

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085733 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 14/18 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
C08F 20/10 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038802

(22) 国際出願日: 2021年10月20日(20.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-177998 2020年10月23日(23.10.2020) JP

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

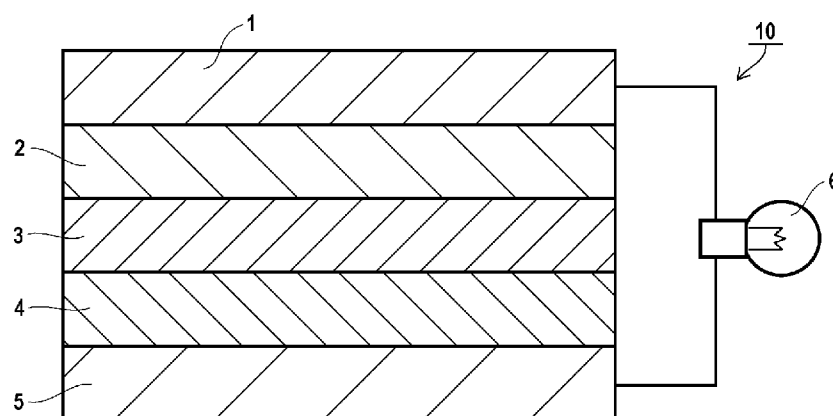
(72) 発明者: 串田 陽 (KUSHIDA, Yo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 安田 浩司 (YASUDA, Koji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** ELECTRODE COMPOSITION, ELECTRODE SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERIES, ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERIES, AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電極組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention provides: an electrode composition which contains an inorganic solid electrolyte, an active material, a polymer binder that is configured to contain a linear polymer, and a dispersion medium, wherein the radius α of gyration of the polymer binder and the equivalent median diameter D_{50} of the inorganic solid electrolyte and the active material are inside (including the boundary line) of a polygonal region with vertices at points A to E in a rectangular coordinate system wherein the radius α of gyration is taken on the x-axis and the median diameter D_{50} is taken on the y-axis; an electrode sheet for all-solid-state secondary

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

batteries and an all-solid-state secondary battery, each of which uses this electrode composition; a method for producing an electrode sheet for all-solid-state secondary batteries; and a method for producing an all-solid-state secondary battery.

(57) 要約: 無機固体電解質と活物質と直鎖状ポリマーを含んで構成されたポリマーバインダーと分散媒とを含有する電極組成物であって、ポリマーバインダーの回転半径 α と、無機固体電解質及び活物質における換算メジアン径 D_{50} とが、回転半径 α を x 軸、メジアン径 D_{50} を y 軸とする直交座標系において、A点～E点を頂点とする多角形の領域内(境界線上を含む)にある電極組成物、この電極組成物を用いた、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

電極組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、
全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極組成物、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極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、電解質及び正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた二次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、負極活物質若しくは正極活物質等の活物質等が挙げられる。中でも、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。

そのため、全固体二次電池の基本性能として求められる高いイオン伝導度を実現に向けて、負極活物質層又は正極活物質層を形成する材料として、上述の無機固体電解質と活物質と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、「固体電解質と特定重合体を含むスラリー」であって、「特定重合体」として「(A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50～100重量%と他の単量体0～50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結

合含量が20～90%であるブタジエン（共）重合体からなるブロックとかなり、かつ（A）／（B）＝5／95～70／30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体」を用いたスラリーが記載されている。また、特許文献2には、「デンドロン、デンドリマーおよびハイパーブランチポリマーからなる群から選択される少なくとも1種の樹状ポリマーと、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とを含有する固体電解質組成物」であって、樹状ポリマーが特定の官能基を有する固体電解質組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-086899号公報

特許文献2：国際公開第2017/018456A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、無機固体電解質、活物質、導電助剤等の固体粒子で構成される構成層は、固体粒子同士の界面接触状態が制約される。そのため、構成層を形成する固体粒子自体が高いイオン伝導度を示しうるものであっても、固体粒子の界面抵抗が増大して電子伝導度及びイオン伝導度を低下させるため、全固体二次電池から大電流の取り出し（放電）ができなくなる。

[0006] ところで、無機固体電解質及び活物質を含有する材料（電極材料ともいう。）で活物質層を形成する場合、従来の電極材料は、基材上に電極材料を製膜すると、塗布した電極材料が液だれ（電極材料が流動して塗布層端縁の形状が崩壊（厚さが減少）する現象）を起こしてしまう。この液だれはシート状に塗布した電極材料の幅方向両端縁近傍で発生しやすい。この液だれの発生を抑制するには電極材料を高粘度化（高濃度化）することが有効であるが、そうすると電極材料の塗布層に塗布ムラ（層厚の不均一化）が発生する。

この塗布ムラはシート状に塗布した電極材料の幅方向中央近傍で発生しやすい。

[0007] 近年、全固体二次電池の実用化に向けた開発が急速に進行しており、これに対応した対策として、全固体二次電池の電池性能（高エネルギー密度化）及び工業的製造の両観点からの改善が望まれている。全固体二次電池の高エネルギー密度化は、活物質層の層厚を厚くすることが効果的であり、その手段として、例えば、電極材料の塗布量を多くするか、又は固形分濃度を高くするかして、製膜される。層厚化した活物質層の製膜においても、電極材料を一度の製膜工程で製膜できると、工業的製造の観点から、有利である。しかし、固形分濃度を高めた従来の電極材料、又は従来の電極材料の塗布量を多くすると、液だれ又は塗布ムラが顕著に発生して、基材上に電極材料を塗布乾燥する製膜法、特にシート状に連続的な製膜が可能で生産性の高いロール・トゥ・ロール法を適用した製膜法では、均一で厚層化（厚膜化）された所定形状の活物質層を得ることは難しい。

[0008] 上述のように、全固体二次電池の基本性能であるイオン伝導度の改善に加えて、製膜法に適用しても液だれの発生と塗布ムラの発生とを抑制可能な電極材料が求められている。しかし、特許文献 1 及び 2 にはこの観点についての記載はない。

[0009] 本発明は、成膜時の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制可能としながらも、高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成できる電極組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この電極組成物を用いた、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用電極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

[0010] 本発明者らは、電極組成物の塗布性（液だれ及び塗布ムラ）の改善と、活物質層としたときの固体粒子で形成される伝導パスの構築性との観点から、電極組成物に用いる無機固体電解質、活物質及びポリマーバインダーとの関係に着目して、検討を進めた。その結果、電極組成物中に分散させ、かつ活

物質層中で結着させる無機固体電解質及び活物質についての全体的な粒子径（メジアン径 D_{50} ）と、直鎖状ポリマーを含んで構成されたポリマーバインダーの回転半径 α とを後述する特定の領域内に設定することにより、成膜時に電極組成物の液だれの発生と塗布ムラの発生とを共に抑制でき、しかも固体粒子間に十分なイオン伝導パスを構築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。

[0011] 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、活物質と、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有する電極組成物であって、

上記ポリマーバインダーが直鎖状ポリマーを含んで構成されており、

上記ポリマーバインダーの、上記分散媒中における回転半径 α と、上記無機固体電解質及び上記活物質の各メジアン径を含有率で換算したメジアン径 D_{50} とが、回転半径 α をx軸、メジアン径 D_{50} をy軸とする直交座標系において、A点（50, 60）、B点（178, 4600）、C点（85, 4600）、D点（12, 2000）及びE点（12, 60）を頂点とする多角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）にある、電極組成物。

<2>直鎖状ポリマーのSP値が $16 \sim 20 \text{ MP a}^{1/2}$ である、<1>に記載の電極組成物。

<3>ポリマーバインダーの、上記分散媒中における上記活物質に対する吸着率が40%以下である、<1>又は<2>に記載の電極組成物。

<4>直鎖状ポリマーが $pK_a 8$ 以下の官能基を有する構成成分を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の電極組成物。

<5>ポリマーバインダーが上記分散媒に溶解する、<1>～<4>のいずれか1つに記載の電極組成物。

<6>活物質が構成元素としてケイ素元素を有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載の電極組成物。

<7>無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、<1>～<6>の

いずれか 1 つに記載の電極組成物。

< 8 > 分散媒の S P 値が $1.4 \sim 2.4 \text{ MPa}^{1/2}$ である、< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の電極組成物。

< 9 > 上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の電極組成物で構成した層を基材表面に有する全固体二次電池用電極シート。

< 10 > 正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも 1 つの層が、上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の電極組成物で構成した層である、全固体二次電池。

< 11 > 上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の電極組成物を基材表面で製膜する、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

< 12 > 上記 < 11 > 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

[0012] 本発明は、成膜時の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制可能としながらも、高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成できる電極組成物を提供できる。また、本発明は、この電極組成物で構成した活物質層を有する、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供できる。更に、本発明は、この電極組成物を用いた、全固体二次電池用電極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

[0013] [図1] 本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池を模式化して示す縦断面図である。

[図2] 図 2 は実施例で作製したコイン型全固体二次電池を模式的に示す縦断面図である。

[図3]図3は、本発明における、メジアン径 D_{50} と回転半径 α との関係を示す図である。

[図4]図4は、実施例での塗布ムラ試験における層厚測定箇所を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、本発明において、成分の含有量、物性等について数値範囲を複数設定して説明する場合、数値範囲を形成する上限値及び下限値は特定の上限値及び下限値の組み合わせに限定されず、各数値範囲の上限値と下限値とを適宜に組み合わせた数値範囲とすることができる。

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

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

本発明において、置換又は無置換を明記していない置換基、連結基等（以下、置換基等という。）については、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。よって、本発明において、単に、YYY基と記載されている場合であっても、このYYY基は、置換基を有しない態様に加えて、更に置換基を有する態様も包含する。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、例えば後述する置換基Zが挙げられる。

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

したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

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

[0015] 本発明において、無機固体電解質及び活物質を含有し、全固体二次電池の活物質層を形成する材料（活物質層形成材料）として用いられる組成物を電極組成物という。一方、無機固体電解質を含有し、全固体二次電池の固体電解質層を形成する材料として用いられる組成物を無機固体電解質含有組成物といい、この組成物は通常活物質を含有しない。

本発明において、電極組成物は、正極活物質を含有する正極組成物と、負極活物質を含有する負極組成物とを包含する。そのため、正極組成物及び負極組成物のいずれか一方、又は両方を合わせて、単に電極組成物と称することがあり、また、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか一方、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。更に、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。

[0016] [電極組成物]

本発明の電極組成物は、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有する無機固体電解質と、活物質と、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有している。

本発明の電極組成物において、直鎖状ポリマーを含んで構成されたポリマーバインダーの、分散媒中における回転半径 α と、無機固体電解質（粒子）及び活物質（粒子）の各メジアン径を電極組成物中の含有率（質量分率）で換算したメジアン径 D_{50} とが、図3に示されるように、回転半径 α をx軸、メジアン径 D_{50} をy軸とする直交座標系において、後述する特定の5点A～Eを頂点とする五角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）に存在する関係を満たしている。この関係を満たす本発明の電極組成物は、成膜時の液だ

れ及び塗布ムラの発生を抑制可能としながらも、高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成することができる。そして、この電極組成物を活物質層形成材料として用いることにより、製膜法においても層厚が均一で所定形状を有する、適宜に層厚化も可能な活物質層を基材表面に有する全固体二次電池用電極シート、更には高いイオン伝導度（低抵抗）を示す全固体二次電池を実現できる。

[0017] その理由の詳細はまだ明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、ポリマーバインダーは、直鎖状ポリマーを含んで構成され、かつ、後述する、メジアン径 D_{50} と回転半径 α との関係を満たしているため、電極組成物中において、無機固体電解質、活物質等の固体粒子の表面を過度に被覆することなく、活物質層としたときに固体粒子間の接触を確保して十分な伝導パスを構築できる。加えて、無機固体電解質、活物質及びポリマーバインダーがメジアン径 D_{50} と回転半径 α との関係を満たしているから、無機固体電解質及び活物質に対するポリマーバインダーの大きさと数（含有質量当たりの分子数）とをバランスよく設定でき、無機固体電解質及び活物質の分散性を高めるとともに、ポリマーバインダー同士の過度な相互作用を低減できる。その結果、電極組成物中の過度な粘度の上昇を抑えて、塗布時の流動性と塗布後の非流動性とをバランスよく両立できる。

こうして、本発明の電極組成物は、成膜時の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制して製膜法においても層厚が均一で所定形状を有し、しかも高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成することができる。更に、この電極組成物は、無機固体電解質、活物質及びポリマーバインダーがメジアン径 D_{50} と回転半径 α との関係を満たしているから、無機固体電解質、活物質の含有量を高めても塗布時の流動性と塗布後の非流動性とを維持でき、それゆえに、厚層化した活物質層であっても、また、製膜法、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法によっても、層厚が均一で所定形状を有する活物質層を形成することができる。

[0018] 本発明の電極組成物が満たすべき、上記メジアン径 D_{50} と回転半径 α との

関係について、説明する。

直鎖状ポリマーを含んで構成されたポリマーバインダーの、電極組成物に含有される分散媒中における回転半径 α は、この分散媒中におけるポリマーバインダー（直鎖状ポリマー分子）の大きさを意味し、メジアン径 D_{50} は、電極組成物及びそれにより形成される活物質層においてポリマーバインダーが作用を示す無機固体電解質及び活物質の全体的な大きさを意味する。また、電極組成物においては、回転半径 α はポリマーバインダーの単位質量当たりの存在数をも意味し、メジアン径 D_{50} は無機固体電解質及び活物質の単位質量当たりの合計存在数をも意味する。

そして、本発明においては、上記関係を満たすことにより、ポリマーバインダーの大きさと無機固体電解質及び活物質の大きさ、更にはポリマーバインダー、無機固体電解質及び活物質の単位質量当たりの存在数がバランスよく設定されて、上述のように、活物質層における高いイオン伝導度と、電極組成物における塗布時の流動性及び塗布後の非流動性とを両立できる。

[0019] 回転半径 α とメジアン径 D_{50} とは、図3に示される直交座標系において、A点（50, 60）、B点（178, 4600）、C点（85, 4600）、D点（12, 2000）及びE点（12, 60）を頂点とする五角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）に存在する関係を満たす。回転半径 α とメジアン径 D_{50} とが上記領域内にあると、上述のように、電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制しながらも高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成することができる。これに対して、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とが上記領域外にあると、電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生抑制、及びイオン伝導度の改善を両立できない。具体的には以下の通りである。

A点及びB点を結ぶ直線（例えば、 $D_{50} = 35\alpha - 1700$ ）よりも上記領域の内側（直線上を含む。以下、同じ。）にあると特に塗布ムラの改善効果に優れ、外側であると塗布ムラ及びイオン伝導度の改善効果に劣る。

B点及びC点を結ぶ直線（ $D_{50} = 4600$ ）よりも上記領域の内側にある

と、塗布ムラ及び液だれの発生抑制効果を示すが、特に、無機固体電解質及び活物質の大きさがその表面をポリマーバインダーにより適度に被覆される大きさとなって、イオン伝導度の改善効果に優れる。

C点及びD点を結ぶ直線（例えば、 $D_{50} = 36\alpha + 1600$ ）よりも上記領域の内側にあると特に液だれ及びイオン伝導度の改善効果に優れ、外側であると液だれ及びイオン伝導度の改善効果に劣る。

D点及びE点を結ぶ直線（ $\alpha = 12$ ）よりも上記領域の内側にあると、ポリマーバインダーの大きさが無機固体電解質及び活物質の表面を適度に被覆できる大きさとなって、液だれ及び塗布ムラの発生抑制効果を維持しつつも、イオン伝導度の改善効果を特に高めることができる。

E点及びA点を結ぶ直線（ $D_{50} = 60$ ）よりも上記領域の内側にあると、無機固体電解質及び活物質の大きさがその表面をポリマーバインダーにより適度に被覆される大きさとなって、特にイオン伝導度の改善効果に優れる。

[0020] 本発明において、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とが満たす、上記直交座標系における領域は、上記5点の少なくとも1点を上記領域内の上記5点以外の1点若しくは2点以上に置き換えた多角形の領域（ただし、境界線上を含む。）とすることができる。この領域においても、液だれ及び塗布ムラ発生抑制とイオン伝導度の改善とが可能となる。

電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生抑制とイオン伝導度の改善とをより高い水準でバランスよく達成できる点で、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とは、図3に示される直交座標系において、A点、F点（85, 2800）、C点、G点（37, 2800）、D点及びE点を頂点とする六角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）にあることが好ましく、A点とF点とを結ぶ直線は、例えば、 $D_{50} = 78\alpha - 3900$ で表される。

回転半径 α とメジアン径 D_{50} とは、より好ましくは、A点、F点、G点、D点及びE点を頂点とする五角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）にあり、更に好ましくは、A点、H点（50, 2000）、D点、E点を頂点とする四角形の領域内（ただし、境界線上を含む。）にあり、特に好ましく

は、J点(50, 900)、H点、D点及びI点(12, 900)を頂点とする四角形の領域内(ただし、境界線上を含む。)にある。

[0021] 電極組成物が活物質として正極活物質を含有する場合も、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とが上記の各領域内にあれば、電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制しながらも高いイオン伝導度を発現可能な活物質層を形成することができる。

ただし、下記で規定する各領域とすることもできる。

図3に示される直交座標系において、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とは、AP点(50, 120)、BP点(172, 4500)、CP点(85, 4500)、DP点(16, 1600)及びEP点(16, 120)を頂点とする五角形の領域内(ただし、境界線上を含む。)にある。ここで、AP点及びBP点を結ぶ直線は、例えば、 $D_{50} = 36\alpha - 1700$ で表され、CP点及びDP点を結ぶ直線は、例えば、 $D_{50} = 42\alpha + 930$ で表される。この五角形を画定する5点のうち2点を結ぶ直線が示す意義は上記A点～E点におけるものと同義である。

この領域においても、上記5点の少なくとも1点を上記領域内の上記5点以外の1点若しくは2点以上に置き換えた多角形の領域とすることができる。

電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生抑制とイオン伝導度の改善とをより高い水準でバランスよく達成できる点で、直交座標系における好ましい領域として、AP点、FP点(85, 2700)、CP点、GP点(37, 2600)、DP点及びEP点を頂点とする六角形の領域内(ただし、境界線上を含む。)が挙げられる。ここで、AP点とFP点とを結ぶ直線は例えば、 $D_{50} = 74\alpha - 3600$ で表される。

正極組成物において、回転半径 α とメジアン径 D_{50} とは、より好ましくは、AP点、FP点、GP点、DP点及びEP点を頂点とする五角形の領域内(ただし、境界線上を含む。)にあり、更に好ましくは、AP点、HP点(50, 1600)、DP点及びEP点を頂点とする多角形の領域内(ただし

