

(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
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

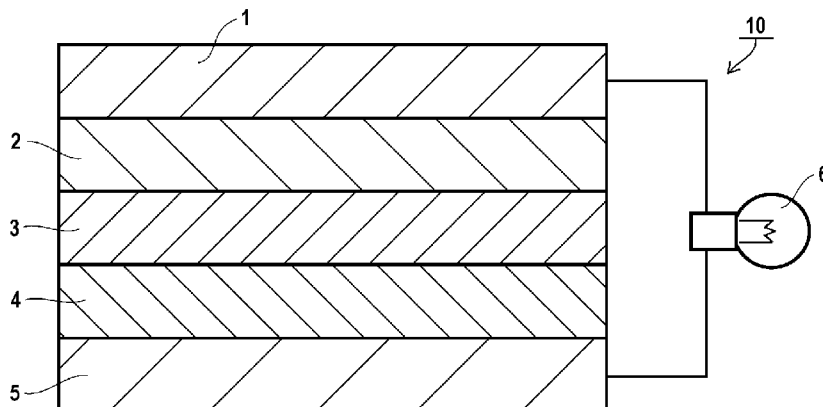
WO 2023/182109 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010142
- (22) 国際出願日: 2023年3月15日(15.03.2023)
- (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 2022-048325 2022年3月24日(24.03.2022) 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: 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: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,

(54) Title: SECONDARY BATTERY BINDER COMPOSITION, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY COMPOSITION, SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY, AND SHEET FOR ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用バインダー組成物、非水二次電池用組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided are: a secondary battery binder composition; a nonaqueous secondary battery composition containing the secondary battery binder composition; and a sheet for an all-solid-state secondary battery and an all-solid-state secondary battery that use the nonaqueous secondary battery composition, and a production method therefor. This secondary battery binder composition contains an organic solvent and a polymer binder dissolved in the organic solvent, wherein a low-boiling-point organic solvent (A) having a boiling point of less than 120 ° C is contained in the binder composition in an amount of 3 to 1.0×10^5 ppm.

〔続葉有〕



WO 2023/182109 A1

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 有機溶媒と、この有機溶媒に溶解しているポリマーバインダーとを含有する二次電池用バインダー組成物であって、バインダー組成物中に沸点120℃未満の低沸点有機溶媒(A)を $3 \sim 1.0 \times 10^5$ ppm含有する、二次電池用バインダー組成物、この二次電池用バインダー組成物を含有する非水二次電池用組成物、更にこの非水二次電池用組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池とこれらの製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用バインダー組成物、非水二次電池用組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用バインダー組成物、非水二次電池用組成物、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池（非水二次電池ともいう。）は、負極と、正極と、負極及び正極の間に非水溶液系電解質とを有し、両極間にリチウムイオン等の特定の金属イオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。このような非水二次電池として、有機電解液を用いた非水電解液二次電池と全固体二次電池が幅広い用途に用いられている。特に全固体二次電池は、負極、電解質、正極の全てが固体からなり、非水電解液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、電極と固体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、全固体二次電池は、非水電解液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] 非水電解液二次電池における電極層（負極活物質層、正極活物質層）及び全固体二次電池における構成層（固体電解質層、負極活物質層、正極活物質層等）は、生産性の向上等を考慮して、通常、活物質、無機固体電解質等の各層を構成する原料化合物、更に原料化合物を結着させるポリマーバインダー等を含有する組成物（構成層形成材料）を用いて形成される。例えば、特許文献1には、「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（A）と、 Log P 値が1.2以下の分散媒体（B）と Log P 値が2以上の分散媒体（C）とを含み、前記分散媒体（B）に対する前記分散媒体（C）の質量比（C）／（B）が $100000 \geq (C) / (B) \geq 10$ である固体電解質組成物」が記載されている。また、特許文献2には、電極活物質と、「芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域を有する重合体からなる粒子状重合体と、水とを含み、前記粒子状重合体の体積平均粒子径が、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上 $0.6 \mu\text{m}$ 未満である、非水二次電池電極用バインダー組成物」とを含む、非水二次電池電極スラリー組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017／209233号

