | CHDMMA | CHDMVA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 2 | 1.8 | 2 | 3 | 0.2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2.5 | 5 |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 種類 | BA | BA | BA | BA | BA | 2-EHA | BA | BA | BA | BA | BA | BA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 68 | 68.5 | 57 | 68 | 68 | 93 | 30 | 68 | 68 | 68 | 68 | 33 |
| | | | | 杜数 | EA | EA | EA | EA | EA | | | EA | EA | EA | EA | |
| | | | | 含有割合[質量%] | 25 | 25.2 | 19 | 24 | 25.8 | – | – | 25 | 25 | 25 | 24.5 | – |
| | | | その他の構造単位 | 種類 | – | – | – | – | – | – | H-BD | – | – | – | – | H-BD |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | 43 | – | – | – | – | 45 |
| | | | 水酸基/ニトリル基モル比[–] | | 0.15 | 0.21 | 0.037 | 0.24 | 0.0016 | 0.16 | 0.033 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.03 |
| | | 重合体B | Mw[–] | | 70万 | 130万 | 140万 | 110万 | 110万 | 80万 | 110万 | 120万 | 120万 | 110万 | 110万 | 40万 |
| | | | Mw/Mn[–] | | 3.1 | 3.5 | 3.4 | 3.3 | 3.5 | 3.7 | 2.7 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 2.3 |
| | | | 溶媒に対する粘度 | | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 | 高 |
| | | | 架橋性単量体単位の含有割合[質量%] | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 |
| | | | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | AN | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 10 | – |
| | | | | 粒数 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | BA | – |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 65 | – |
| | | | | 種類 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | EA | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 23 | – |
| | | | 酸基含有単量体単位 | 種類 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | MAA | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1 | – |
| | | | 架橋性単量体単位 | 種類 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | AMA | – |
| | | | | 含有割合[質量%] | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 1 | – |
| | | | 溶媒に対する粘度 | | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 難 | – |
| | | | 配合量[質量%] | | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 50 | – |
| | | 溶媒 | 種類 | | XY | XY | XY | XY | XY | XY | XY | I-B | AS | DIK | HB | IB |
| 評価 | 分散性 | | | 正 | A | B | B | A | A | A | B | A | B | A | A | B |
| | | | | 負 | A | B | B | A | A | A | B | A | B | A | A | B |
| | 接着性 | | | 固体 | A | B | B | A | A | A | B | A | B | A | A | B |
| | | | | 正 | B | A | A | B | B | A | B | A | B | A | A+ | B |
| | | | | 負 | B | A | A | B | B | A | B | A | B | A | A+ | B |
| | IV抵抗 | | | | A | B | B | A | A | A | B | B | B | A | B | B |
| | サイクル特性 | | | | B | A | A | B | B | A | B | A | B | A | A | B |

[0116] [表3]

| | | | | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダー組成物 | 結着材 | 重合体A | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | − | AN | AN | AN | AN |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | 32 | 2 | 5 | 5 |
| | | | 水酸基含有単量体単位 | 種類 | HEMA | HEMA | − | HEMA | HEMA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 2 | 2 | − | 4 | 0.07 |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 種類 | BA | BA | BA | BA | BA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 68 | 56 | 68 | 65 | 68.93 |
| | | | | 種類 | EA | EA | EA | EA | EA |
| | | | | 含有割合[質量%] | 30 | 10 | 30 | 26 | 26 |
| | | | その他の構造単位 | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | 水酸基／ニトリル基モル比[−] | | − | 0.025 | 0 | 0.33 | 0.0057 |
| | | | Mw[−] | | 100万 | 140万 | 110万 | 130万 | 110万 |
| | | | Mw／Mn[−] | | 3.5 | 3.4 | 3.6 | 3.5 | 3.5 |
| | | | 溶媒に対する性質 | | 易 | 易 | 易 | 易 | 易 |
| | | | 配合量[質量%] | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 重合体B | ニトリル基含有単量体単位 | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | 酸基含有単量体単位 | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | 架橋性単量体単位 | 種類 | − | − | − | − | − |
| | | | | 含有割合[質量%] | − | − | − | − | − |
| | | | 溶媒に対する性質 | | − | − | − | − | − |
| | | | 配合量[質量%] | | − | − | − | − | − |
| | 溶媒 | | | 種類 | XY | XY | XY | XY | XY |
| 評価 | 分散性 | | | 正 | D | D | C | D | C |
| | | | | 負 | D | D | C | D | C |
| | | | | 固体 | D | D | C | D | C |
| | 接着性 | | | 正 | D | D | D | D | D |
| | | | | 負 | D | D | D | D | D |
| | IV抵抗 | | | | D | D | C | D | C |
| | サイクル特性 | | | | D | D | D | D | D |

[0117] 表１および２より、ニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含む重合体Ａと溶媒を含有し、当該重合体Ａにおけるニトリル基含有単量体単位の含有割合および水酸基／ニトリル基モル比がそれぞれ所定の範囲内であるバインダー組成物を用いた実施例１～２２では、優れた分散性を有するスラリー組成物および接着性に優れる機能層を作製できていることが分かる。また、実施例１～２２のバインダー組成物によれば、全固体二次電池に優れたセル特性を発揮させ得ることが分かる。