、境界線上を含む。)にある。

[0022] 上記回転半径 α は、上記関係を満たす限り特に制限されない。例えば、回転半径 α は、後述する範囲のメジアン径 D_{50} に対して、12以上とすることが好ましく、16以上とすることがより好ましく、20以上とすることが更に好ましく、25以上とすることが特に好ましい。一方、その上限値は、178以下とすることが好ましく、172以下とすることがより好ましく、140以下とすることが更に好ましく、100以下とすることが特に好ましく、70以下とすることが最も好ましい。

[0023] 回転半径 α は、下記ポリマーバインダー溶液を用いて測定できる。すなわち、静的光散乱測定装置(DLS-8000、大塚電子社製、レーザ波長 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$)を用いて、ポリマーバインダー溶液(ポリマー濃度4点、例えば $c = 0.25 \text{ mg/mL}$ 、 0.50 mg/mL 、 0.75 mg/mL 、 1.00 mg/mL)、分散媒、並びにトルエンについて、散乱角 $\theta = 50^\circ$ 、 60° 、 70° 、 80° 、 90° 、 100° 、 110° 、 120° 及び 130° における散乱強度 I_{soln} 、 I_{solv} 、 I_{tol} を測定し、下記式から過剰レイリー比を算出する。

得られた過剰レイリー比 R_θ から更に下記式(1)に基づきZimmプロットを作成し、ポリマー濃度 c について濃度ゼロ外挿($c \rightarrow 0$)を行ったときの q^2 の傾きを評価することで回転半径 α を算出することができる。

下記式において、 n 及び $\delta n / \delta c$ はそれぞれポリマーバインダー溶液の屈折率及びその濃度変化率であり、例えば示差屈折率計(DRM-3000、大塚電子社製)を用いて求めることができる。 n_{tol} 及び R_{tol} はトルエンの屈折率及びレイリー比で、例えば文献[1](E. R. Pike, W. R. M. Pomeroy, J. M. Vaughan, J. Chem. Phys., 62 (1975), 3188-3192)より公知の値が参照できる。 q は散乱ベクトルであり、 k は光学定数であり、それぞれ、下記式で定義される。 M_w は測定対象のポリマーの質量平均分子量、 N_A はアボガドロ定数である。 A_2 は第二ビリアル係数である。本測定において、 $O(q$

4) 及び $O(c^2)$ は値が小さくなるので無視する。ポリマーバインダー溶液は、測定対象のポリマーを、電極組成物の調製に用いる分散媒（実施例では酪酸ブチル）に溶解して調製する。

[0024] [数1]

$$\text{過剰レイリー比 } R_\theta = \frac{I_{\text{soln}} - I_{\text{sol v}}}{I_{\text{tol}}} \left(\frac{n}{n_{\text{tol}}} \right)^2 R_{\text{tol}}$$

$$\text{式 (I)} : Kc/R_\theta = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \alpha^2 q^2 + O(q^4) \right) + 2 A_2 c + O(c^2)$$

$$q \equiv \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad K \equiv \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2$$

[0025] ポリマーバインダーの回転半径 α は、ポリマーバインダーを形成するポリマー（通常、直鎖状ポリマー）の分子構造（直鎖状）、質量平均分子量、後述する pK_a 8 以下の官能基の有無、及びそれを有する構成成分のポリマー中の含有量、更には SP 値等によって、適宜に調整できる。例えば、回転半径 α を大きくするには、質量平均分子量を大きくする、また pK_a 8 以下の官能基を導入する、更にはポリマーバインダーの SP 値と分散媒の SP 値差を 2 以下にすること等が挙げられる。

[0026] メジアン径 D_{50} は、上記関係を満たす限り特に制限されない。例えば、メジアン径 D_{50} は、上述の範囲の回転半径 α に対して、60 nm 以上とすることが好ましく、300 nm 以上とすることがより好ましく、500 nm 以上とすることが更に好ましい。一方、その上限値は、4600 nm 以下とすることが好ましく、4500 nm 以下とすることがより好ましく、3000 nm 以下とすることが更に好ましく、2000 nm 以下とすることが特に好ましく、1500 nm 以下とすることが最も好ましい。

メジアン径 D_{50} は、無機固体電解質のメジアン径 D_{S-50} と活物質のメジア

径 D_{A-50} とをそれぞれ後述する方法で測定して下記式から算出した値を、四捨五入により、有効数字2桁に丸めた値とする。

$$\text{メジアン径 } D_{50} = (D_{S-50} \times W_S) + (D_{A-50} \times W_A)$$

式中、 D_{S-50} は無機固体電解質のメジアン径、 D_{A-50} は活物質のメジアン径を示す。 W_S 及び W_A は、それぞれ、電極組成物中における、無機固体電解質と活物質との合計質量に対する、無機固体電解質の質量分率及び活物質の質量分率を示す。

[0027] 本発明の電極組成物は、無機固体電解質及び活物質が分散媒中に粒子状に分散したスラリーであることが好ましい。

[0028] 本発明の電極組成物において、ポリマーバインダーは、無機固体電解質及び活物質を分散媒中に分散させる機能を示すことが好ましい。また、ポリマーバインダーは、無機固体電解質に対して吸着しているか否かは特に制限されないが、活物質に後述する吸着率を満たす範囲で吸着していることが好ましい。これにより、活物質の表面を過度に被覆せずに分散性を高めることができる。

一方、ポリマーバインダーは、活物質層中において、活物質、無機固体電解質、更には、共存しうる導電助剤等の固体粒子同士を結着させる結着剤として、機能する。また、集電体と固体粒子とを結着させる結着剤としても機能する。電極組成物中においては、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なくてもよい。

[0029] 本発明の電極組成物において、調製後の粘度（初期粘度）は特に制限されない。本発明においては、電極組成物が上記関係を満たす無機固体電解質及び活物質とポリマーバインダーを含有するため、液だれと塗布ムラのない優れた塗布性を可能とする点で、下記測定条件における粘度として、300～4000 cPが好ましく、800～4000 cPがより好ましい。

－ 測定条件 －

温度：23℃

せん断速度：10/s

測定機器：TV-35型粘度計（東機産業社製）

測定法：サンプルカップに組成物を1.1ml滴下し、標準コーンロータ（1°34'×R24）を備えた粘度計本体にサンプルカップをセットし、測定レンジを「U」とし、上記のせん断速度で回転させ1分後の値を読み取る。

[0030] 本発明の電極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。電極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、電極組成物中に含有している水の量（電極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。

[0031] 本発明の電極組成物は、全固体二次電池用電極シート若しくは全固体二次電池の活物質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若しく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る。

[0032] 以下、本発明の電極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。

[0033] <無機固体電解質>

本発明の電極組成物は、無機固体電解質を含有する。

本発明において、無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、

固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液、又は、ポリマー中でカチオン及びアニオンに解離若しくは遊離している無機電解質塩（LiPF₆、LiBF₄、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば、特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。本発明の全固体二次電池がリチウムイオン電池の場合、無機固体電解質は、リチウムイオンのイオン伝導性を有することが好ましい。

[0034] 本発明の電極組成物が含有する無機固体電解質は、少なくとも電極組成物中において粒子状である。粒子の形状は、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。

無機固体電解質の粒子径（体積平均粒子径：メジアン径） D_{s-50} は、メジアン径 D_{50} を満たす限り特に制限されず、適宜に設定される。 D_{s-50} は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1.4\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $2.7\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。 D_{s-50} の上限としては、 $4.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3.2\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $2.1\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $1.9\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

無機固体電解質の粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて20mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散液試料は、1kHz

の超音波を10分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度25℃で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、体積平均粒子径 D_{s-50} 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。

電極組成物が2種以上の無機固体電解質を含有する場合、混合物としての実質的なメジアン径 D_{s-50} を上記方法により測定することもできるが、本発明においては、無機固体電解質ごとに上記方法によりメジアン径を測定し、下記式から算出する。

$$\text{メジアン径 } D_{s-50} = D_{s1-50} \times W_{s1} + D_{s2-50} \times W_{s2} + \dots$$

式中、 D_{s1-50} 、 D_{s2-50} ・・・は無機固体電解質のメジアン径を示し、 W_{s1} 、 W_{s2} ・・・は無機固体電解質の全体積に対する質量分率を示す。

[0035] 平均粒径の調整方法は、特に制限されず、公知の方法を適用でき、例えば、通常の粉砕機又は分級機を用いる方法が挙げられる。粉砕機又は分級機としては、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等が好適に用いられる。粉砕時には水又はメタノール等の分散媒を共存させた湿式粉砕を行うことができる。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、風力分級機等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。

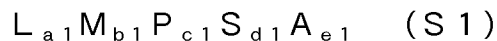
[0036] 上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。例えば、無機固体電解質としては、（i）硫化物系無機固体電解質、（ii）酸化物系無機固体電解質、（iii）ハロゲン化物系無機固体電解質、及び、（iv）水素化物系無機固体電解

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。

[0037] (i) 硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子を含有し、かつ、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、S及びPを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、適宜にLi、S及びP以外の他の元素を含んでもよい。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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 (P_2S_5)、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$) 及び上記 M で表される元素の硫化物 (例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2) の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0041] $Li-P-S$ 系ガラス及び $Li-P-S$ 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $Li_2S:P_2S_5$ のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} S/cm$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} S/cm$ 以下であることが実際的である。

[0042] 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、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S$ 、 $Li_2S-P_2S_5-H_2S-LiCl$ 、 $Li_2S-LiI-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-LiBr-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_2O-P_2S_5$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SnS$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3$ 、 Li_2S-GeS_2 、 Li_2S-GeS_2-ZnS 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Sb_2S_5$ 、 $Li_2S-GeS_2-Al_2S_3$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 Li_2S-SiS_2-LiI 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 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

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。

[0043] (i i) 酸化物系無機固体電解質

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

酸化物系無機固体電解質は、イオン伝導度として、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0044] 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 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。) ; $\text{Li}_x \text{S}_{y_g} \text{O}_{z_g}$ (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

gは $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$; $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{T a}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (wは $w < 1$) ; LISICON (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 (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_{3-y_h}\text{O}_{12}$ (x_h は $0 \leq x_h \leq 1$ を満たし、 y_h は $0 \leq y_h \leq 1$ を満たす。) ; ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム (Li_3PO_4) ; リン酸リチウムの酸素元素の一部を窒素元素で置換した LiPON; LiPOD^1 (D^1 は、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt 及びAuから選ばれる1種以上の元素である。) 等が挙げられる。

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

[0045] (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 が好ましい。

[0046] (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。

[0047] 無機固体電解質は、1種を含有していても、2種以上を含有していてもよい。

無機固体電解質の、電極組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散性、イオン伝導度等の点で、固形分100質量%において、活物質との合計で、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9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。

本発明において、固形分（固形成分）とは、電極組成物を、1mmHg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。

[0048] 電極組成物において、無機固体電解質と後述する活物質との含有量比〔無機固体電解質の含有量：活物質の含有量〕は、特に制限されず、メジアン径 D_{50} 等を考慮して、適宜に設定される。例えば、含有量比〔無機固体電解質の含有量：活物質の含有量〕は、1：1～1：10とすることができ、1：1～1：6であることが好ましい。

[0049] <活物質>

本発明の電極組成物には、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。

本発明の電極組成物が含有する活物質は、少なくとも電極組成物中において粒子状である。粒子の形状は、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。

[0050] 本発明に用いる活物質の平均粒径（メジアン径 D_{A-50} ）は、メジアン径 D_5

。を満たす限り特に制限されず、適宜に設定される。 D_{A-50} は、例えば、分散性、伝導度等の点で、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。平均粒径の下限値は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが实际的であり、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。

活物質の平均粒径は、無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

平均粒径の調整方法は、無機固体電解質で説明した公知の方法を特に制限されることなく適用できる。

[0051] 活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。

(正極活物質)

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。

[0052] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

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

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

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

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

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

[0053] 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。

[0054] 電極組成物が含有する正極活物質は、1種でも2種以上でもよい。

[0055] 正極活物質の、電極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。

[0056] (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。

[0057] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック（AB）等のカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等）、及び PAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂若しくはフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。更に、PAN 系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水 PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料（ハードカーボンともいう。）と黒鉛系炭素質材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭 62-22066 号公報、特開平 2-6856 号公報、同 3-45473 号公報に記載される面間隔又は密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平 5-90844 号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平 6-451

6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。

[0058] 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、2 θ 値で20°～40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 θ 値で40°～70°に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°～40°に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0059] 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、Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃又はSb₂S₅

が好ましく挙げられる。

S n、S i、G e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。

[0060] 金属若しくは半金属元素の酸化物、とりわけ金属（複合）酸化物及び上記カルコゲナイドは、構成成分として、チタン及びリチウムの少なくとも一方を含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。リチウムを含有する金属複合酸化物（リチウム複合金属酸化物）としては、例えば、酸化リチウムと上記金属（複合）酸化物若しくは上記カルコゲナイドとの複合酸化物、より具体的には、 Li_2SnO_2 が挙げられる。

負極活物質、例えば金属酸化物は、チタン元素を含有すること（チタン酸化物）も好ましい。具体的には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （チタン酸リチウム〔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。

[0061] 負極活物質としてのリチウム合金としては、二次電池の負極活物質として通常用いられる合金であれば特に制限されず、例えばリチウムアルミニウム合金、具体的には、リチウムを基金属とし、アルミニウムを10質量%添加したリチウムアルミニウム合金が挙げられる。

[0062] 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。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、Al及びIn等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50モル%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

一般的に、これらの負極活物質を含有する負極（例えば、ケイ素元素含有活物質を含有するSi負極、スズ元素を有する活物質を含有するSn負極等

）は、炭素負極（黒鉛及びアセチレンブラックなど）に比べて、より多くの Li イオンを吸蔵できる。すなわち、単位質量あたりの Li イオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量（エネルギー密度）を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

ケイ素元素含有活物質としては、例えば、 Si 、 SiO_x ($0 < x \leq 1$) 等のケイ素材料、更には、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、ランタン等を含むケイ素含有合金（例えば、 LaSi_2 、 VSi_2 、 La-Si 、 Gd-Si 、 Ni-Si ）、又は組織化した活物質（例えば、 LaSi_2/Si ）、他にも、 SnSiO_3 、 SnSiS_3 等のケイ素元素及びスズ元素を含有する活物質等が挙げられる。なお、 SiO_x は、それ自体を負極活物質（半金属酸化物）として用いることができ、また、全固体二次電池の稼働により Si を生成するため、リチウムと合金化可能な負極活物質（その前駆体物質）として用いることができる。

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

[0063] 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。

[0064] 電極組成物が含有する負極活物質は1種でも2種以上でもよい。

[0065] 負極活物質の、電極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。

[0066] 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。

[0067] （活物質の被覆）

正極活物質及び負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等が挙げられる。

また、正極活物質又は負極活物質を含む電極表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。

更に、正極活物質又は負極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていてもよい。

[0068] ＜ポリマーバインダー＞

本発明の電極組成物が含有するポリマーバインダーは、直鎖状ポリマーを含んで構成されるバインダーである。ポリマーバインダーが直鎖状ポリマーを含んで構成されていると、上述の回転半径 α とメジアン径 D_{50} とが満たす関係による作用を補強して、電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生抑制と、イオン伝導度の改善とを実現できる。

本発明において、直鎖状ポリマーとは、重縮合性化合物が直鎖状に重合若しくは縮合してなる主鎖を有するポリマーであって、分岐状の重合鎖（グラフト鎖を含む。）及び架橋構造を有しないポリマーをいう。例えば、炭素－炭素二重結合を1つ有する重合性化合物の連鎖重合体、二官能縮合性化合物

同士の逐次重合体等が挙げられる。

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基とみなしうる線状分子鎖をいう。枝分れ鎖若しくはペンダント基とみなす分岐鎖の質量平均分子量にもよるが、典型的には、ポリマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖となる。ただし、ポリマー末端が有する末端基は主鎖に含まない。また、ポリマーの側鎖とは、主鎖以外の分岐鎖をいい、短鎖及び長鎖を含む。

[0069] ー 直鎖状ポリマー又はポリマーバインダーの物性若しくは特性等 ー
直鎖状ポリマーは下記範囲のSP値を満たすことが好ましく、また、ポリマーバインダーは下記範囲の吸着率、更には分散媒に対する溶解性を示すことが好ましい。更に、ポリマーバインダー又は直鎖状ポリマーは、これら物性若しくは特性以外にも適宜に下記の物性若しくは特性等を有することも、好ましい。

[0070] 直鎖状ポリマーの好ましい特性としてのSP値は、特に制限されず、例えば $12.0 \sim 21.5 \text{ MP a}^{1/2}$ とすることができるが、電極組成物の分散性の点で、 $12.0 \sim 21.5 \text{ MP a}^{1/2}$ であることが好ましく、 $16 \sim 20 \text{ MP a}^{1/2}$ であることがより好ましく、 $17 \sim 20 \text{ MP a}^{1/2}$ であることが更に好ましく、 $17 \sim 19.5 \text{ MP a}^{1/2}$ であることが特に好ましく、 $18 \sim 19.5 \text{ MP a}^{1/2}$ であることが最も好ましい。

SP値の算出方法について説明する。

まず、直鎖状ポリマーを構成する各構成成分（構成単位）のSP値（ $\text{MP a}^{1/2}$ ）を、特に断らない限り、Hoy法によって求める（H. L. Hoy JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY Vol. 42, No. 541, 1970, 76-118、及びPOLYMER HANDBOOK 4th、59章、VII 686ページ Table 5、Table 6及びTable 6中の下記式参照）。

[0071]

[数2]

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

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

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

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

上記式中、 $F_{i,j}$ 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。

[0072] 上記のようにして決定した構成成分と求めたSP値(MPa $^{1/2}$)を用いて、直鎖状ポリマーのSP_p値(MPa $^{1/2}$)を、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、 $1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \div 2.05 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \div 2.05 \text{ MPa}^{1/2}$)して用いる。

$$\text{SP}_p^2 = (\text{SP}_1^2 \times W_1) + (\text{SP}_2^2 \times W_2) + \dots$$

式中、 SP_1 、 $\text{SP}_2 \dots$ は構成成分のSP値を示し、 W_1 、 $W_2 \dots$ は構成成分の質量分率を示す。本発明において、構成成分の質量分率は、当該構成成分(この構成成分を導く原料化合物)の直鎖状ポリマー中の質量分率とする。

ポリマーのSP値は、直鎖状ポリマーの種類又は組成(構成成分の種類及び含有量)等によって、調整できる。

[0073] 直鎖状ポリマーのSP値は、分散媒のSP値に対して後述する範囲のSP値の差（絶対値）を満たすことが、更に高度な分散性を実現できる点で、好ましい。

[0074] ポリマーバインダーの好ましい特性としての吸着率は、電極組成物が含有する分散媒における、電極組成物が含有する活物質に対する吸着率 A_{AM} であり、特に制限されないが、40%以下であることが好ましい。活物質に対する吸着率 A_{AM} が40%以下であると、活物質に過度に吸着することなく、分散性の改善、更には伝導度の向上に貢献する。