特許文献2：国際公開第2020／158626号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非水電解液二次電池の電極層及び全固体二次電池の構成層は固体粒子（活物質、導電助剤、無機固体電解質等）で形成されるため、固体粒子同士の界面接触状態、更には固体粒子と集電体との界面接触状態が制約され、その結果、界面抵抗が上昇しやすく、また、固体粒子同士を強固な密着力（結着力）で密着させることもできない。この界面抵抗の上昇は、全固体二次電池の電池抵抗の上昇（イオン伝導度の低下）だけでなく、サイクル特性の低下をも引き起こす。そのうえ、固体粒子同士の密着力も十分ではないため、サイクル特性の更なる低下を招くことになる。

電池特性低下の要因となる抵抗の上昇は、固体粒子の界面接触状態だけでなく、構成層中に固体粒子が不均一に存在（配置）していること、更には構成層の表面平坦性も要因となる。そのため、構成層を構成層形成材料で形成する場合、構成層形成材料には、調製直後の固体粒子の優れた分散性（初期

分散性)を安定して維持する特性(分散安定性)と、適度な粘度を有して流動性が高く良好な塗膜を形成できる特性(ハンドリング性)とが要求される。

[0006] ところで、構成層形成材料に用いるポリマーバインダーは、ポリマーを合成した後に固化、乾燥した固体状物として用いることもできるが、作業性の改善、環境負荷の低減、コスト削減等の工業的製造の観点から、ポリマー液(溶液又は分散液)として用いることが有利である。

そこで、ポリマー液について検討を進めたところ、調製直後のポリマー溶液であっても、初期分散性及び分散安定性(併せて分散特性ということがある。)とハンドリング性とに優れた非水二次電池用組成物を調製できないことがあることが分かった。加えて、調製後から時間が経過したポリマー溶液は、非水二次電池の電池特性、例えばイオン伝導度を大幅に低下させる(保存安定性に劣る)ことも分かった。このような問題は、無機固体電解質、活物質等に吸着しやすい官能基、部分構造等を有するポリマーを含有していると顕著になることも判明した。

しかし、特許文献1においても、また二次電池用バインダー組成物に関する特許文献2においても、この観点からの検討はなされていない。

[0007] 本発明は、優れた保存安定性を発現する二次電池用バインダー組成物であって、優れた分散特性及びハンドリング性を示す非水二次電池用組成物を調製可能な二次電池用バインダー組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、優れた分散特性及びハンドリング性を示す非水二次電池用組成物であって、低抵抗でサイクル特性にも優れた非水二次電池の実現を可能とする非水二次電池用組成物を提供することを課題とする。更に、本発明は、この非水二次電池用組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、ポリマーバインダーを形成するポリマーを含む二次電池用バ

インダー組成物（以下、単にバインダー組成物ということがある。）について種々検討を重ねた結果、ポリマーを有機溶媒に溶解する特性を付与して有機溶媒に溶解させたポリマー溶液（組成物）に、沸点が 120°C 未満の有機溶媒を $3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ ppm}$ の質量割合で共存させることにより、ポリマー溶液の経時による保存安定性を実現可能としながらも、分散特性及びハンドリング性に優れた非水二次電池用組成物を調製できることを見出した。更に、このポリマー溶液を用いて調製した無機固体電解質組成物が、優れた分散特性及びハンドリング性を発現して、固体粒子を強固に密着（結着）させた低抵抗の電極層又は構成層を形成することができ、更には低抵抗でサイクル特性にも優れた非水二次電池を実現できることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0009] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>有機溶媒と、この有機溶媒に溶解しているポリマーバインダーとを含有する二次電池用バインダー組成物であって、

バインダー組成物中に沸点 120°C 未満の低沸点有機溶媒（A）を $3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ ppm}$ 含有する、二次電池用バインダー組成物。

<2>有機溶媒が、低沸点有機溶媒（A）と、沸点 120°C 以上の高沸点有機溶媒（B）を含む、<1>に記載の二次電池用バインダー組成物。

<3>ポリマーバインダーを構成するポリマーが、下記官能基群（I）から選択される官能基を少なくとも1つ含む構成成分を有する、<1>又は<2>に記載の二次電池用バインダー組成物。