そして、表１および２より、溶媒に対して易溶性の重合体Ａと溶媒に対し

て難溶性の重合体Ｂの双方を含有するバインダー組成物を用いた実施例４および２１では、溶媒に対して易溶性の重合体Ａのみを含有するバインダー組成物を用いた実施例１～３、６～２０および２２に比べて、機能層の接着性および全固体二次電池のサイクル特性が向上していることが分かる。

更に、表１および２より、溶媒に対して易溶性の重合体Ａと溶媒に対して難溶性の重合体Ａの双方を含有するバインダー組成物を用いた実施例５では、溶媒に対して易溶性の重合体Ａのみを含有するバインダー組成物を用いた実施例１～３、６～２０および２２に比べて、機能層の接着性および全固体二次電池のセル特性が向上していることが分かる。

一方、表３より、ニトリル基含有単量体単位を含まない重合体を含有するバインダー組成物を用いた比較例１、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が所定範囲外である重合体を含有するバインダー組成物を用いた比較例２では、スラリー組成物の分散性、機能層の接着性、および全固体二次電池のセル特性が低下していることが分かる。

また、表３より、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が所定範囲外であり、且つ水酸基含有単量体単位を含まない重合体を含有するバインダー組成物を用いた比較例３では、スラリー組成物の分散性、機能層の接着性、および全固体二次電池のセル特性が低下していることが分かる。

そして、表３より、水酸基／ニトリル基モル比が所定範囲外である重合体を含有するバインダー組成物を用いた比較例４および５では、スラリー組成物の分散性、機能層の接着性、および全固体二次電池のセル特性が低下していることが分かる。

## 産業上の利用可能性

[0118] 本発明によれば、優れた分散性を有する全固体二次電池用スラリー組成物を調製可能であり、且つ全固体二次電池用機能層に優れた接着性を発揮させ得る全固体二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、優れた分散性を有し、且つ接着性に優れる全固体二次電池用機能層を形成可能な全固体二次電池用スラリー組成物を提供する

ことができる。

さらに、本発明によれば、接着性に優れる全固体二次電池用機能層、および当該全固体二次電池用機能層を備える全固体二次電池を提供することができる。

# 請求の範囲

[請求項1] 結着材と、溶媒とを含有する全固体二次電池用バインダー組成物であって、

前記結着材は、重合体Ａを含有し、

前記重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位および水酸基含有単量体単位を含み、

前記重合体Ａにおける、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が３質量％以上３０質量％以下であり、前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合に対する前記水酸基含有単量体単位の含有割合のモル比が０．０１以上０．３０以下である、全固体二次電池用バインダー組成物。

[請求項2] 前記重合体Ａが、更に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を２５質量％以上９５質量％以下の割合で含む、請求項１に記載の全固体二次電池用バインダー組成物。

[請求項3] 前記溶媒が、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類からなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１に記載の全固体二次電池用バインダー組成物。

[請求項4] 機能性粒子と、請求項１に記載の全固体二次電池用バインダー組成物を含む、全固体二次電池用スラリー組成物。

[請求項5] 前記機能性粒子が、電極活物質粒子、固体電解質粒子および導電材粒子からなる群から選択される少なくとも１つである、請求項４に記載の全固体二次電池用スラリー組成物。

[請求項6] 請求項４または５に記載の全固体二次電池用スラリー組成物を用いて形成した、全固体二次電池用機能層。

[請求項7] 請求項６に記載の全固体二次電池用機能層を備える、全固体二次電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/020568**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/139***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i; ***H01M 10/0585***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M10/0562; H01M4/13; H01M10/0585

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/0562; H01M10/0585

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2019/098009 A1 (FUJIFILM CORP.) 23 May 2019 (2019-05-23) | 1-7 |
| A | JP 2008-71624 A (NEC TOKIN CORP.) 27 March 2008 (2008-03-27) | 1-7 |
| A | WO 2018/034093 A1 (ZEON CORP.) 22 February 2018 (2018-02-22) | 1-7 |

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

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **08 June 2022** | **21 June 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/020568**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| WO 2019/098009 A1 | 23 May 2019 | US 2020/0235425 A1 | |
| | | CN 111406340 A | |
| JP 2008-71624 A | 27 March 2008 | (Family: none) | |
| WO 2018/034093 A1 | 22 February 2018 | US 2020/0052270 A1 | |
| | | EP 3503253 A1 | |
| | | CN 109565017 A | |
| | | KR 10-2019-0039932 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/020568

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M10/0562; H01M4/13; H01M10/0585

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/0562; H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | WO 2019/098009 A1（富士フイルム株式会社）23.05.2019（2019-05-23） | 1-7 |
| A | JP 2008-71624 A（ＮＥＣトーキン株式会社）27.03.2008（2008-03-27） | 1-7 |
| A | WO 2018/034093 A1（日本ゼオン株式会社）22.02.2018（2018-02-22） | 1-7 |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 08.06.2022 | 21.06.2022 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
福井　晃三 4X 1192
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/020568

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2019/098009 A1 | 23.05.2019 | US 2020/0235425 A1 | |
| | | CN 111406340 A | |
| JP 2008-71624 A | 27.03.2008 | （ファミリーなし） | |
| WO 2018/034093 A1 | 22.02.2018 | US 2020/0052270 A1 | |
| | | EP 3503253 A1 | |
| | | CN 109565017 A | |
| | | KR 10-2019-0039932 A | |