本発明において、ポリマーバインダーの吸着率 A_{AM} は、電極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、活物質に対してポリマーバインダーが吸着する程度を示す指標である。ここで、ポリマー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。

電極組成物が複数種の活物質を含有する場合、電極組成物中の活物質組成（種類及び含有量）と同じ組成を有する活物質に対する吸着率とする。電極組成物が複数種の分散媒を含有する場合も同様に、電極組成物中の分散媒（種類及び含有量）と同じ組成を有する分散媒を用いて吸着率を測定する。また、ポリマーバインダーを複数種用いる場合も、電極組成物等と同様に、複数種のポリマーバインダーについての吸着率とする。

本発明において、ポリマー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。

本発明において、活物質に対する吸着率 A_{AM} は、ポリマーバインダーに含まれるポリマーの種類（ポリマー鎖の構造及び組成）、ポリマーが有する官能基の種類若しくは含有量、ポリマーバインダーの形態（分散媒への溶解量）等により、適宜に設定できる。

吸着率 A_{AM} は、分散性を更に高めることができる点で、60%以下とすることができ、45%以下が好ましく、30%以下が更に好ましい。一方、吸着率 A_{AM} 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、分散性の観点からは小さい方が好ましく、例えば、0.1%以上が好ましく、1%以上がより好ましい。

[0075] ポリマーバインダー（直鎖状ポリマー）の好ましい特性として、電極組成物に含有される分散媒に対して溶解する特性（可溶性）が挙げられる。電極組成物中でのポリマーバインダーは、その含有量にもよるが、通常、電極組成物中において分散媒に溶解した状態で存在する。これにより、ポリマーバインダーが固体粒子を分散媒中に分散させる機能を安定的に発揮する。

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

溶解度の測定方法は下記の通りである。すなわち、測定対象とするポリマーバインダーをガラス瓶内に規定量秤量し、そこへ電極組成物が含有する分散媒と同種の分散媒100gを添加し、25℃の温度下、ミックスローター上において80rpmの回転速度で24時間攪拌する。こうして得られた24時間攪拌後の混合液の透過率を以下条件により測定する。この試験（透過率測定）をバインダー溶解量（上記規定量）を変更して行い、透過率が99.8%となる上限濃度X（質量%）をポリマーバインダーの上記分散媒に対する溶解度とする。

<透過率測定条件>

動的光散乱（DLS）測定

装置：大塚電子製DLS測定装置 DLS-8000

レーザ波長、出力：488nm／100mW

サンプルセル：NMR管

[0076] 直鎖状ポリマーは上記範囲の回転半径 α を有していればよく、その質量平均分子量は特に制限されず、上記回転半径 α を考慮して適宜に設定される。直鎖状ポリマーの質量平均分子量は、例えば、10,000以上とすること

ができ、15,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましく、50,000以上がより一層好ましい。上限としては、5,000,000以下が実質的であるが、4,000,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましく、2,000,000以下が更に好ましく、500,000以下が特に好ましい。

後述するフッ素系ポリマーの質量平均分子量は、上記範囲に設定することもできるが、回転半径 α 等を考慮すると、150,000以上が更に好ましく、200,000以上が特に好ましく、300,000以上が最も好ましい。上限としては、1,500,000以下が更に好ましく、1,200,000以下が特に好ましい。

[0077] ー 分子量の測定 ー

本発明において、ポリマー、ポリマー鎖及びマクロモノマーの分子量については、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の質量平均分子量又は数平均分子量をいう。その測定法としては、基本として下記条件1又は条件2（優先）の方法が挙げられる。ただし、ポリマー又はマクロモノマーの種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

（条件1）

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-H（商品名、東ソー社製）を2本つなげる

キャリア：10mM LiBr／N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/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

I Super HZ2000（いずれも商品名、東ソー社製）をつないだカラムを用いる。

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 ml/min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0078] ポリマーバインダー（直鎖状ポリマー）の水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましい。また、このポリマーバインダーは、ポリマーを晶析させて乾燥させてもよく、ポリマーバインダーの分散液をそのまま用いてもよい。

[0079] 直鎖状ポリマーは、非晶質であることが好ましい。本発明において、ポリマーが「非晶質」であるとは、典型的には、ガラス転移温度で測定したときに結晶融解に起因する吸熱ピークが見られないことをいう。

[0080] — 直鎖状ポリマー —

直鎖状ポリマーは、上述の好ましい特性又は物性を満たす限り、その種類及び組成等は特に限定されず、全固体二次電池のバインダー用ポリマーとしての各種ポリマーを用いることができる。

直鎖状ポリマーは、 pK_a 8以下の官能基を有する構成成分を含むことが好ましい。直鎖状ポリマーがこの構成成分を含むと回転半径 α を適切な範囲に設定でき、ポリマーバインダーによる、電極組成物の塗布性とイオン伝導度とを更に改善できる。

この構成成分は、直鎖状ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造に直接又は連結基を介して pK_a 8以下の官能基を有している。直鎖状ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造としては、直鎖状ポリマーの種類等に応じて適宜に選択され、例えば、炭素鎖（炭素－炭素結合）が挙げられる。

pK_a は25℃の水における酸解離定数（ K_a ）の負の常用対数（ $-\log K_a$ ）を意味する。 pK_a は、ポリマーバインダーの水溶液に対して0.

0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、半当量点までに滴下した水酸化ナトリウム水溶液の量を読み取ることで算出できる。pKa 8以下の官能基としては、特に制限されず、カルボキシ基、ホスホリル基（リン酸基）、ホスホン酸基、スルホ基（スルホン酸基）等の酸性官能基、更にフェノール性水酸基等が挙げられる。

連結基としては、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（ $-NR^N-$ ： R^N は水素原子、炭素数1～6のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基を示す。）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-O-P(OH)(O)-O-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-P(OH)(O)-O-$ ）、又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせる基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、イミノ基又はポリアルキレンオキシ鎖（アルキレン基と酸素原子との組み合わせ）を組み合わせる基がより好ましく、 $-CO-O-$ 基若しくは $-CO-N(R^N)-$ 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、又はアリーレン基が更に好ましい。 $-CO-O-$ 基若しくは $-CO-N(R^N)-$ 基を含む基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-CO-O-$ 基、ポリアルキレンオキシ鎖等を更に含む基が挙げられる。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は以下の通りである。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。

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

[0081] 主鎖に組み込まれる部分構造及び連結基は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、特に制限されず、例えば、後述する置換基Zから選択される基が挙げられる。

[0082] $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を有する構成成分としては、上記主鎖に組み込まれる部分構造及び $\text{pK a } 8$ 以下の官能基、更には連結基を適宜に組み合わせて構成することができる。例えば、後述する(メタ)アクリル酸化合物に由来する構成成分、(メタ)アクリル化合物(M1)に $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を導入した化合物に由来する構成成分、後述するビニル化合物(M2)に $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を導入した化合物に由来する構成成分であることが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸化合物、 $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を導入したアクリル酸エステル化合物、 $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を導入したビニル化合物(M2)(特に、 $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を導入したスチレン化合物、不飽和カルボン酸無水物(例えば無水マレイン酸化合物)の開環体(モノエステル体を含む)等)等が挙げられる。不飽和カルボン酸無水物の開環体がモノエステル体である場合、エステルを形成する基は特に制限されず、後述する置換基Zから選択される基が挙げられ、アルキル基が好ましい。

$\text{pK a } 8$ 以下の官能基を有する構成成分の具体例としては、実施例及び後述する直鎖状ポリマーにおける構成成分を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0083] 直鎖状ポリマーは、 $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を有する構成成分を1種又は2種以上有していてもよい。 $\text{pK a } 8$ 以下の官能基を有する構成成分の、直鎖状ポリマー中の含有量は、直鎖状ポリマーの回転半径 α 、更にはSP値等を適宜に考慮して決定され、詳細は後述する。

[0084] 直鎖状ポリマーとしては、例えば、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合から選ばれる少なくとも1種の結合、又は

炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーが好ましく挙げられる。
。

[0085] 上記結合は、ポリマーの主鎖中に含まれる限り特に制限されるものでなく、構成成分（繰返し単位）中に含まれる態様及び／又は異なる構成成分同士を繋ぐ結合として含まれる態様のいずれでもよい。また、主鎖に含まれる上記結合は、1種に限定されず、2種以上であってもよく、1～6種が好ましく、1～4種がより好ましい。この場合、主鎖の結合様式は、特に制限されず、2種以上の結合をランダムに有していてもよく、特定の結合を有するセグメントと他の結合を有するセグメントとのセグメント化された主鎖でもよい。

上記結合を有する主鎖としては、特に制限されないが、上記結合のうちの少なくとも1つのセグメントを有する主鎖が好ましく、ポリアミド、ポリウレア又はポリウレタンからなる主鎖がより好ましい。

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

[0086] 炭素－炭素二重結合の重合鎖を主鎖に有するポリマーとしては、フッ素系ポリマー（含フッ素ポリマー）、炭化水素系ポリマー、ビニル系ポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合ポリマーが挙げられる。これらの連鎖重合ポリマーの重合様式は、特に制限されず、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよいが、ランダム共重合体が好ましい。

直鎖状ポリマーとしては、上記各ポリマーを適宜に選択することができるが、（メタ）アクリルポリマー、フッ素系ポリマー又はビニル系ポリマーが

好ましく、（メタ）アクリルポリマー又はフッ素系ポリマーがより好ましい。

[0087] 直鎖状ポリマーとして好適な（メタ）アクリルポリマーとしては、（メタ）アクリル化合物（M1）、好ましくは更に pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分を導く化合物との（共）重合体であって、（メタ）アクリル化合物由来の構成成分を 50 質量%以上含有する重合体からなるポリマーが挙げられる。ここで、 pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分が（メタ）アクリル酸化合物若しくは（メタ）アクリル化合物に由来する構成成分である場合、（メタ）アクリル化合物由来の構成成分の含有量に pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分の含有量を算入する。（メタ）アクリルポリマーとしては、更に（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマーとの共重合体も好ましい。

直鎖状ポリマーとして好適なフッ素系ポリマーは、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）の（共）重合体が挙げられる。フッ素系ポリマーとしては、更に、（メタ）アクリル化合物（M1）、（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマー、 pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分を導く化合物等との共重合体も好ましい。

直鎖状ポリマーとして好適なビニルポリマーとしては、（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマー、好ましくは更に pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分を導く化合物との（共）重合体であって、ビニル系モノマー由来の構成成分を 50 質量%以上含有する共重合体からなるポリマーが挙げられる。ここで、 pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分がビニル系モノマーに由来する構成成分である場合、ビニル系モノマー由来の構成成分の含有量に pK_a 8 以下の官能基を有する構成成分の含有量を算入する。更に、ビニルポリマーとしては、更に（メタ）アクリル化合物（M1）との共重合体も好ましい。

[0088] （メタ）アクリル化合物（M1）としては、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、（メタ）アクリルニトリル化合物

等のうち、 pK_a 8以下の官能基を有する構成成分を導く化合物以外の（ pK_a 8以下の官能基が導入されていない）化合物が挙げられる。中でも、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物が好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、（メタ）アクリル酸アリールエステル化合物、ヘテロ環基の（メタ）アクリル酸エステル化合物、更には重合鎖の（メタ）アクリル酸エステル化合物等が挙げられ、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物が好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物を構成するアルキル基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、1～24とすることができ、分散性及び密着性の点で、3～20であることが好ましく、4～16であることがより好ましく、6～14であることが更に好ましい。本発明において、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物は、炭素数が4～16の長鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物と、炭素数が1～3の短鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物とを併用することもできる。アリールエステルを構成するアリール基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、6～24のとすることができ、6～10が好ましく、6が好ましい。（メタ）アクリルアミド化合物は、アミド基の窒素原子がアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。（メタ）アクリル酸エステル化合物が有する上記重合鎖は、特に制限されないが、アルキレンオキシド重合鎖が好ましく、炭素数が2～4のアルキレンオキシドからなる重合鎖がより好ましい。重合鎖の重合度は、特に制限されず、適宜に設定される。重合鎖の端部は、通常、アルキル基又はアリール基が結合している。

[0089] フッ素含有重合性化合物としては、特に制限されず、フッ素系ポリマーに通常用いられる化合物等が挙げられる。例えば、炭素－炭素二重結合に直接若しくは連結基を介してフッ素原子が結合した化合物をいう。連結基としては、特に制限されないが、上述の pK_a 8以下の官能基を有する構成成分に

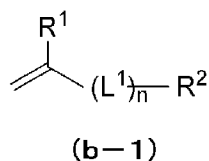
おける連結基を挙げることができる。フッ素含有重合性化合物としては、特に制限されないが、フッ化ビニリデン（VDF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、テトラフルオロエチレン（TFE）、トリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等のフッ素化ビニル化合物、トリフルオロメチルビニルエーテル、ペンタフルオロエチルビニルエーテル等のペルフルオロアルキルエーテル化合物等が挙げられる。

[0090] ビニル系モノマーとしては、特に制限されないが、（メタ）アクリル化合物（M1）等と共重合可能なビニル化合物のうち、 pK_a 8以下の官能基を有する構成成分を導くビニル化合物以外のビニル化合物（M2）が好ましく、例えば、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物等の芳香族ビニル化合物、更には、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、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、 pK_a 8以下の官能基が導入されていない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。

[0091] （メタ）アクリル化合物（M1）、フッ素含有重合性化合物及びビニル化合物（M2）は、それぞれ、置換基を有していてもよい。置換基としては、 pK_a 8以下の官能基以外の基であれば特に制限されず、後述する置換基Zから選択される基が挙げられる。

[0092] （メタ）アクリル化合物（M1）及びビニル化合物（M2）としては、下記式（b-1）で表される化合物が好ましい。この化合物は上述の、 pK_a 8以下の官能基を有する構成成分を導く化合物とは異なるものが好ましい。

[0093] [化1]



[0094] 式中、 R^1 は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好

ましい)、アルケニル基(炭素数2~24が好ましく、2~12がより好ましく、2~6が特に好ましい)、アルキニル基(炭素数2~24が好ましく、2~12がより好ましく、2~6が特に好ましい)、又はアリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましい)を表す。中でも水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0095] R^2 は、水素原子又は置換基を示す。 R^2 として採りうる置換基は、特に限定されないが、アルキル基(分岐鎖でもよいが直鎖が好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、2~6がより好ましく、2又は3が特に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましい)、アラルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~15がより好ましい)、シアノ基が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物を構成するアルキル基の炭素数と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0096] L^1 は、連結基であり、特に限定されないが、上述の pK_a 8以下の官能基を有する構成成分における連結基が挙げられる。

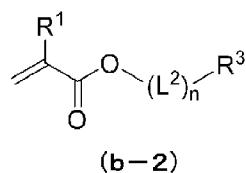
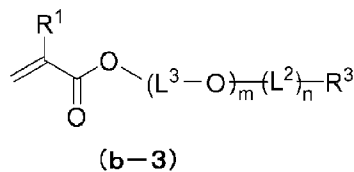
L^1 が $-CO-O-$ 基又は $-CO-N(R^N)-$ 基(R^N は上記の通りである。)を採る場合(ただし、 $-O-$ 又は $-N(R^N)-$ が R^2 と結合する態様)、上記式(b-1)で表される化合物は(メタ)アクリル化合物(M1)に相当し、それ以外はビニル化合物(M2)に相当する。

[0097] n は0又は1であり、1が好ましい。ただし、 $-(L^1)_n-R^2$ が1種の置換基(例えばアルキル基)を示す場合、 n を0とし、 R^2 を置換基(アルキル基)とする。

[0098] 上記(メタ)アクリル化合物(M1)としては、下記式(b-2)又は(b-3)で表される化合物も好ましい。これらの化合物は上述の、 pK_a 8以下の官能基を有する構成成分を導く化合物とは異なるものが好ましい。

[0099]

[化2]



[0100] R^1 、 n は上記式 (b-1) と同義である。

R^3 は、 R^2 と同義である。

L^2 は、連結基であり、上記 L^1 と同義である。

L^3 は、連結基であり、上記 L^1 と同義であるが、炭素数1～6（好ましくは2～4）のアルキレン基が好ましい。

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

[0101] 上記式 (b-1) ～ (b-3) において、重合性基を形成する炭素原子であって R^1 が結合していない炭素原子は無置換炭素原子 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) として表しているが、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 としてとりうる上記基が挙げられる。

また、式 (b-1) ～ (b-3) において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基など置換基を採ることがある基については、本発明の効果を損なわない範囲で置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、例えば後述する置換基Zから選択される基が挙げられ、具体的にはハロゲン原子等が挙げられる。

[0102] (メタ) アクリル化合物 (M1) 及びビニル化合物 (M2) の具体例としては、実施例及び後述する直鎖状ポリマーにおける構成成分を導く化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

直鎖状ポリマーは、上記 (メタ) アクリル化合物 (M1)、フッ素含有重合性化合物又はビニル系モノマーを1種有していても、2種以上有していてもよい。

[0103] 直鎖状ポリマーは、数平均分子量が1,000以上のマクロモノマーに由来する構成成分を有する形態と、有さない形態とをとりうる。本発明におい

ては、マクロモノマーに由来する構成成分を有さない形態が好ましい。数平均分子量が1,000以上のマクロモノマーとしては、上記式(b-1)～(b-3)のいずれかで表される化合物を包含しない限り特に制限されず、例えば、特開2015-088486号公報に記載のマクロモノマー(X)が挙げられる。

[0104] 直鎖状ポリマー中の各構成成分の含有量は、特に限定されず、ポリマーの回転半径 α 、更にSP値等を適宜に考慮して決定され、例えば、以下の範囲に設定される。

(メタ)アクリルポリマーにおける各構成成分の含有量は、例えば、全構成成分の合計含有量が100質量%となるように下記の範囲に設定される。

(メタ)アクリル化合物由来の構成成分(pKa8以下の官能基を有する構成成分のうち(メタ)アクリル化合物由来のものと(メタ)アクリル化合物(M1)由来の構成成分)の含有量は、50質量%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%以上であることが更に好ましい。上限含有量は、100質量%とすることもできるが、98質量%以下とすることもできる。

(メタ)アクリル化合物(M1)由来の構成成分(pKa8以下の官能基を有する構成成分を除く。)の含有量は、例えば、45～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましく、70～100質量%であることが更に好ましく、90～98質量%であることが特に好ましい。

pKa8以下の官能基を有する構成成分の含有量は、例えば、0～55質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、3～20質量%であることが更に好ましく、3～7質量%であることが特に好ましい。

ビニル化合物由来の構成成分(pKa8以下の官能基を有する構成成分を除く。)の含有量は、50質量%以下に設定され、0～40質量%であることが好ましく、0～30質量%であることがより好ましい。ビニル化合物の