（官能基群（I））

エステル基、カルボキシ基、ジカルボン酸基、カーボネート基、チオエステル基、チオカーボネート基、アミド基、ウレタン基、ウレア、イミド基

<4>ポリマーバインダーを構成するポリマーが、（メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構成成分を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の二次電池用バインダー組成物。

<5>低沸点有機溶媒（A）のLog P値が2.0以下である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の二次電池用バインダー組成物。

<6>低沸点有機溶媒（A）の沸点が90℃以下である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の二次電池用バインダー組成物。

<7>二次電池用バインダー組成物における低沸点有機溶媒（A）の含有率が3～ 3.0×10^3 ppmである、<1>～<6>のいずれか1つに記載の二次電池用バインダー組成物。

<8>上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の二次電池用バインダー組成物を含有する非水二次電池用組成物。

<9>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を含有する<8>に記載の非水二次電池用組成物。

<10>無機固体電解質が硫化物系無機固体電解質である、<9>に記載の非水二次電池用組成物。

<11>活物質を含有する、<8>～<10>のいずれか1つに記載の非水二次電池用組成物。

<12>上記<8>～<11>のいずれか1つに記載の非水二次電池用組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。

<13>正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、

正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層の少なくとも1つの層が、<8>～<11>のいずれか1つに記載の非水二次電池用組成物で構成した層である、全固体二次電池。

<14>上記<8>～<11>のいずれか1つに記載の非水二次電池用組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。

<15>上記<14>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

[0010] 本発明のバインダー組成物は、経時による安定性（保存安定性）に優れる

とともに、非水二次電池用組成物の調製材料として用いられることにより、非水二次電池用組成物の分散特性及びハンドリング性を改善できる。また、本発明の非水二次電池用組成物は、優れた分散特性及びハンドリング性を示し、非水二次電池の構成層形成材料として用いられることにより、固体粒子を強固に密着（結着）させた低抵抗の電極層又は構成層を形成でき、低抵抗でサイクル特性にも優れた非水二次電池を実現できる。特に、本発明は、この優れた特性を有する非水二次電池用組成物を構成層形成材料として用いることにより、固体粒子を強固に密着（結着）させた低抵抗の構成層を有する全固体二次電池用シート、及び低抵抗でサイクル特性にも優れた全固体二次電池、更にこれら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

[0011] [図1]図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池を模式化して示す縦断面図である。

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

発明を実施するための形態

[0012] 本発明において、成分の含有量、物性等について、数値範囲を示して説明する場合、数値範囲の上限値及び下限値を別々に説明するときは、いずれかの上限値及び下限値を適宜に組み合わせて、特定の数値範囲とすることができ。一方、「～」を用いて数値範囲を説明するときは、「～」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。また、「～」を用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、特定の数値範囲として「～」の前後に記載された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。

[0013] 本発明において、ポリマーは、重合体を意味し、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。

本発明において、ポリマー及び重合鎖の主鎖とは、ポリマー又は重合鎖を構成する、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、ポリマー又は重合鎖を構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖となる。ただし、ポリマー又は重合鎖の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。

[0014] [二次電池用バインダー組成物]

本発明の二次電池用バインダー組成物は、有機溶媒と、有機溶媒に溶解しているポリマーバインダーとを含んでおり、有機溶媒として、バインダー組成物中における含有率が $3 \sim 1.0 \times 10^5$ ppmの沸点 120°C 未満の低沸点有機溶媒（A）を含有し、更に、低沸点有機溶媒（A）以外の有機溶媒（以下、高沸点有機溶媒（B）という。）を含有している。

このような組成を有するバインダー組成物は、上述のように、経時による保存安定性に優れている。本発明において、「保存安定性に優れる」とは、特に制限されないが、例えば、後述する実施例における「保存安定性試験」において、調製直後のバインダー組成物を用いて製造した全固体二次電池のイオン伝導度に対して、調製後 60°C の環境下で1週間放置（保存）したバインダー組成物を用いて製造した全固体二次電池のイオン伝導度の変化率が30%以下であることをいう。