中でもスチレン化合物に由来する構成成分の含有量は、上記範囲を考慮して設定されるが、好ましくは0～40質量%であり、より好ましくは10～30質量%である。

マクロモノマー由来の構成成分の含有量は、例えば0～30質量%であることが好ましい。

[0105] フッ素系ポリマーにおける各構成成分の含有量は、例えば、全構成成分の合計含有量が100質量%となるように下記の範囲に設定される。

フッ素含有重合性化合物由来の構成成分（pKa 8以下の官能基を有する構成成分のうちフッ素含有重合性化合物由来の構成成分と、pKa 8以下の官能基を有さないフッ素含有重合性化合物由来の構成成分）の含有量は、特に制限されず、例えば、60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い。上限含有量は、100質量%とすることもできるが、97質量%以下であることが好ましく、94質量%以下であることがより好ましい。

フッ素含有重合性化合物由来の構成成分（pKa 8以下の官能基を有する構成成分を除く。）の含有量は、例えば、50～100質量%であることが好ましく、60～100質量%であることがより好ましく、70～100質量%であることが更に好ましい。フッ素含有重合性化合物の中でもフッ化ビニリデン化合物に由来する構成成分の含有量は、上記範囲を考慮して設定されるが、好ましくは50～90質量%であり、より好ましくは60～85質量%である。また、ヘキサフルオロプロピレン化合物に由来する構成成分の含有量は、上記範囲を考慮して設定されるが、好ましくは10～50質量%であり、より好ましくは15～40質量%である。

pKa 8以下の官能基を有する構成成分の含有量は、例えば、0～30質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましく、0.05～10質量%であることが更に好ましい。

（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分、ビニル化合物由来の構成成分、又はマクロモノマー由来の構成成分の含有量は、それぞれ、特に制

限されず、例えば0～15質量%とすることができる。

[0106] ビニルポリマーにおける各構成成分の含有量は、例えば、全構成成分の合計含有量が100質量%となるように下記の範囲に設定される。

ビニル系モノマー由来の構成成分（pKa 8以下の官能基を有する構成成分のうちビニル系モノマー由来のものと（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマー由来の構成成分）の含有量は、50質量%を超えていることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。上限含有量は、100質量%とすることもできるが、90質量%以下とすることもできる。

ビニル化合物由来の構成成分（pKa 8以下の官能基を有する構成成分を除く。）の含有量は、例えば、50～90質量%であることが好ましく、60～90質量%であることがより好ましく、65～85質量%であることが更に好ましい。ビニル化合物の中でもスチレン化合物に由来する構成成分の含有量は、上記範囲を考慮して設定されるが、好ましくは0～80質量%であり、より好ましくは10～50質量%である。

pKa 8以下の官能基を有する構成成分の含有量は、例えば、0～30質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましく、0.05～10質量%であることが更に好ましい。

（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分（pKa 8以下の官能基を有する構成成分を除く。）の含有量は、50質量%未満であればよく、例えば、0～40質量%であることが好ましく、0～30質量%であることがより好ましい。

マクロモノマー由来の構成成分の含有量は、例えば0～30質量%であることが好ましい。

[0107] 直鎖状ポリマーは、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、好ましくは下記置換基Zから選択される基が挙げられる。

[0108] 直鎖状ポリマーは、主鎖が有する結合の種類に応じて公知の方法により原料化合物を選択し、原料化合物を重付加又は縮重合等して、合成することが

できる。

[0109] — 置換基 Z —

アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味であるが、ここでは別記する。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 26 のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ～ 23 のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 2 ～ 20 のヘテロ環基で、より好ましくは、少なくとも 1 つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する 5 又は 6 員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、ピロリドン基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ～ 26 のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（上記ヘテロ環基に—O—基が結合した基）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等）、ア

リールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等）、ヘテロ環オキシカルボニル基（上記ヘテロ環基に-O-CO-基が結合した基）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ（-NH₂）、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20のスルファモイル基、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、ベンゾイル、ナフトイル、ニコチノイル等）、アシルオキシ基（アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基を含み、好ましくは炭素数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシ、ヘキサデカノイルオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、クロトノイルオキシ、ニコチノイルオキシ等）、アリーロイルオキシ基（好ましくは炭素数7～23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20のカルバモイル基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、

4-メトキシフェニルチオ等)、ヘテロ環チオ基(上記ヘテロ環基に-S-基が結合した基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1~20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6~42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1~20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アリールオキシシリル基(好ましくは炭素数6~42のアリールオキシシリル基、例えば、トリフェニルオキシシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0~20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、ホスホニル基(好ましくは炭素数0~20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$)、ホスフィニル基(好ましくは炭素数0~20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$)、ホスホン酸基(好ましくは炭素数0~20のホスホン酸基、例えば、 $-PO(OR^P)_2$)、スルホ基(スルホン酸基)、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)が挙げられる。R^Pは、水素原子又は置換基(好ましくは置換基Zから選択される基)である。

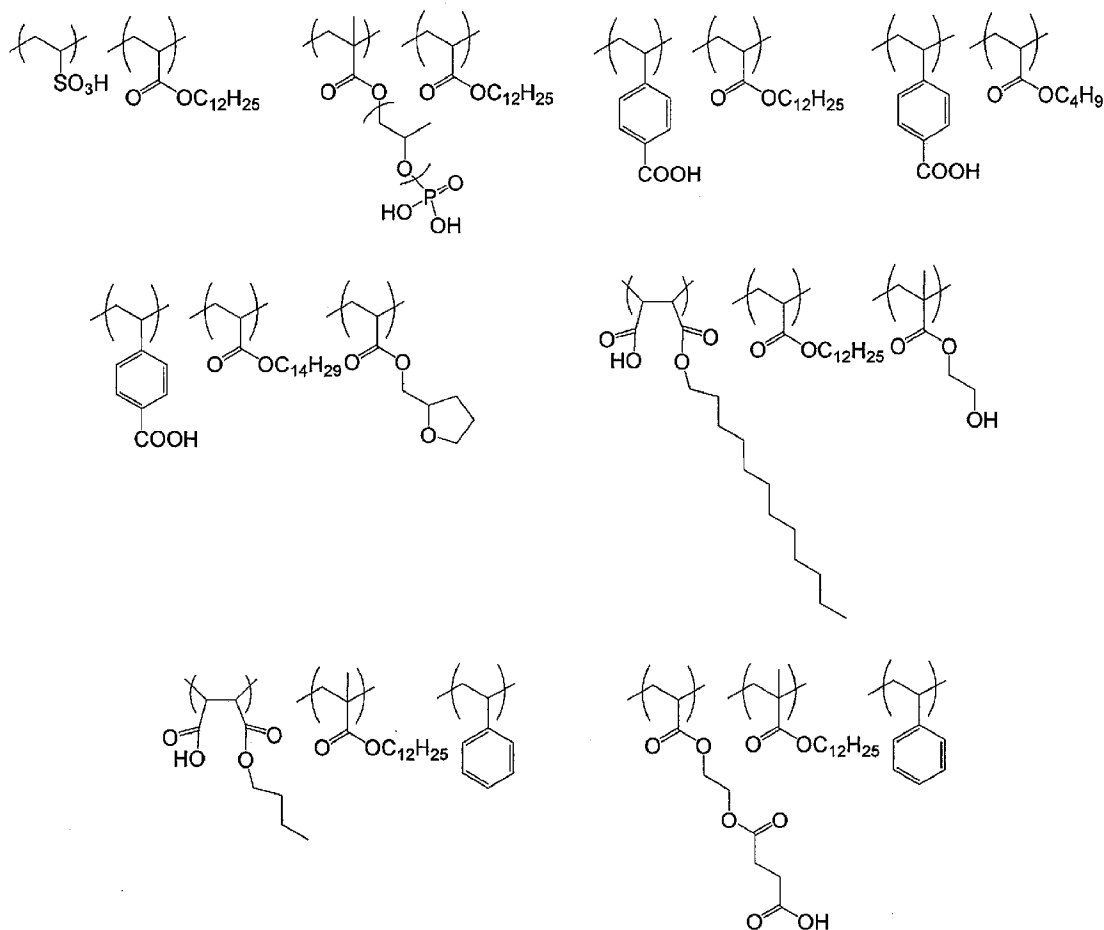
また、これらの置換基Zで挙げた各基は、上記置換基Zが更に置換していてもよい。

上記アルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基及び／又はアルキニレン基等は、環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよい。

[0110] 直鎖状ポリマーの具体例としては、実施例で合成したポリマー以外にも下記に示すポリマーを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない

。なお、下記具体例において構成成分の含有量は、回転半径 α 、更にはS P値等を考慮して、適宜に設定される。

[0111] [化3]



[0112] ポリマーバインダーに含まれる、直鎖状ポリマーは、1種でもよく2種以上であってもよい。また、ポリマーバインダーは、上述の直鎖状ポリマーの作用を損なわない限り、他のポリマー等を含んでいてもよい。他のポリマーとしては、全固体二次電池のバインダーとして通常用いられるポリマーを特に制限されることなく用いることができる。

[0113] 電極組成物が含有するバインダーは1種でも2種以上でもよい。

バインダーの、電極組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散性の改善、及びイオン伝導度の低下抑制の点、更には固体粒子の結着性強化の点で、0.05～8.0質量%であることが好ましく、0.1～6.0質量%

であることがより好ましく、0.2～4.0質量%であることが更に好ましく、0.2～1.0質量%であることが特に好ましい。また、バインダーの、電極組成物の固形分100質量%中の含有量は、同様の理由から、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.2～8質量%であることがより好ましく、0.3～6.0質量%であることが更に好ましく、0.3～1.0質量%であることが特に好ましい。

本発明において、固形分100質量%において、ポリマーバインダーの質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（ポリマーバインダーの合計質量）〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比率は更に500～2がより好ましく、100～10が更に好ましい。

[0114] <分散媒>

本発明の電極組成物は、上記の各成分を分散若しくは溶解させる分散媒を含有する。

このような分散媒としては、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。

[0115] 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。

[0116] エーテル化合物としては、例えば、アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、アルキレングリコールジアルキルエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル等）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン（1，2－、1，3－及び1，4－の各異性体を含む）等）が挙げられる。

[0117] 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。

[0118] アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

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

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、パーフ

ルオロトルエン等が挙げられる。

脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、パラフィン、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油等が挙げられる。

ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリルなどが挙げられる。

エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ペンタン酸ブチル、ペンタン酸ペンチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

[0119] 本発明においては、中でも、エーテル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル化合物が好ましく、エステル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

[0120] 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。

[0121] 分散媒は、固体粒子の分散性の点で、例えば、SP値（単位： $\text{MPa}^{1/2}$ ）が14～24であることが好ましく、15～22であることがより好ましく、17～20であることが更に好ましい。分散媒と直鎖状ポリマーとのSP値の差（絶対値）は、特に制限されず、例えば7.0以下とすることができるが、分散媒中で直鎖状ポリマーの分子鎖が広がって自身の分散性が向上することにより、固体粒子の分散性を更に向上させることができる点で、3以下であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0～1であることが更に好ましい。

分散媒のSP値は、上述のHoy法により算出したSP値を単位 $\text{MPa}^{1/2}$

に換算した値とする。電極組成物が2種以上の分散媒を含有する場合、分散媒のS P値は、分散媒全体としてのS P値を意味し、各分散媒のS P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S P値に代えて各分散媒のS P値を用いること以外は上述のポリマーのS P値の算出方法と同様にして算出する。

主な分散媒のS P値（単位を省略する）を以下に示す。

M I B K（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）、D I B K（17.9）、酪酸ブチル（18.6）、酢酸ブチル（18.9）、トルエン（18.5）、エチルシクロヘキサン（17.1）、シクロオクタン（18.8）、イソブチルエチルエーテル（15.3）、N－メチルピロリドン（NMP、25.4）、パーフルオロトルエン（13.4）

[0122] 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。

[0123] 本発明の電極組成物が含有する分散媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。2種以上の分散媒を含む例として混合キシレン（o－キシレン、p－キシレン、m－キシレン、エチルベンゼンの混合物）等が挙げられる。

本発明において、電極組成物中の、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、電極組成物中、10～80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。

本発明の電極組成物は、上記関係を満たす、無機固体電解質及び活物質とポリマーバインダーとを含有するため、分散性等を損なわずに高い固形分濃度とする（分散媒の含有量を低減する）ことができる。例えば、電極組成物中の分散媒の含有量としては、40質量%以下とすることができ、30質量%以下まで低減できる。このときの含有量の下限は、実際的には5質量%以上であり、10質量%以上であることが好ましい。このような固形分濃度を

高めた電極組成物により、高エネルギー密度化に適した、層厚化した活物質層を形成できる。

[0124] <導電助剤>

本発明の電極組成物は、導電助剤を含有していることが好ましく、例えば、負極活物質としてのケイ素原子含有活物質は導電助剤と併用されることが好ましい。

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

本発明において、活物質と導電助剤とを併用する場合、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際に周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン（好ましくは Li^+ イオン）の挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

[0125] 本発明の電極組成物に含有される導電助剤は、1種でも2種以上でもよい。

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。

本発明の電極組成物が導電助剤を含む場合、電極組成物中の導電助剤の含有量は、固形分100質量%において、0～10質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましい。

[0126] <リチウム塩>

本発明の電極組成物は、リチウム塩（支持電解質）を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はなく、例えば、特開2015-088486号公報の段落0082～0085記載のリチウム塩が好ましい。

本発明の電極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。

[0127] <分散剤>

本発明の電極組成物は、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。

[0128] <他の添加剤>

本発明の電極組成物は、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、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、上述の直鎖状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。

[0129] （電極組成物の調製）

本発明の電極組成物は、無機固体電解質、活物質、上述のポリマーバインダー、分散媒、好ましくは、導電助剤、更には適宜に、リチウム塩、任意の他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、混合物

として、好ましくはスラリーとして、調製することができる。

混合方法は、特に制限されず、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー、ディスクミル、自公転式ミキサー、狭ギャップ式分散機等の公知の混合機を用いて行うことができる。各成分は、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。混合する環境は特に制限されないが、乾燥空気下又は不活性ガス下等が挙げられる。また、混合条件も、特に制限されず、適宜に設定される。

[0130] [全固体二次電池用電極シート]

本発明の全固体二次電池用電極シート（単に、電極シートということもある。）は、全固体二次電池の活物質層又は電極（活物質層と集電体との積層体）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。

本発明の電極シートは、上述の本発明の電極組成物で構成した活物質層を基材表面に有している。そのため、本発明の電極シートは、工業的製造法、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法によっても、層厚が均一で所定形状を有する活物質層を有している。この電極シートは、全固体二次電池の活物質層、基材として集電体を用いた場合には全固体二次電池の電極として用いられる。

[0131] 本発明の電極シートは、活物質層を基材表面に有する電極シートであればよい。また、電極シートは、基材、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、基材、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。電極シートは、上記各層以外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）、コート層等が挙げられる。

[0132] 基材としては、活物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。

[0133] 活物質層は、本発明の電極組成物で形成される。本発明の電極組成物で形成された活物質層において、各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の電極組成物の固形分中における各成分の含有量と同義である。本発明の電極シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚と同じである。

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

なお、固体電解質層、更に本発明の電極組成物で形成されない場合の活物質層は、通常の構成層形成材料で形成される。

[0134] 本発明の電極シートは、基材表面上の活物質層が本発明の電極組成物で形成されている。そのため、本発明の電極シートは、全固体二次電池の活物質層、基材として集電体を用いた場合には全固体二次電池の電極として用いることにより、高いイオン伝導度（低抵抗）を示す全固体二次電池を実現できる。

本発明の全固体二次電池用電極シートは、工業的製造、例えば生産性が高いロール・トゥ・ロール法で作製されても、層厚が均一で所定形状を有する活物質層を備えている。また、本発明の全固体二次電池用電極シートは、そのまま（シート状体の端縁等を切り落とすことなく）全固体二次電池の電極として用いることができる。この全固体二次電池用電極シートを電極として用いると、生産コストを抑えながらも、イオン伝導度の高い低抵抗な全固体二次電池の製造、特に工業的製造の適用に、寄与する。したがって、本発明の全固体二次電池用電極シートは、全固体二次電池の電極を形成しうるシートとして好適に用いられる。本発明において、層厚が均一で所定形状を有する活物質層は、電極組成物の液だれ及び塗布ムラの発生を抑制して形成された活物質層であり、実施例に記載のようにして評価できる。

[0135] [全固体二次電池用電極シートの製造方法]

本発明の全固体二次電池用電極シートの製造方法は、特に制限されず、例えば、基材の表面上（他の層を介していてもよい。）で本発明の電極組成物を製膜（塗布乾燥）して、電極組成物からなる層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、基材と塗布乾燥層とを有するシートを作製することができる。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の電極組成物を塗布し、分散媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の電極組成物を用いてなり、本発明の電極組成物から分散媒を除去した組成からなる層）をいう。塗布乾燥層又は塗布乾燥層からなる活物質層は、本発明の効果を損なわない範囲であれば分散媒が残存していてもよく、残存量としては、例えば、各層中、3質量%以下とすることができる。

本発明の全固体二次電池用電極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。

[0136] こうして、塗布乾燥層からなる活物質層、又は塗布乾燥層を適宜に加圧処理等して作製した活物質層を有する全固体二次電池用電極シートを作製できる。塗布乾燥層の加圧条件等については、後述する、全固体二次電池の製造方法において説明する。

また、本発明の全固体二次電池用シートの製造方法においては、基材、保護層（特に剥離シート）等を剥離することもできる。

[0137] [全固体二次電池]

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

[0138] 負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも1つの層が本発明の電極組成物で形成されており、負極活物質層及び正極活物質層が本発明の電極組成物

で形成されることが好ましい。負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも1つの層が本発明の電極組成物で形成されている本発明の全固体二次電池は、工業的に有利なロール・トゥ・ロール法で製造しても、高いイオン伝導度（低抵抗）を示し、大電流を取り出すこともできる。

本発明の電極組成物で形成された活物質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量について、本発明の電極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電極組成物で形成されない場合、公知の材料を用いることができる。

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

[0139] <正極活物質層及び負極活物質層>

負極活物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。

上記厚さを有する活物質層は、単層（電極組成物の1回塗布）でも複層（電極組成物の複数回塗布）でもよいが、厚層化可能な本発明の電極組成物を用いて単層で層厚の大きい活物質層を形成することが抵抗低減、生産性の点で、好ましい。本発明の電極組成物が好ましく形成可能な厚層化した単層の活物質の層厚は、例えば、70 μm 以上とすることができ、更に、100 μm 以上とすることもできる。

<固体電解質層>

固体電解質層は、全固体二次電池の固体電解質層を形成可能な公知の材料を用いて形成される。その厚さは、特に制限されないが、10～1,000 μm が好ましく、20 μm 以上500 μm 未満がより好ましい。

[0140] <集電体>

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。このような正極集電体及び負極集電体としては電子伝導体が好ましい。

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

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

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

[0141] 集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

集電体の厚さは、特に制限されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0142] <その他の構成>

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

[0143] <筐体>

本発明の全固体二次電池は、用途によっては、上記構造のまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためには更に適当な筐体に封入して用いることが好ましい。筐体は、金属性のものであっても、樹脂

(プラスチック)製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金又は、ステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

[0144] 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。

[0145] 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。各層はそれぞれ接触しており、隣接した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、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。

[0146] 図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用積層体12と称し、この全固体二次電池用積層体12を2032型コインケース11に入れて作製した電池（例えば図2に示すコイン型全固体二次電池）を全固体二次電池13と称して呼び分けることもある。

[0147] （固体電解質層）

固体電解質層は、従来の全固体二次電池に適用されるものを特に制限されることなく用いることができる。この固体電解質層としては、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有し、通常、

活物質を含有しない。

[0148] (正極活物質層及び負極活物質層)

全固体二次電池 10 においては、正極活物質層及び負極活物質層のいずれも本発明の電極組成物で形成されている。好ましくは、正極活物質層と正極集電体とを積層した正極、及び負極活物質層と負極集電体とを積層した負極が基材として集電体を適用した本発明の電極シートで形成されている。

正極活物質層は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、正極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。

負極活物質層は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質、負極活物質と、ポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有する。全固体二次電池 10 においては、負極活物質層をリチウム金属層とすることができる。リチウム金属層としては、リチウム金属の粉末を堆積又は成形してなる層、リチウム箔及びリチウム蒸着膜等が挙げられる。リチウム金属層の厚さは、上記負極活物質層の上記厚さにかかわらず、例えば、1～500 μm とすることができる。

[0149] 正極活物質層 4、固体電解質層 3 及び負極活物質層 2 が含有する無機固体電解質及びポリマーバインダーは、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

[0150] 本発明において、活物質層を本発明の電極組成物で形成すると、工業的に有利なロール・トゥ・ロール法で製造しても、高いイオン伝導度を示す（低抵抗な）全固体二次電池を実現することができる。

[0151] (集電体)

正極集電体 5 及び負極集電体 1 は、それぞれ、上記した通りである。

[0152] [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、本発明の電極組成物等を用いて少なくとも一方の活物質層を形成し

、公知の材料を用いて固体電解質層、適宜に他方の活物質層若しくは電極を形成すること等により、製造できる。

[0153] 本発明の全固体二次電池は、本発明の電極組成物を、基材（例えば、集電体となる金属箔）の表面上に塗布乾燥して、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電極シートの製造方法）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、正極材料（正極組成物）として、正極活物質を含有する電極組成物を製膜して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を製膜して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極材料（負極組成物）として、負極活物質を含有する電極組成物を製膜して、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。

[0154] 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、負極材料（負極組成物）として負極活物質を含有する電極組成物を製膜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製膜して、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。

[0155] 更にまた別の方法としては、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シート、及び全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。次いで、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートと全固体二次電池用固体電解質シートとを、正極活物質層又は負極活物質層と固体電解質層とを接触させた状態に、重ねて、加圧する。こうして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートに固体電解質層を転写する。その後、全固体二次電池用固体電解質シートの基材を剥離した固体電解質層と全固体二次電池用負極シート又は全固体二次電池用正極シートとを（固体電解質層に負極活物質層又は正極活物質層を接触させた状態に）重ねて加圧する。こうして、全固体二次電池を製造することができる。この方法における加圧方法及び加圧条件等は、特に制限されず、後述する加圧工程において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

[0156] 活物質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、電極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、シート成形体を用いることもできる。

上記の製造方法においては、正極組成物及び負極組成物のいずれか1つに本発明の電極組成物を用いればよく、正極組成物及び負極組成物のいずれにも本発明の電極組成物を用いることもできる。

本発明の電極組成物以外の組成物で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。

[0157] <各層の形成（成膜）>

各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。

塗布された組成物は乾燥処理（加熱処理）されることが好ましい。乾燥処理は、組成物をそれぞれ塗布した後に施してもよいし、重層塗布した後に施してもよい。乾燥温度は、特に制限されず、例えば、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、特に制限されないが、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、良好なイオン伝導度を得ることができる。

[0158] 各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、塗布した各組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては特に制限されず、一般的には30～300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。なお、ポリマーバインダーに含まれるポリマーのガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。ただし、一般的にはこのポリマーの融点を越えない温度である。

加圧は塗布溶媒又は分散媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒

又は分散媒が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスを同時及び／又は逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

[0159] 製膜方法（塗工、乾燥、（加熱下）加圧）における雰囲気としては、特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点−20℃以下）、不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用電極シート以外、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。

[0160] 本発明においては、上述の各層の形成、特に本発明の電極組成物の製膜は、枚葉状の基材を用いて所謂バッチ式で行うことができるが、工業的製造方法の中でも生産性が高いロール・トゥ・ロール法によって行うこともできる。

また、全固体二次電池の製造に用いる活物質層は、全固体二次電池用電極シートを切り出し、打抜き等によって準備してもよいが、作製した全固体二次電池用シートをそのまま用いることが生産性及び生産コスト低減の点で好ましい。

[0161] <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。

[0162] [全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源などが挙げられる。その他民生用として、自動車（電気自動車等）、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

実施例

[0163] 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。

[0164] 1. ポリマーの合成、及びバインダー溶液若しくは分散液の調製

後記する化学式、並びに表1に示す各ポリマーを以下のようにして合成した。

[合成例S-1：ポリマーS-1の合成、及びバインダー溶液S-1の調製]

100mLメスシリンダーに、アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）34.9g、無水マレイン酸（富士フイルム和光純薬社製）1.1g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36.0gに溶解してモノマー溶液を調製した。

300mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル18.0gを加え80℃で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、2時間攪拌した。得られた重合液を水／アセトン混合溶媒（70／30重量比）480gに流し込み、10分攪拌したのちに10分間静置した。上澄みを除いた後に得られる沈殿物を酪酸ブチル80gに溶解し、30hPa、60℃で1時間加熱することでメタノールを留去した。

こうして、ポリマーS-1（ランダム共重合体の（メタ）アクリルポリマー）を合成し、ポリマーS-1からなるバインダーの溶液S-1（濃度38質量％）を得た。

[0165] [合成例S-2：ポリマーS-2の合成、及びバインダー溶液S-2の調製）]

オートクレーブに、イオン交換水100質量部、フッ化ビニリデン65質量部、ヘキサフルオロプロペン20質量部及びテトラフルオロエチレン15質量部を加え、更に重合開始剤パーロイルIPP（商品名、化学名：ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、日本油脂社製）1質量部を加えて、40℃で24時間攪拌した。攪拌後、沈殿物をろ過し、100℃で10時間乾燥させた。得られたポリマー10質量部に対して酪酸ブチル150質量部を加えて溶解させた。

こうして、ポリマーS-2（ランダム共重合体のフッ素系ポリマー）を合成し、ポリマーS-2からなるバインダーの溶液S-2（濃度6.3質量％）を得た。

[0166] [合成例S-3：ポリマーS-3の合成、及びバインダー溶液S-3の調製）]

オートクレーブに、イオン交換水100質量部、フッ化ビニリデン70質量部及びヘキサフルオロプロペン30質量部を加え、更に重合開始剤パーロイルIPP（商品名、化学名：ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、

日本油脂社製) 1 質量部を加えて、40℃で24時間攪拌した。攪拌後、沈殿物をろ過し、100℃で10時間乾燥させた。得られたポリマー10質量部に対して酪酸ブチル40質量部を加えて溶解させた。

こうして、ポリマーS-3 (ランダム共重合体のフッ素系ポリマー) を合成し、ポリマーS-3 からなるバインダーの溶液S-3 (濃度20質量%) を得た。

[0167] [合成例S-4 : ポリマーS-4 の合成、及びバインダー溶液S-4 の調製)]

100 mL メスシリンダーに、アクリル酸ドデシル (東京化成工業社製) 34.2 g、フマル酸モノイソプロピル (東京化成工業社製) 1.8 g 及び重合開始剤V-601 (商品名、富士フィルム和光純薬社製) 0.36 g を加え、酪酸ブチル36.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル18.0 g を加え80℃で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、2時間攪拌した。

こうして、ポリマーS-4 (ランダム共重合体の(メタ)アクリルポリマー) を合成し、ポリマーS-4 からなるバインダーの溶液S-4 (濃度40質量%) を得た。

[0168] [合成例S-5 : ポリマーS-5 の合成、及びバインダー溶液S-5 の調製)]

合成例S-1 において、ポリマーS-5 が表1 に示す組成 (構成成分の含有量) となるように各構成成分を導く化合物を用い、V-601 の添加量を1.08 g に変更したこと以外は、合成例S-1 と同様にして、ポリマーS-5 をそれぞれ合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-5 を得た。

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

合成例S-1 において、ポリマーS-6 が表1 に示す組成 (構成成分の含

有量)となるように各構成成分を導く化合物を用い、V-601の添加量を3.16gに変更したこと以外は、合成例S-1と同様にして、ポリマーS-6をそれぞれ合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-6を得た。

[0169] [合成例S-7及びS-8:ポリマーS-7及びS-8の合成、及びバインダー溶液S-7及びS-8の調製]

合成例S-1において、ポリマーS-7及びS-8が表1に示す組成(構成成分の含有量)となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-1と同様にして、ポリマーS-7及びS-8をそれぞれ合成して、各ポリマーからなるバインダーの溶液S-7及びS-8をそれぞれ得た。

[0170] [合成例S-9:ポリマーS-9の合成、及びバインダー溶液S-9の調製]

合成例S-6において、ポリマーS-9が表1に示す組成(構成成分の種類及び含有量)となるように各構成成分を導く化合物を用いたこと以外は、合成例S-6と同様にして、ポリマーS-9を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-9を得た。

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

合成例S-2において、パーロイルIPPの添加量を0.1質量部に変更したこと以外は、合成例S-2と同様にして、ポリマーS-10を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液S-10を得た。

[0171] [合成例S-11:ポリマーS-11の合成、及びバインダー分散液S-11の調製]

100mLメスシリンダーに、メタクリル酸ドデシル(東京化成工業社製)14.4g、ヒドロキシエチルアクリレート(東京化成工業社製)3.6g、こはく酸モノ(2-アクリロイルオキシエチル)18.0g及び重合開始剤V-601(商品名、富士フイルム和光純薬社製)0.36gを加え、

酪酸ブチル 36.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル 18.0 g を加え 80℃ で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃ に昇温し、2 時間攪拌した。

こうして、ポリマー S-11（ランダム共重合体の（メタ）アクリルポリマー）を合成し、ポリマー S-11 からなるバインダーの分散液 S-11（濃度 40 質量%）を得た。この分散液中のバインダーの平均粒子径は 140 nm であった。

[0172] [合成例 T-1：ポリマー T-1 の合成、及びバインダー溶液 T-1 の調製）]

合成例 S-1 において、V-601 の添加量を 0.12 g に変更したこと以外は合成例 S-1 と同様にしてポリマー T-1 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-1 を得た。

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

合成例 S-2 において、パーロイル IPP の添加量を 0.8 質量部に変更したこと以外は合成例 S-2 と同様にしてポリマー T-2 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-2 を得た。

[0173] [合成例 T-3：ポリマー T-3 の合成、及びバインダー溶液 T-3 の調製）]

合成例 S-3 において、パーロイル IPP の添加量を 0.3 質量部に変更したこと以外は合成例 S-3 と同様にしてポリマー T-3 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-3 を得た。

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

合成例 S-4 において、V-601 の添加量を 0.32 g に変更したこと以外は合成例 S-4 と同様にしてポリマー T-4 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-4 を得た。

[0174] [合成例 T-5 : ポリマー T-5 の合成、及びバインダー溶液 T-5 の調製)]

合成例 S-5 において、V-601 の添加量を 1.20 g に変更したこと以外は合成例 S-5 と同様にしてポリマー T-5 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-5 を得た。

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

合成例 S-6 において、V-601 の添加量を 3.30 g に変更したこと以外は合成例 S-6 と同様にしてポリマー T-6 を合成して、このポリマーからなるバインダーの溶液 T-6 を得た。

[0175] [合成例 T-7 : ポリマー T-7 の合成、及びバインダー分散液 T-7 の調製)]

100 mL メスシリンダーに、アクリル酸ドデシル (東京化成工業社製) 38.8 g、マレイン酸 (富士フイルム和光純薬社製) 0.80 g、ポリ (エチレングリコール) ジアクリラート (アルドリッチ社製) 0.40 g 及び重合開始剤 V-601 (商品名、富士フイルム和光純薬社製) 0.36 g を加え、酪酸ブチル 40.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

300 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル 20.0 g を加え 80℃ で攪拌したところへ、上記モノマー溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 2 時間攪拌した後に、90℃ に昇温し、2 時間攪拌した。

こうして、ポリマー T-7 (ランダム共重合体の架橋 (メタ) アクリルポリマー) を合成した。このポリマー T-7 は酪酸ブチルに溶解せず、ポリマー T-7 からなるバインダーは分散液 (濃度 40 質量%) T-7 として得た。この分散液中のバインダーの平均粒子径は 180 nm であった。

[0176] [調製例 T-8 : バインダー溶液 T-8 の調製)]

ポリマー T-8 としてポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVDF-HFP ポリマー、アルマケア社製、質量平均分子量 100,000) を用いた。このポリマー T-8 を酪酸ブチルに溶解させて、

濃度 10 質量%のバインダー溶液 T-8 を調製した。

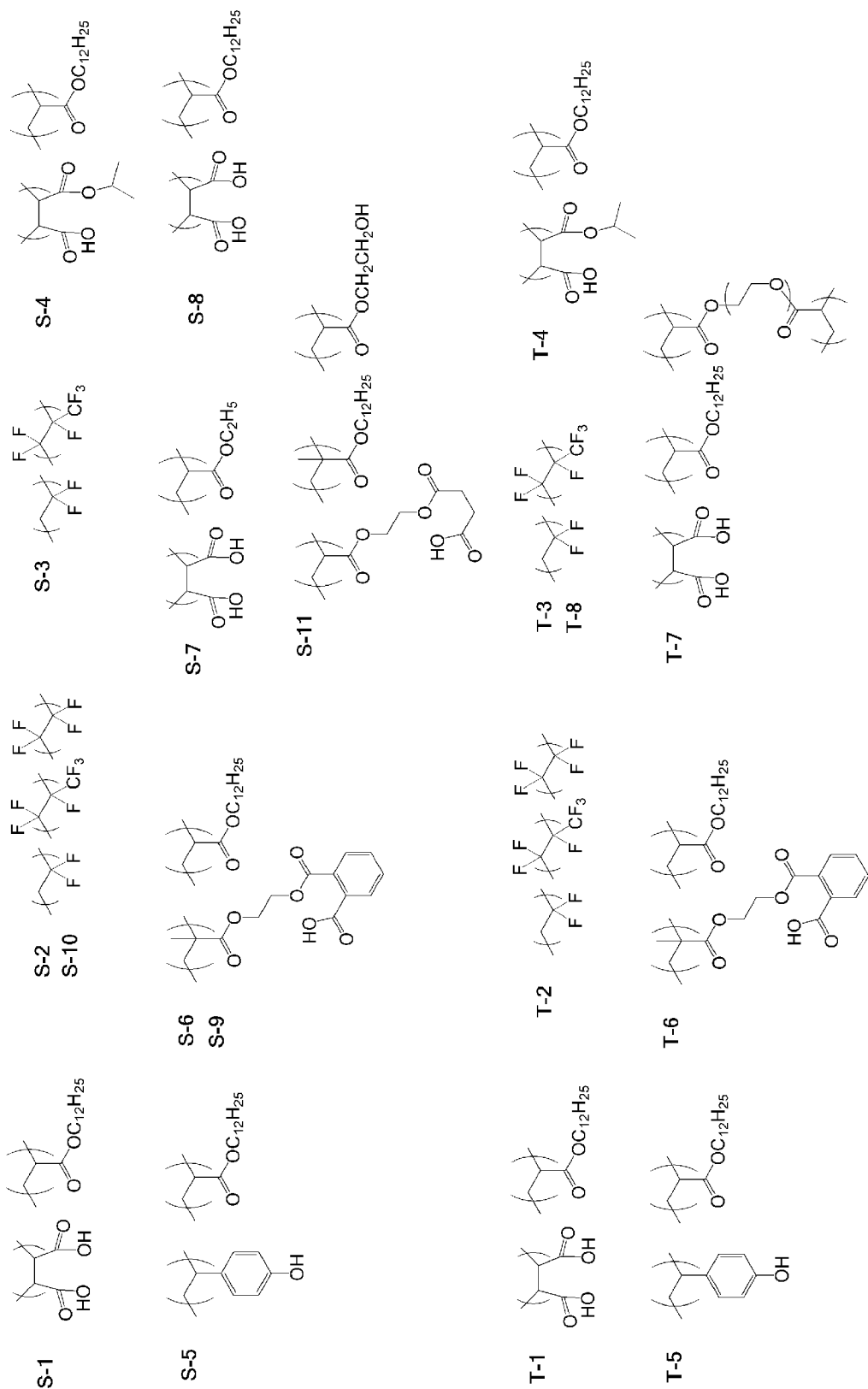
[0177] 合成等した各ポリマーの組成、質量平均分子量、回転半径 α 及び S P 値 ($M P a^{1/2}$) を表 1 に示す。ポリマーの質量平均分子量、回転半径 α 及び S P 値 ($M P a^{1/2}$) は、それぞれ、上記方法により測定した。

なお、ポリマー S-2、S-3、S-10、T-2、T-3 及び T-8 においては、フッ素系ポリマーを構成する構成成分を導く化合物を「/」を用いて「構成成分 M1」欄に併記する。ポリマー T-8 の組成は不明であるので、「含有量」欄及び「S P 値」欄において「-」で示す。

上記ポリマー No. に付した「S」及び「T」は、主に実施例又は比較例の電極組成物に用いるポリマーであることを、より明確に示すものであり、これ以上の意味はない。

[0178] 合成した各ポリマーを以下に示す。各構成成分の含有量（質量%）は表 1 に示す。

[化4]



[0179]

[表1]

表 1

No.	構成成分M1		構成成分M2		構成成分M3		回転半径 α (nm)	質量平均 分子量	SP値 ($\text{MPa}^{1/2}$)
		含有量 (質量%)		含有量 (質量%)		含有量 (質量%)			
S-1	LA	97	マレイン酸	3	-	-	50	81,000	18.9
S-2	VDF/HFP/TFE	65/20/15	-	-	-	-	123	410,000	12.0
S-3	VDF/HFP	70/30	-	-	-	-	172	980,000	12.1
S-4	LA	95	フマル酸モノイソプロピル	5	-	-	85	180,000	18.9
S-5	LA	92	4-ヒドロキシスチレン	8	-	-	37	42,000	19.1
S-6	LA	92	MAEHP	8	-	-	12	13,000	19.0
S-7	EA	97	マレイン酸	3	-	-	55	95,000	20.2
S-8	LA	90	マレイン酸	10	-	-	70	92,000	19.2
S-9	LA	90	MAEHP	10	-	-	16	15,000	19.1
S-10	VDF/HFP/TFE	65/20/15	-	-	-	-	178	1,100,000	12.0
S-11	LMA	40	AEHS	50	HEA	10	140	630,000	21.0
T-1	LA	97	マレイン酸	3	-	-	60	110,000	18.9
T-2	VDF/HFP/TFE	65/20/15	-	-	-	-	140	620,000	12.0
T-3	VDF/HFP	70/30	-	-	-	-	185	1,300,000	12.1
T-4	LA	95	フマル酸モノイソプロピル	5	-	-	72	160,000	18.9
T-5	LA	92	4-ヒドロキシスチレン	8	-	-	30	35,000	19.1
T-6	LA	92	MAEHP	8	-	-	7	10,000	19.0
T-7	LA	97	マレイン酸	2	PEGDA 700	1	114	350,000	18.8
T-8	VDF/HFP	-	-	-	-	-	29	100,000	-

[0180] <表の略号>

表中、構成成分欄中の「－」は該当する構成成分を有していないことを示す。

以下に各構成成分を導く化合物を説明する。なお、下記化合物中のS P値は構成成分（ホモポリマー）としたときの値である。

－ 構成成分M 1 －

L A：ドデシルアクリレート（S P値：1 8. 8 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

E A：エチルアクリレート（S P値：2 0. 1 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

L M A：ドデシルメタクリレート（S P値：1 8. 5 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

V D F：フッ化ビニリデン（S P値：1 3. 1 M P a^{1/2}、シンクエスト社製）

H F P：ヘキサフルオロプロピレン（S P値：9. 4 M P a^{1/2}、シンクエスト社製）

T F E：テトラフルオロエチレン（S P値：1 0. 1 M P a^{1/2}、シンクエスト社製）

－ 構成成分M 2 －

構成成分M 2は、p K a 8以下の官能基を有する構成成分を示す。

マレイン酸：（S P値：2 2. 2 M P a^{1/2}、富士フィルム和光純薬社製）

フマル酸モノイソプロピル：（S P値：2 0. 3 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

4－ヒドロキシスチレン：（S P値：2 1. 9 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

M A E H P：フタル酸モノー2－（メタクリロイルオキシ）エチル（S P値：2 1. 4 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

A E H S：こはく酸モノ（2－アクリロイルオキシエチル）（S P値：2 1. 8 M P a^{1/2}、東京化成工業社製）

[0181] — 構成成分M3 —

構成成分M3は、構成成分M1及びM2のいずれにも相当しない構成成分を示す。

HEA：ヒドロキシエチルアクリレート（SP値：25.9MPa^{1/2}、東京化成工業社製）

PEGDA700：ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（数平均分子量700、SP値：21.7MPa^{1/2}、アルドリッチ社製）

[0182] 2. 硫化物系無機固体電解質の合成

[合成例L-1：メジアン径D_{S1-50}が60nmの無機固体電解質LPS1の合成]

硫化物系無機固体電解質は、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235、及び、A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして合成した。

具体的には、アルゴン雰囲気下（露点-70℃）のグローブボックス内で、硫化リチウム（Li₂S、Aldrich社製、純度>99.98%）2.42g及び五硫化二リン（P₂S₅、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。Li₂S及びP₂S₅の混合比は、モル比でLi₂S：P₂S₅=75：25とした。

次いで、ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度25℃で、回転数700rpmで48時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉末

の硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、以下、 LPS と表記することがある。） 6.20 g を得た。

こうしてメジアン径 D_{S1-50} が 60 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}1$ を合成した。

[0183] [合成例 $\text{L}-2$ ：メジアン径 D_{S2-50} が 1500 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}2$ の合成]

合成例 $\text{L}-1$ において、メカニカルミリング条件を回転数 700 rpm で8時間に変更したこと以外は合成例 $\text{L}-1$ と同様にして、メジアン径 D_{S1-50} が 1500 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}2$ を合成した。

[0184] [合成例 $\text{L}-3$ ：メジアン径 D_{S3-50} が 2900 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}3$ の合成]

合成例 $\text{L}-1$ において、メカニカルミリング条件を回転数 700 rpm で4時間に変更したこと以外は合成例 $\text{L}-1$ と同様にして、メジアン径 D_{S1-50} が 2900 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}3$ を合成した。

[0185] [合成例 $\text{L}-4$ ：メジアン径 D_{S4-50} が 4200 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}4$ の合成]

合成例 $\text{L}-1$ において、メカニカルミリング条件を回転数 650 rpm で4時間に変更したこと以外は合成例 $\text{L}-1$ と同様にして、メジアン径 D_{S1-50} が 4200 nm の無機固体電解質 $\text{LPS}4$ を合成した。

[0186] 3. $\text{NMC} : \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （ニッケルマンガンコバルト酸リチウム）の準備

[合成例 $\text{C}-1$ ：メジアン径 D_{AC-50} が 55 nm の $\text{NMC}1$ の合成]

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンを溶解した水溶液（ 1 mol/L ）に、 60°C にて水酸化ナトリウム及びアンモニアを連続的に供給して pH を 11.3 に調整し、共沈法によりニッケルとマンガンとコバルトとが $33 : 33 : 33$ のモル比で固溶してなる金属複合水酸化物を作製した。この金属複合水酸化物と炭酸リチウムを、 Li 以外の金属（ Ni 、 Co 、 Mn ）の合計のモル数と Li のモル数の比が $1 : 1$ となるように秤量した後、

十分混合し、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、空気雰囲気中で 750°C 、2 時間仮焼成した後、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 850°C で 10 時間本焼成し、室温まで冷却してメジアン径 D_{AC-50} が 55 nm の NMC 1 を合成した。

[0187] [合成例 C-2 : メジアン径 D_{AC-50} が 140 nm の NMC 2 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 800°C 、本焼成温度を 830°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 140 nm の NMC 2 を合成した。

[合成例 C-3 : メジアン径 D_{AC-50} が 200 nm の NMC 3 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 820°C 、本焼成温度を 890°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 200 nm の NMC 3 を合成した。

[合成例 C-4 : メジアン径 D_{AC-50} が 1700 nm の NMC 4 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 900°C 、本焼成温度を 960°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 1700 nm の NMC 4 を合成した。

[合成例 C-5 : メジアン径 D_{AC-50} が 2000 nm の NMC 5 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 930°C 、本焼成温度を 960°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 2000 nm の NMC 5 を合成した。

[合成例 C-6 : メジアン径 D_{AC-50} が 2500 nm の NMC 6 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 930°C 、本焼成温度を 990°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 2500 nm の NMC 6 を合成した。

[0188] [合成例 C-7 : メジアン径 D_{AC-50} が 2600 nm の NMC 7 の合成]

合成例 C-1 において、仮焼成温度を 960°C 、本焼成温度を 990°C とした以外は合成例 C-1 と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が 2600 nm の NMC 7 を合成した。

[合成例C-8：メジアン径 D_{AC-50} が4000nmのNMC8の合成]

合成例C-1において、仮焼成温度を980℃、本焼成温度を1040℃とした以外は合成例C-1と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が4000nmのNMC8を合成した。

[合成例C-9：メジアン径 D_{AC-50} が4600nmのNMC9の合成]

合成例C-1において、仮焼成温度を1000℃、本焼成温度を1080℃とした以外は合成例C-1と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が4600nmのNMC9を合成した。

[合成例C-10：メジアン径 D_{AC-50} が5000nmのNMC10の合成]

合成例C-1において、仮焼成温度を1040℃、本焼成温度を1120℃とした以外は合成例C-1と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が5000nmのNMC10を合成した。

[合成例C-11：メジアン径 D_{AC-50} が5300nmのNMC11の合成]

合成例C-1において、仮焼成温度を1080℃、本焼成温度を1150℃とした以外は合成例C-1と同様にして、メジアン径 D_{AC-50} が5300nmのNMC11を合成した。

[0189] 4. ケイ素 (Si) の準備

ケイ素1：メジアン径 D_{AA-50} = 55nm (アルドリッチ社製)

ケイ素2：メジアン径 D_{AA-50} = 200nm (Silgrain MicroCut、エルケム社製)

ケイ素3：メジアン径 D_{AA-50} = 350nm (Silgrain MicroCut、エルケム社製)

ケイ素4：メジアン径 D_{AA-50} =2000nm (日本NER社製)

ケイ素5：メジアン径 D_{AA-50} =2400nm (日本NER社製)

ケイ素6：メジアン径 D_{AA-50} =2800nm (日本NER社製)

ケイ素7：メジアン径 D_{AA-50} =3000nm (日本NER社製)

ケイ素8：メジアン径 D_{AA-50} =4000nm (日本NER社製)

ケイ素9：メジアン径 D_{AA-50} =5000nm (イプロス社製)

ケイ素 10 : メジアン径 $D_{AA-50} = 5300 \text{ nm}$ (日本 N E R 社製)

[0190] [実施例 1]

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

[0191] <正極組成物の調製>

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 60 g 投入し、上記各合成例 L で合成した、表 2-1 の「無機固体電解質」欄に示す LPS を 10.2 g、及び、分散媒として酪酸ブチル 13 g (総量) を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 (商品名) にこの容器をセットし、25℃で、回転数 200 rpm で 30 分間攪拌した。その後、この容器に、上記各合成例 C で合成した、表 2-2 の「正極活物質」欄に示す正極活物質としての NMC を 25.9 g、導電助剤としてアセチレンブラック (AB) を 0.74 g、表 2-1 の「バインダー溶液又は分散液」欄に示すバインダー溶液又は分散液を 0.19 g (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℃、回転数 200 rpm で 30 分間混合を続け、正極組成物 (スラリー) PK-1 ~ PK-14 及び PKc21 ~ PKc31 をそれぞれ調製した。

[0192] <負極組成物の調製>

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 60 g 投入し、各合成例 L で合成した、表 2-3 の「無機固体電解質」欄に示す LPS を 11.4 g、表 2-3 の「バインダー溶液又は分散液」欄に示すバインダー溶液又は分散液 0.13 g (固形分質量)、及び酪酸ブチルを 25.0 g (総量) 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、上記のようにして準備した、表 2-4 の「負極活物質」欄に示す負極活物質としてのケイ素 (Si) 12.5 g 及び導電助剤として VGC F (昭和電工社製) 1.0 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、負極組成物（スラリー）NK-1～NK-17及びNKc21～NKc31をそれぞれ調製した。

[0193] 調製した各組成物について、粘度（cP）、無機固体電解質及び活物質のメジアン径 D_{S-50} （nm）及び D_{A-50} （nm）、並びに、バインダーを形成するポリマーの質量平均分子量、回転半径 α 、SP値（ $MPa^{1/2}$ ）、活物質に対する吸着率 A_{AM} （%）及び官能基のpKaをそれぞれ表2に示す。また、各組成物に含有される無機固体電解質及び活物質のメジアン径 D_{50} を上記方法により算出して表2の「 D_{50} 」欄に示す（表中の単位は省略する）。更に、各ポリマーのSP値と分散媒のSP値（酪酸ブチルのSP値：18.6 $MPa^{1/2}$ ）との差（絶対値）、及びpKaをそれぞれ算出して、表2の「SP値差」欄及び「pKa」欄に示す。

組成物の粘度（cP）、更に、各メジアン径（nm）、質量平均分子量、回転半径 α 及びSP値（ $MPa^{1/2}$ ）は上記方法により測定又は算出した。活物質に対する吸着率 A_{AM} （%）は下記方法により測定した（表中の単位は省略する）。

表2において、組成物含有量は組成物の全質量に対する含有量（質量%）であり、固形分含有量は組成物の固形分100質量%に対する含有量（質量%）であり、表中では単位を省略する。また、表2に示すSP値及びSP値差の単位は $MPa^{1/2}$ であり、吸着率の単位は質量%であるが、表2においては記載を省略する。

なお、各組成物において、ポリマーS-1～S-10、T-1～T-6及びT-8からなるポリマーバインダーは分散媒に溶解しており、ポリマーS-11及びT-7からなるバインダーは粒子状で分散媒に分散していた。

[0194] [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。

すなわち、ポリマーバインダーを分散媒（酪酸ブチル）に溶解させて濃度1質量%のバインダー溶液を調製した。なお、ポリマーS-11及びT-7

については濃度 1 質量%のバインダー分散液とした。このバインダー溶液若しくは分散液中のポリマーバインダーと活物質との質量比が 4 2 : 1 となる割合で、バインダー溶液若しくは分散液と活物質とを 1 5 m L 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 8 0 r p m 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 μ m のフィルターでろ過し、得られたろ液全量を乾固して、ろ液中に残存しているポリマーバインダーの質量（活物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中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活物質に対する吸着率 A_{AM} （質量%）を算出した。

ポリマーバインダーの吸着率 A_{AM} 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。

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

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。

[0195]

[表2-1]

No.		図3 の点	無機固体電解質			バンダー溶液又は分散液								
			D _{S-50}	組成物 含有量	固形分 含有量	質量平均 分子量	α	SP値	A _{AM}	pKa	組成物 含有量	固形分 含有量		
PK-1		AP	LPS1	60	20.4	27.5	S-1	81000	50	18.9	5	4.1	0.4	0.5
PK-2			LPS3	2900	20.4	27.5	S-2	410000	123	12.0	2	—	0.4	0.5
PK-3		BP	LPS4	4200	20.4	27.5	S-3	980000	172	12.1	5	—	0.4	0.5
PK-4			LPS4	4200	20.4	27.5	S-2	410000	123	12.0	2	—	0.4	0.5
PK-5		CP	LPS4	4200	20.4	27.5	S-4	180000	85	18.9	10	4.1	0.4	0.5
PK-6		GP	LPS3	2900	20.4	27.5	S-5	42000	37	19.1	8	10.1	0.4	0.5
PK-7		DP	LPS2	1500	20.4	27.5	S-9	15000	16	19.1	9	3.2	0.4	0.5
PK-8		FP	LPS3	2900	20.4	27.5	S-4	180000	85	18.9	10	4.1	0.4	0.5
PK-9			LPS1	60	20.4	27.5	S-5	42000	37	19.1	8	10.1	0.4	0.5
PK-10		EP	LPS1	60	20.4	27.5	S-9	15000	16	19.1	9	3.2	0.4	0.5
PK-11		HP	LPS2	1500	20.4	27.5	S-1	81000	50	18.9	5	4.1	0.4	0.5
PK-12			LPS3	2900	20.4	27.5	S-2	410000	123	12.0	2	—	0.4	0.5
PK-13			LPS2	1500	20.4	27.5	S-7	95000	55	20.2	16	4.1	0.4	0.5
PK-14			LPS2	1500	20.4	27.5	S-8	92000	70	19.2	48	4.1	0.4	0.5
PKc21			LPS1	60	20.4	27.5	T-1	110000	60	18.9	8	4.1	0.4	0.5
PKc22			LPS3	2900	20.4	27.5	T-2	620000	140	12.0	5	—	0.4	0.5
PKc23			LPS4	4200	20.4	27.5	T-3	1300000	185	12.1	9	—	0.4	0.5
PKc24			LPS4	4200	20.4	27.5	S-2	410000	123	12.0	2	—	0.4	0.5
PKc25			LPS4	4200	20.4	27.5	T-4	160000	72	18.9	12	4.1	0.4	0.5
PKc26			LPS3	2900	20.4	27.5	T-5	35000	30	19.1	18	10.1	0.4	0.5
PKc27			LPS2	1500	20.4	27.5	T-6	10000	7	19.0	9	3.2	0.4	0.5
PKc28			LPS1	60	20.4	27.5	T-6	10000	7	19.0	9	3.2	0.4	0.5
PKc29			LPS1	60	20.4	27.5	T-7	350000	114	18.8	5	4.1	0.4	0.5
PKc30			LPS3	2900	20.4	27.5	T-8	100000	29	—	0	—	0.4	0.5
PKc31			LPS3	2900	20.4	27.5	T-7	350000	114	18.8	5	4.1	0.4	0.5

[表2-2]

表 2-2

No.	分散媒		正極活物質				導電助劑		D ₅₀	SP 値差	粘度 (cP)	備考	
	組成物 含有量		D _{A-50}	組成物 含有量	固形分 含有量	組成物 含有量	固形分 含有量						
PK-1	酪酸ブチル	26.0	NMC2	140	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	120	0.3	1500	本発明
PK-2	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	6.6	3200	本発明
PK-3	酪酸ブチル	26.0	NMC9	4600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	4500	6.5	3500	本発明
PK-4	酪酸ブチル	26.0	NMC9	4600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	4500	6.6	3300	本発明
PK-5	酪酸ブチル	26.0	NMC9	4600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	4500	0.3	2200	本発明
PK-6	酪酸ブチル	26.0	NMC6	2500	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2600	0.5	560	本発明
PK-7	酪酸ブチル	26.0	NMC4	1700	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	1600	0.5	900	本発明
PK-8	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	0.3	900	本発明
PK-9	酪酸ブチル	26.0	NMC3	200	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	160	0.5	570	本発明
PK-10	酪酸ブチル	26.0	NMC2	140	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	120	0.5	3000	本発明
PK-11	酪酸ブチル	26.0	NMC4	1700	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	1600	0.3	2800	本発明
PK-12	酪酸ブチル	26.0	NMC8	4000	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	3700	6.6	3500	本発明
PK-13	酪酸ブチル	26.0	NMC4	1700	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	1600	1.6	1900	本発明
PK-14	酪酸ブチル	26.0	NMC4	1700	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	1600	0.6	1800	本発明
PKc21	酪酸ブチル	26.0	NMC1	55	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	60	0.3	80	比較例
PKc22	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	6.6	5600	比較例
PKc23	酪酸ブチル	26.0	NMC10	5000	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	4800	6.5	4500	比較例
PKc24	酪酸ブチル	26.0	NMC11	5300	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	5000	6.6	4900	比較例
PKc25	酪酸ブチル	26.0	NMC10	5000	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	4800	0.3	200	比較例
PKc26	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	0.5	280	比較例
PKc27	酪酸ブチル	26.0	NMC5	2000	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	1900	0.4	150	比較例
PKc28	酪酸ブチル	26.0	NMC1	55	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	60	0.4	190	比較例
PKc29	酪酸ブチル	26.0	NMC1	55	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	60	0.2	4500	比較例
PKc30	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	—	250	比較例
PKc31	酪酸ブチル	26.0	NMC7	2600	51.8	70.0	AB	1.5	2.0	2700	0.2	3200	比較例

[表2-3]

表 2-3

No.	図3 の点	無機固体電解質			バインダー溶液又は分散液								
		D ₅₋₅₀	組成物 含有量	固形分 含有量	質量平均 分子量	α	SP値	A _{AM}	pKa	組成物 含有量	固形分 含有量		
NK-1	A	LPS1	60	22.8	45.5	S-1	81000	50	18.9	2	4.1	0.3	0.5
NK-2		LPS3	2900	22.8	45.5	S-2	410000	123	12.0	0	—	0.3	0.5
NK-3	B	LPS4	4200	22.8	45.5	S-10	1100000	178	12.0	3	—	0.3	0.5
NK-4		LPS4	4200	22.8	45.5	S-2	410000	123	12.0	0	—	0.3	0.5
NK-5	C	LPS4	4200	22.8	45.5	S-4	180000	85	18.9	6	4.1	0.3	0.5
NK-6	G	LPS3	2900	22.8	45.5	S-5	42000	37	19.1	3	10.1	0.3	0.5
NK-7	D	LPS2	1500	22.8	45.5	S-6	13000	12	19.0	3	3.2	0.3	0.5
NK-8	F	LPS3	2900	22.8	45.5	S-4	180000	85	18.9	6	4.1	0.3	0.5
NK-9		LPS1	60	22.8	45.5	S-5	42000	37	19.1	3	10.1	0.3	0.5
NK-10	E	LPS1	60	22.8	45.5	S-6	13000	12	19.0	3	3.2	0.3	0.5
NK-11	H	LPS2	1500	22.8	45.5	S-1	81000	50	18.9	2	4.1	0.3	0.5
NK-12		LPS3	2900	22.8	45.5	S-2	410000	123	12.0	0	—	0.3	0.5
NK-13		LPS2	1500	22.8	45.5	S-7	95000	55	20.2	13	4.1	0.3	0.5
NK-14		LPS2	1500	22.8	45.5	S-8	92000	70	19.2	42	4.1	0.3	0.5
NK-15	J	LPS2	1500	22.8	45.5	S-1	81000	50	18.9	2	4.1	0.3	0.5
NK-16	I	LPS2	1500	22.8	45.5	S-6	13000	12	19.0	3	3.2	0.3	0.5
NK-17		LPS3	2900	22.8	45.5	S-11	630000	140	21.0	10	4.5	0.3	0.5
NKc21		LPS1	60	22.8	45.5	T-1	110000	60	18.9	5	4.1	0.3	0.5
NKc22		LPS3	2900	22.8	45.5	T-2	620000	140	12.0	3	—	0.3	0.5
NKc23		LPS4	4200	22.8	45.5	T-3	1300000	185	12.1	5	—	0.3	0.5
NKc24		LPS4	4200	22.8	45.5	S-2	410000	123	12.0	0	—	0.3	0.5
NKc25		LPS4	4200	22.8	45.5	T-4	160000	72	18.9	8	4.1	0.3	0.5
NKc26		LPS3	2900	22.8	45.5	T-5	35000	30	19.1	14	10.1	0.3	0.5
NKc27		LPS2	1500	22.8	45.5	T-6	10000	7	19.0	5	3.2	0.3	0.5
NKc28		LPS1	60	22.8	45.5	T-6	10000	7	19.0	5	3.2	0.3	0.5
NKc29		LPS1	60	22.8	45.5	T-7	350000	114	18.8	3	4.1	0.3	0.5
NKc30		LPS3	2900	22.8	45.5	T-8	100000	29	—	0	—	0.3	0.5
NKc31		LPS3	2900	22.8	45.5	T-7	350000	114	18.8	3	4.1	0.3	0.5

[表2-4]

表 2-4

No.	分散媒		負極活物質			導電助剤			D ₅₀	SP 値差	粘度 (cP)	備考
		組成物 含有量	D _{A-50}	組成物 含有量	固形分 含有量		組成物 含有量	固形分 含有量				
NK-1	酪酸ブチル	50.0	Si1	55	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	1500	本発明
NK-2	酪酸ブチル	50.0	Si6	2800	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	3200	本発明
NK-3	酪酸ブチル	50.0	Si9	5000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	3500	本発明
NK-4	酪酸ブチル	50.0	Si9	5000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	3300	本発明
NK-5	酪酸ブチル	50.0	Si9	5000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	2200	本発明
NK-6	酪酸ブチル	50.0	Si6	2800	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.5	510	本発明
NK-7	酪酸ブチル	50.0	Si5	2400	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.4	900	本発明
NK-8	酪酸ブチル	50.0	Si6	2800	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	900	本発明
NK-9	酪酸ブチル	50.0	Si2	200	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.5	420	本発明
NK-10	酪酸ブチル	50.0	Si1	55	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.4	3000	本発明
NK-11	酪酸ブチル	50.0	Si5	2400	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	2800	本発明
NK-12	酪酸ブチル	50.0	Si8	4000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	750	本発明
NK-13	酪酸ブチル	50.0	Si5	2400	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	1.6	1900	本発明
NK-14	酪酸ブチル	50.0	Si5	2400	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.6	1800	本発明
NK-15	酪酸ブチル	50.0	Si3	350	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	1200	本発明
NK-16	酪酸ブチル	50.0	Si3	350	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.4	1300	本発明
NK-17	酪酸ブチル	50.0	Si8	4000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	2.4	100	本発明
NKc21	酪酸ブチル	50.0	Si1	55	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	90	比較例
NKc22	酪酸ブチル	50.0	Si7	3000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	6000	比較例
NKc23	酪酸ブチル	50.0	Si9	5000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.5	4200	比較例
NKc24	酪酸ブチル	50.0	Si10	5300	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	6.6	4100	比較例
NKc25	酪酸ブチル	50.0	Si9	5000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.3	250	比較例
NKc26	酪酸ブチル	50.0	Si7	3000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.5	220	比較例
NKc27	酪酸ブチル	50.0	Si4	2000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.4	120	比較例
NKc28	酪酸ブチル	50.0	Si1	55	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.4	170	比較例
NKc29	酪酸ブチル	50.0	Si1	55	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.2	4100	比較例
NKc30	酪酸ブチル	50.0	Si7	3000	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	—	280	比較例
NKc31	酪酸ブチル	50.0	Si6	2800	25.0	50.0	VGCF	2.0	4.0	0.2	3200	比較例

[0199] <表の略号>

L P S 1 ~ L P S 4 : 合成例 L - 1 ~ L - 4 で合成した L P S 1 ~ L P S 4

N M C 1 ~ N M C 1 1 : 合成例 C - 1 ~ C - 1 0 で合成した N M C 1 ~ N M

C 1 1

S i 1 ~ S i 1 0 : 上記のようにして準備したケイ素 1 ~ ケイ素 1 0

A B : アセチレンブラック

V G C F : カーボンナノチューブ

[0200] <全固体二次電池用正極シートの作製>

上記で得られた表 3 の「電極組成物 N o .」欄に示す各正極組成物を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にベーカー式アPLICエーター（商品名：S A - 2 0 1、テスター産業社製）を用いて塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、更に 110°C で 1 時間加熱して、正極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を 25°C で加圧（ 10 MPa 、1 分）して、膜厚 $120\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート（表 3 において正極シートと表記する。）1 0 1 ~ 1 1 4 及び c 1 1 ~ c 2 1 をそれぞれ作製した。

[0201] <全固体二次電池用負極シートの作製>

上記で得られた表 3 の「電極組成物 N o .」欄に示す各負極組成物を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、ベーカー式アPLICエーター（商品名：S A - 2 0 1）を用いて塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、更に 110°C で 1 時間加熱して、負極組成物を乾燥（分散媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極組成物を 25°C で加圧（ 10 MPa 、1 分）して、膜厚 $110\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を有する全固体二次電池用負極シート（表 3 において負極シートと表記する。）1 1 5 ~ 1 3 1 及び c 2 2 ~ c 3 2 をそれぞれ作製した。

[0202] <評価 1 : 塗布ムラ試験>

作製した各全固体二次電池用正極シート及び各全固体二次電池用負極シート（縦（長さ） 50 mm × 横（幅） 20 mm ）の活物質層を基材（アルミニウム箔又は銅箔）から剥離した後に、この活物質層の幅方向略中央部分から縦 10 mm × 横 10 mm の試験片 T P を切り出した。なお、各活物質層において、試験片 T P を切り出した縦方向の位置は縦方向の両端を避けた同一位

置とした。この試験片 T P について、定圧厚さ測定器（テクロック社製）を用いて、5 点の層厚を測定し、層厚の算術平均値 Y を算出した。

各測定値とその算術平均値 Y とから、下記式（a）又は（b）で得られる乖離値（％）のうち大きな乖離値（最大乖離値）を下記評価基準にあてはめて、塗布ムラの発生を評価した。本試験において、最大乖離値（％）が小さいほど、活物質層の層厚が均一であること、すなわち電極組成物の塗布ムラの発生を抑制できることを示す。本試験では、評価基準「D」以上が合格レベルである。

式（a）： $100 \times (5 \text{ 点の層厚のうちの最大値} - \text{算術平均値 Y}) / (\text{算術平均値 Y})$

式（b）： $100 \times (\text{算術平均値 Y} - 5 \text{ 点の層厚のうちの最小値}) / (\text{算術平均値 Y})$

層厚の測定箇所は、各試験片 T P について以下の「5 点：A～E」とした。

まず、図 4 に示すように、試験片 T P の縦方向を 4 等分する 3 本の仮想線 y 1、y 2 及び y 3 を引き、次いで、同様にして試験片 T P の横方向を 4 等分する 3 本の仮想線 x 1、x 2 及び x 3 を引き、試験片 T P の表面を格子状に分割する。

測定点は、仮想線 x 1 と y 1 との交点 A、仮想線 x 1 と y 3 との交点 B、仮想線 x 2 と y 2 との交点 C、仮想線 x 3 と y 1 との交点 D、及び仮想線 x 3 と y 3 との交点 E、とする。

— 評価基準 —

A : 最大乖離値 < 1 %

B : 1 % ≤ 最大乖離値 < 3 %

C : 3 % ≤ 最大乖離値 < 5 %

D : $5\% \leq \text{最大乖離値} < 10\%$

E : $10\% \leq \text{最大乖離値} < 20\%$

F : $20\% \leq \text{最大乖離値}$

[0203] <評価2：液だれ試験（形状維持特性）>

上記<評価1：塗布ムラ試験>において層厚測定に用いた試験片TPを切り出した残りの各活物質層について、その幅方向両端縁それぞれからこの端縁に垂直な方向に向かって2mm内側の点を測定点（2点）として、定圧厚さ測定器（テクロック社製）を用いて、層厚X1及びX2を測定した。なお、各活物質層において、測定点の縦方向の位置は縦方向の両端を避けた同一位置とした。

上記<評価1：塗布ムラ試験>における「層厚の算術平均値Y」に対する層厚X1若しくはX2の厚さ比（ $X1/Y$ 、及び $X2/Y$ ）を算出して、その平均値（ X/Y ）を、下記評価基準にあてはめて、液だれの発生を評価した。本試験において、厚さ比の平均値が小さいほど、活物質層の幅方向の層厚が均一であること、すなわち電極組成物の液だれの発生を抑制できることを示す。本試験では、評価基準「D」以上が合格レベルである。

— 評価基準 —

A : $0.95 \leq \text{厚さ比の平均値} (X/Y)$

B : $0.90 \leq \text{厚さ比の平均値} (X/Y) < 0.95$

C : $0.85 \leq \text{厚さ比の平均値} (X/Y) < 0.90$

D : $0.80 \leq \text{厚さ比の平均値} (X/Y) < 0.85$

E : $0.70 \leq \text{厚さ比の平均値} (X/Y) < 0.80$

F : $\text{厚さ比の平均値} (X/Y) < 0.70$

[0204]

[表3]

表 3

シート No.	電極 組成物 No.	バインダ ポリマー No.	塗布ムラ	液だれ	備考1	備考2
101	PK-1	S-1	B	A	正極シート	本発明
102	PK-2	S-2	C	B		本発明
103	PK-3	S-3	C	B		本発明
104	PK-4	S-2	C	B		本発明
105	PK-5	S-4	B	A		本発明
106	PK-6	S-5	B	B		本発明
107	PK-7	S-9	B	A		本発明
108	PK-8	S-4	B	A		本発明
109	PK-9	S-5	B	B		本発明
110	PK-10	S-9	B	A		本発明
111	PK-11	S-1	B	A		本発明
112	PK-12	S-2	C	B		本発明
113	PK-13	S-7	C	A		本発明
114	PK-14	S-8	C	A		本発明
115	NK-1	S-1	A	A	負極シート	本発明
116	NK-2	S-2	B	B		本発明
117	NK-3	S-10	B	B		本発明
118	NK-4	S-2	B	B		本発明
119	NK-5	S-4	A	A		本発明
120	NK-6	S-5	A	B		本発明
121	NK-7	S-6	A	A		本発明
122	NK-8	S-4	A	A		本発明
123	NK-9	S-5	A	B		本発明
124	NK-10	S-6	A	A		本発明
125	NK-11	S-1	A	A		本発明
126	NK-12	S-2	B	B		本発明
127	NK-13	S-7	B	A		本発明
128	NK-14	S-8	B	A		本発明
129	NK-15	S-1	A	A		本発明
130	NK-16	S-6	A	A		本発明
131	NK-17	S-11	C	C		本発明
c11	PKc21	T-1	E	E	正極シート	比較例
c12	PKc22	T-2	F	E		比較例
c13	PKc23	T-3	F	D		比較例
c14	PKc24	S-2	D	D		比較例
c15	PKc25	T-4	D	E		比較例
c16	PKc26	T-5	D	E		比較例
c17	PKc27	T-6	E	E		比較例
c18	PKc28	T-6	E	E		比較例
c19	PKc29	T-7	D	E		比較例
c20	PKc30	T-8	E	E		比較例
c21	PKc31	T-7	E	D		比較例
c22	NKc21	T-1	E	E	負極シート	比較例
c23	NKc22	T-2	F	E		比較例
c24	NKc23	T-3	F	D		比較例
c25	NKc24	S-2	D	D		比較例
c26	NKc25	T-4	D	E		比較例
c27	NKc26	T-5	D	E		比較例
c28	NKc27	T-6	E	E		比較例
c29	NKc28	T-6	E	E		比較例
c30	NKc29	T-7	D	E		比較例
c31	NKc30	T-8	E	E		比較例
c32	NKc31	T-7	E	D		比較例

[0205] <全固体二次電池の製造>

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

[0206] ー 固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用正極シートの正極活物質層上に、下記方法で作製した全固体二次電池用固体電解質シートK-1を固体電解質層が正極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃で50MPa加圧して転写（積層）した後に、25℃、600MPaで加圧することで、膜厚30μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート（正極活物質層の膜厚90μm）101～114及びc11～c21をそれぞれ作製した。

[0207] ー 固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、下記方法で作製した全固体二次電池用固体電解質シートK-1を固体電解質層が負極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃で50MPa加圧して転写（積層）した後に、25℃、600MPaで加圧することで、膜厚30μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート（負極活物質層の膜厚80μm）115～131及びc22～c32をそれぞれ作製した。

[0208] 以下のようにして、全固体二次電池用電極シートの作製に用いた固体二次電池用固体電解質シートK-1を調製した。

ー 無機固体電解質含有組成物K-1の調製 ー

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L-2で合成したLPS8.4g、KYNAR FLEX 2500-20（商品名、PVdF-HFP：ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製）を0.6g（固形分質量）、及び分散媒として酪酸ブチル11gを投入した。その後に、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℃、回転数 150 rpm で 10 分間混合して、無機固体電解質含有組成物（スラリー）K-1 を調製した。

[0209] ー 全固体二次電池用固体電解質シート K-1 の作製 ー

上記で得られた無機固体電解質含有組成物を厚み 20 μm のアルミニウム箔上に、ベーカー式アプリケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）を用いて塗布し、80℃で2時間加熱して、無機固体電解質含有組成物を乾燥（分散媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、120℃の温度及び40 MPa 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 K-1 を作製した。固体電解質層の膜厚は 50 μm であった。

[0210] ー 全固体二次電池の製造 ー

次いで、図 1 に示す層構成を有する全固体二次電池 No. 101 を製造した。

上記で得られた固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート No. 101（固体電解質含有シート K-1 のアルミニウム箔は剥離済み）を直径 14.5 mm の円板状に切り出し、図 2 に示すように、スペーサーとワッシャー（図 2 において図示せず）を組み込んだステンレス製の 2032 型コインケース 11 に入れた。次いで、固体電解質層上に直径 15 mm の円盤状に切り出したリチウム箔を重ねた。その上に更にステンレス箔を重ねた後、2032 型コインケース 11 をかしめることで、図 2 に示す No. 101 の全固体二次電池 13 を製造した。

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

[0211] 上記全固体二次電池 No. 101 の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート No. 101 に代えて表 4 の「電極活物質層（シート No. ）」欄に示す No. で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池 No. 101 の製造と同様にして、全固体二次電池 No. 102～114 及び c101～

c 1 1 1 をそれぞれ製造した。

[0212] また、以下のようにして、図 1 に示す層構成を有する全固体二次電池 N o . 1 1 5 を製造した。

上記で得られた固体電解質を備えた全固体二次電池用負極シート N o . 1 1 5 (固体電解質含有シート K - 1 のアルミニウム箔は剥離済み) を直径 1 4 . 5 m m の円板状に切り出し、図 2 に示すように、スペーサーとワッシャー (図 2 において図示せず) を組み込んだステンレス製の 2 0 3 2 型コインケース 1 1 に入れた。次いで、下記で作製した全固体二次電池用正極シートから直径 1 4 . 0 m m で打ち抜いた正極シート (正極活物質層) を固体電解質層上に重ねた。その上に更にステンレス鋼箔 (正極集電体) を重ねて全固体二次電池用積層体 1 2 (ステンレス鋼箔 - アルミニウム箔 - 正極活物質層 - 固体電解質層 - 負極活物質層 - 銅箔からなる積層体) を形成した。その後、2 0 3 2 型コインケース 1 1 をかしめることで、図 2 に示す全固体二次電池 N o . 1 1 5 を製造した。

[0213] 全固体二次電池 N o . 1 1 5 の製造に用いた全固体二次電池用正極シートを調製した。

ー 正極組成物の調製 ー

ジルコニア製 4 5 m L 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 m m のジルコニアビーズを 1 8 0 個投入し、上記合成例 L - 2 で合成した L P S 2 を 2 . 7 g 、 K Y N A R F L E X 2 5 0 0 - 2 0 (商品名、P V d F - H F P : ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製) を固形分質量として 0 . 3 g 、及び酪酸ブチルを 2 2 g 投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P - 7 (商品名) にこの容器をセットし、2 5 ° C で、回転数 3 0 0 r p m で 6 0 分間攪拌した。その後、正極活物質として $\text{Li}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 7 . 0 g を投入し、同様にして、遊星ボールミル P - 7 に容器をセットし、2 5 ° C 、回転数 1 0 0 r p m で 5 分間混合を続け、正極組成物を調製した。

ー 全固体二次電池用正極シートの作製 ー

上記で得られた正極組成物を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）上に、ベーカー式アプリケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）により塗布し、 100°C で2時間加熱し、正極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を 25°C で加圧（ 10MPa 、1分）し、膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

[0214] 上記全固体二次電池No. 115の製造において、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートNo. 115に代えて表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示すNo. で表わされる、固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シートを用いたこと以外は、全固体二次電池No. 115の製造と同様にして、全固体二次電池No. 116～131及びc112～c122をそれぞれ製造した。

[0215] <評価3：イオン伝導度測定>

製造した各全固体二次電池のイオン伝導度を測定した。具体的には、各全固体二次電池について、 25°C の恒温槽中、1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名、SOLARTRON社製）を用いて、電圧振幅 5mV 、周波数 $1\text{MHz} \sim 1\text{Hz}$ まで交流インピーダンス測定した。これにより、イオン伝導度測定用試料の層厚方向の抵抗を求め、下記式（1）により計算して、イオン伝導度を求めた。

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

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

得られたイオン伝導度 σ が下記評価基準のいずれに含まれるかを判定した

。

本試験におけるイオン伝導度 σ は、評価基準「D」以上が合格である。

－ 評価基準 －

A : $0.60 \leq \sigma$

B : $0.50 \leq \sigma < 0.60$

C : $0.40 \leq \sigma < 0.50$

D : $0.30 \leq \sigma < 0.40$

E : $0.20 \leq \sigma < 0.30$

F : $\sigma < 0.20$

[0216]

[表4]

表 4

No.	層構成		イオン伝導度	備考
	電極活物質層 (シートNo.)	固体電解質層 (シートNo.)		
101	101	K-1	A	本発明
102	102	K-1	B	本発明
103	103	K-1	B	本発明
104	104	K-1	B	本発明
105	105	K-1	A	本発明
106	106	K-1	B	本発明
107	107	K-1	A	本発明
108	108	K-1	A	本発明
109	109	K-1	B	本発明
110	110	K-1	A	本発明
111	111	K-1	A	本発明
112	112	K-1	B	本発明
113	113	K-1	A	本発明
114	114	K-1	A	本発明
115	115	K-1	A	本発明
116	116	K-1	B	本発明
117	117	K-1	B	本発明
118	118	K-1	B	本発明
119	119	K-1	A	本発明
120	120	K-1	B	本発明
121	121	K-1	A	本発明
122	122	K-1	A	本発明
123	123	K-1	B	本発明
124	124	K-1	A	本発明
125	125	K-1	A	本発明
126	126	K-1	B	本発明
127	127	K-1	A	本発明
128	128	K-1	A	本発明
129	129	K-1	A	本発明
130	130	K-1	A	本発明
131	131	K-1	B	本発明
c101	c11	K-1	E	比較例
c102	c12	K-1	E	比較例
c103	c13	K-1	E	比較例
c104	c14	K-1	E	比較例
c105	c15	K-1	E	比較例
c106	c16	K-1	F	比較例
c107	c17	K-1	D	比較例
c108	c18	K-1	D	比較例
c109	c19	K-1	D	比較例
c110	c20	K-1	D	比較例
c111	c21	K-1	D	比較例
c112	c22	K-1	E	比較例
c113	c23	K-1	E	比較例
c114	c24	K-1	E	比較例
c115	c25	K-1	E	比較例
c116	c26	K-1	E	比較例
c117	c27	K-1	F	比較例
c118	c28	K-1	E	比較例
c119	c29	K-1	E	比較例
c120	c30	K-1	E	比較例
c121	c31	K-1	E	比較例
c122	c32	K-1	E	比較例

[0217] 表3及び表4に示す結果から次のことが分かる。

本発明で規定する上記関係を満たさない比較例の電極組成物 P K c 2 1 ~ P K c 3 1 及び N K c 2 1 ~ N K c 3 1 は、塗布ムラの抑制、液だれの抑制、更に全固体二次電池のイオン伝導度の改善を鼎立することができない。このことは、架橋ポリマー T - 7 からなるポリマーバインダーを含有する比較例の電極組成物 P K c 2 9、P K c 3 1、N K c 2 9 及び N K c 3 1 も同様である。

これに対して、本発明で規定するポリマーバインダーを含有し、更に本発明で規定する上記関係を満たす本発明の電極組成物 P K - 1 ~ P K - 1 4 及び N K - 1 ~ N K - 1 7 は、製膜法に適用されても、塗布ムラと液だれとが抑制され、均一で層厚化された所定形状の活物質層を形成できる。これらの電極組成物を全固体二次電池の活物質層の形成に用いることにより、得られる全固体二次電池について、高いイオン伝導度（低抵抗）を実現できる。これらの結果から、本発明の電極組成物の固形分濃度を高めても、また、本発明の電極組成物の塗布量を多くしても、塗布ムラと液だれとを抑制でき、高いイオン伝導度を実現可能な活物質層を形成できることが分かる。

[0218] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0219] 本願は、2020年10月23日に日本国で特許出願された特願2020-177998に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0220] 1 負極集電体
2 負極活物質層
3 固体電解質層
4 正極活物質層
5 正極集電体

6 作動部位

1 0 全固体二次電池

1 1 2 0 3 2 型コインケース

1 2 全固体二次電池用積層体

1 3 コイン型全固体二次電池

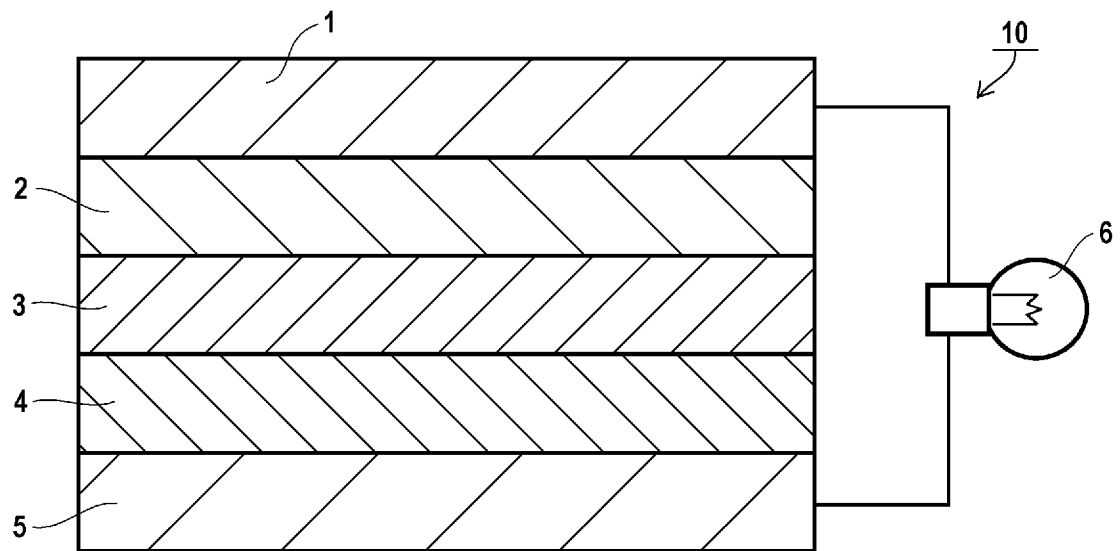
T P 試験片

請求の範囲

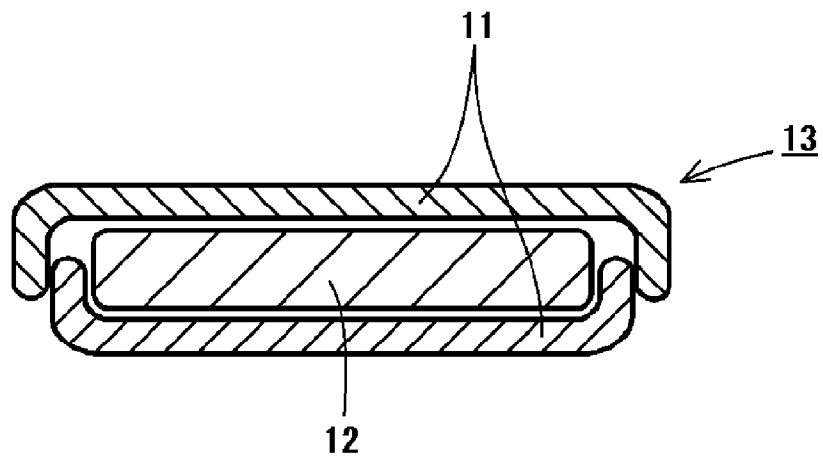
- [請求項1] 周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、活物質と、ポリマーバインダーと、分散媒とを含有する電極組成物であって、
- 前記ポリマーバインダーが直鎖状ポリマーを含んで構成されており、
- 前記ポリマーバインダーの、前記分散媒中における回転半径 α と、前記無機固体電解質及び前記活物質の各メジアン径を含有率で換算したメジアン径 D_{50} とが、前記回転半径 α をx軸、前記メジアン径 D_{50} をy軸とする直交座標系において、A点(50, 60)、B点(178, 4600)、C点(85, 4600)、D点(12, 2000)及びE点(12, 60)を頂点とする多角形の領域内(ただし、境界線上を含む。)にある、電極組成物。
- [請求項2] 前記直鎖状ポリマーのSP値が $16 \sim 20 \text{ MPa}^{1/2}$ である、請求項1に記載の電極組成物。
- [請求項3] 前記ポリマーバインダーの、前記分散媒中における前記活物質に対する吸着率が40%以下である、請求項1又は2に記載の電極組成物。
- [請求項4] 前記直鎖状ポリマーがpKa8以下の官能基を有する構成成分を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の電極組成物。
- [請求項5] 前記ポリマーバインダーが前記分散媒に溶解する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極組成物。
- [請求項6] 前記活物質が構成元素としてケイ素元素を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の電極組成物。
- [請求項7] 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1～6のいずれか1項に記載の電極組成物。
- [請求項8] 前記分散媒のSP値が $14 \sim 24 \text{ MPa}^{1/2}$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の電極組成物。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電極組成物で構成した層を基材表面に有する全固体二次電池用電極シート。
- [請求項10] 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 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電極組成物で構成した層である、全固体二次電池。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電極組成物を基材表面で製膜する、全固体二次電池用電極シートの製造方法。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

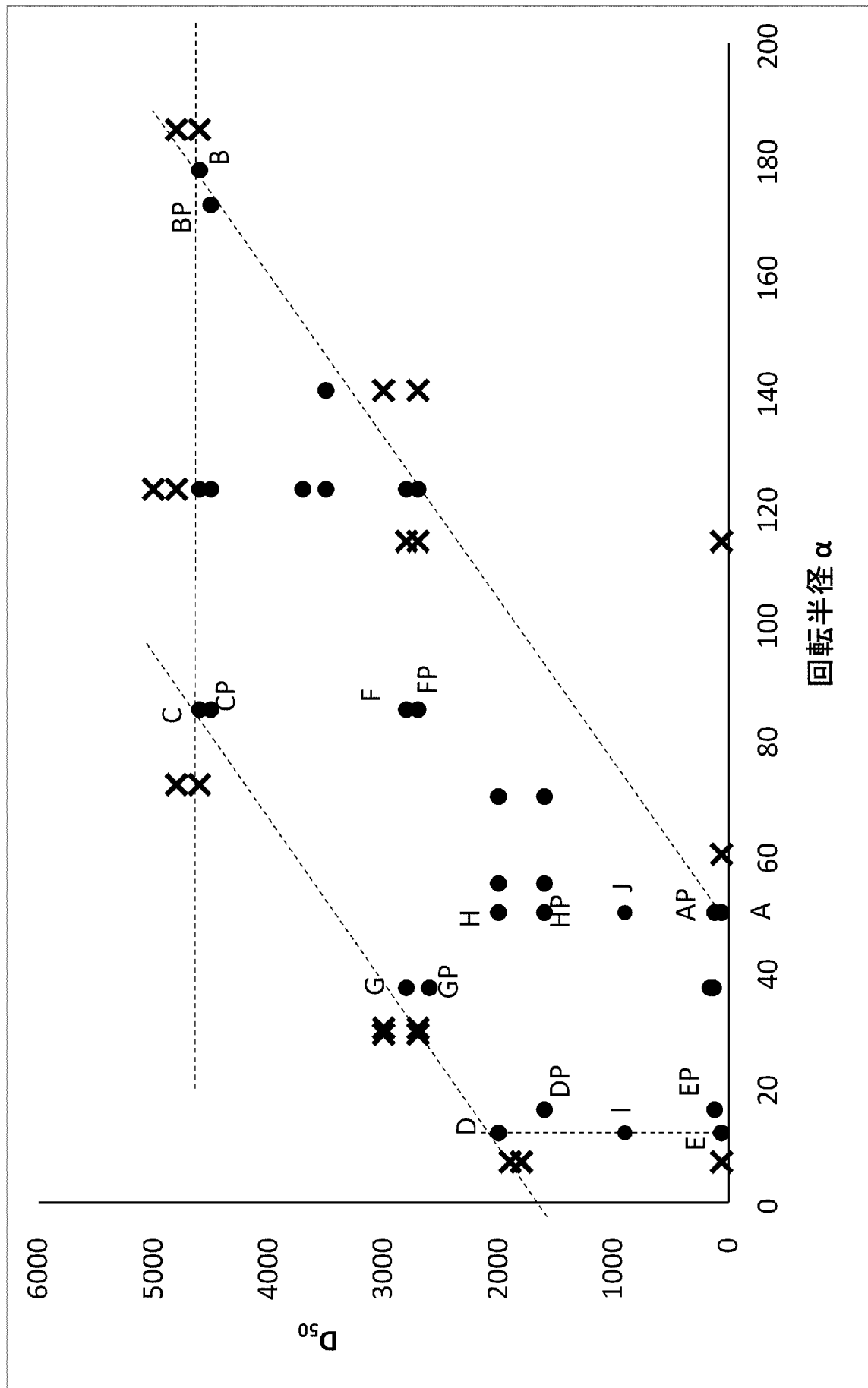
[図1]



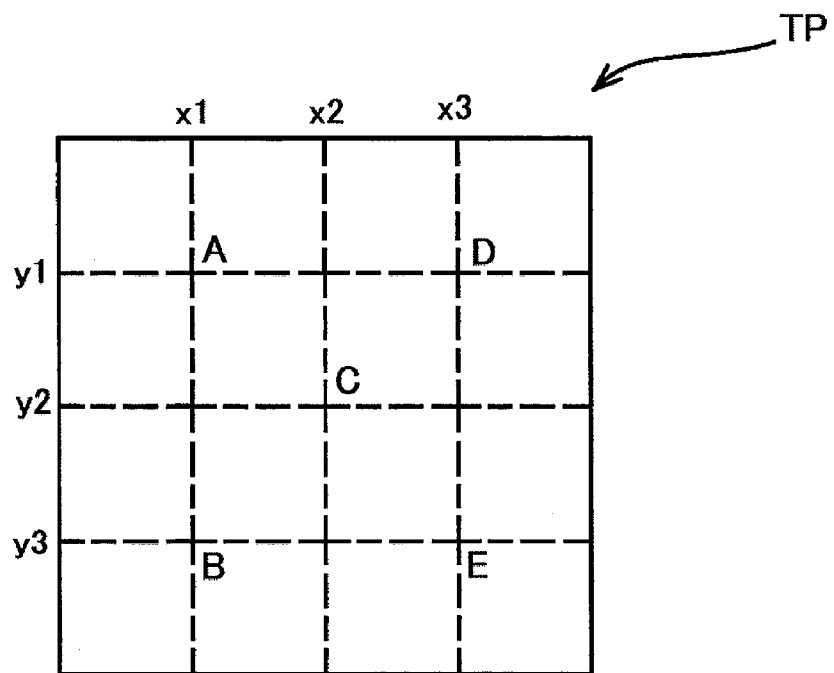
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 14/18(2006.01)n; C08F 20/10(2006.01)n; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)n; **H01M 10/0562**(2010.01)i
 FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134; H01M10/0562; H01M4/139; H01M4/1395; C08F14/18; C08F20/10; H01M10/052

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)

C08F14/18; C08F20/10; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-87881 A (JSR CORP) 05 April 2007 (2007-04-05)	1-12
A	JP 2020-74277 A (LG CHEM, LTD.) 14 May 2020 (2020-05-14)	1-12
A	WO 2017/018456 A1 (FUJIFILM CORP) 02 February 2017 (2017-02-02)	1-12
A	WO 2019/087750 A1 (FUJIFILM CORP) 09 May 2019 (2019-05-09)	1-12

☐ 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

25 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038802

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-87881	A	05 April 2007	(Family: none)	
JP	2020-74277	A	14 May 2020	WO 2016/064256	A1
				EP 3193388	A1
				KR 10-2016-0048697	A
				CN 107078251	A
WO	2017/018456	A1	02 February 2017	US 2018/0090787	A1
				CN 107851841	A
WO	2019/087750	A1	09 May 2019	US 2020/0227726	A1
				EP 3706209	A1
				KR 10-2020-0051012	A
				CN 111247673	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 14/18(2006.01)n; C08F 20/10(2006.01)n; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)n; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/134; H01M10/0562; H01M4/139; H01M4/1395; C08F14/18; C08F20/10; H01M10/052</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F14/18; C08F20/10; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1395; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-87881 A (JSR株式会社) 05.04.2007 (2007-04-05)</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-74277 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.05.2020 (2020-05-14)</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/018456 A1 (富士フイルム株式会社) 02.02.2017 (2017-02-02)</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/087750 A1 (富士フイルム株式会社) 09.05.2019 (2019-05-09)</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2007-87881 A (JSR株式会社) 05.04.2007 (2007-04-05)	1-12	A	JP 2020-74277 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.05.2020 (2020-05-14)	1-12	A	WO 2017/018456 A1 (富士フイルム株式会社) 02.02.2017 (2017-02-02)	1-12	A	WO 2019/087750 A1 (富士フイルム株式会社) 09.05.2019 (2019-05-09)	1-12
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	JP 2007-87881 A (JSR株式会社) 05.04.2007 (2007-04-05)	1-12															
A	JP 2020-74277 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.05.2020 (2020-05-14)	1-12															
A	WO 2017/018456 A1 (富士フイルム株式会社) 02.02.2017 (2017-02-02)	1-12															
A	WO 2019/087750 A1 (富士フイルム株式会社) 09.05.2019 (2019-05-09)	1-12															
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p>☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>25. 11. 2021</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07. 12. 2021</p>															
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 寛之 4X 2930</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>															

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/JP2021/038802

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-87881	A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
JP	2020-74277	A	14.05.2020	WO 2016/064256	A1
				EP 3193388	A1
				KR 10-2016-0048697	A
				CN 107078251	A
WO	2017/018456	A1	02.02.2017	US 2018/0090787	A1
				CN 107851841	A
WO	2019/087750	A1	09.05.2019	US 2020/0227726	A1
				EP 3706209	A1
				KR 10-2020-0051012	A
				CN 111247673	A