本発明のバインダー組成物は、更に、非水二次電池用組成物の分散特性及びハンドリング性を改善して、優れた分散特性及びハンドリング性を示す非水二次電池用組成物を調製できる。

このような保存安定性及び非水二次電池用組成物の特性改善作用に優れる本発明のバインダー組成物は、調製直後だけでなく、調製から経時後であっても、また、バインダー組成物が含有するポリマーが無機固体電解質、活物質等に吸着しやすい官能基、部分構造等を有するポリマーであっても、優れた分散安定性及びハンドリング性を示す非水二次電池用組成物を調製することができる。その結果、この非水二次電池用組成物は、固体粒子が強固に密着した低抵抗の構成層を有する全固体二次電池用シート、更には低抵抗で優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を製造することができる。

[0015] 本発明のバインダー組成物が奏する上記作用効果は、バインダー組成物についての各種検討の結果、見出されたものであり、その理由の詳細はまだ明らかではない。

考えられる理由の一例として次の理由が挙げられる。すなわち、低沸点有機溶媒（A）は、一般的に、分子量が小さく、バインダー組成物（高沸点有機溶媒（B））中において分子の運動が比較的自由となる。そのため、低沸点有機溶媒（A）は、有機溶媒中に溶解して分子構造が広がっているポリマーバインダーによる無機固体電解質等の分散特性及びハンドリング性の向上を補助することができると考えられる。その一方で、有機溶媒中で分子構造が広がっているポリマー分子との衝突頻度が高沸点溶媒（B）よりも高くなってポリマーとの相互作用ないし反応をしやすくなり（ポリマー分子の構造変化等が起こりやすくなって）、バインダー組成物の経時による保存安定性を低下させうる。しかし、バインダー組成物中の低沸点有機溶媒（A）の存在量（含有率）を上記範囲に設定することにより、上記分散特性向上等の補助効果とポリマーとの相互作用とをバランスよく両立して、上記作用効果を奏すると考えられる。

[0016] 本発明のバインダー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。バインダー組成物が非水系組成物であると、バインダーポリマーを溶解させることができるうえ、後述する非水二次電池用組成物中の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、バインダー組成物中に含有している水の量（バインダー組成物に対する質量割合）を示し、具体的には、0.02 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、カールフィッシャー滴定を用いて測定された値とする。

[0017] 本発明のバインダー組成物は、有機溶媒（低沸点有機溶媒（A）及び高沸点有機溶媒（B））とポリマーバインダーとを含有していればよく、無機固体電解質、活物質等の構成層を形成する原料化合物を含有していてもよい。ただし、本発明のバインダー組成物は、構成層形成材料である本発明の非水

二次電池用組成物の調製材料として用いられるものであるから、上記の構成層を形成する原料化合物を含有していないことが好ましい。本発明において、原料化合物を含有していないとは、不可避免的に含有される原料化合物をも排除するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲、例えば、バインダー組成物中に50質量%以下の含有率であれば含有していてもよいことを意味し、好ましくは各原料化合物の含有率が7質量%以下である。

[0018] 本発明のバインダー組成物は、上述の優れた保存安定性を示すため、全固体二次電池の構成層形成材料（非水二次電池用組成物）を調製する材料として、また、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の構成層を形成する材料として、好ましく用いられる。

[0019] 以下、本発明のバインダー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。

<有機溶媒>

本発明のバインダー組成物は、有機溶媒として、低沸点有機溶媒（A）と高沸点有機溶媒（B）とを含んでおり、低沸点有機溶媒（A）と高沸点有機溶媒（B）とは互いに相溶して混合溶媒となっていることが好ましい。有機溶媒が全体としてポリマーバインダーを構成するポリマーを溶解させ、かつ上記範囲の含有率で低沸点有機溶媒（A）を含有していることにより、上述の作用効果を奏する。

本発明において、低沸点有機溶媒（A）とは沸点が120℃未満の有機溶媒をいい、高沸点有機溶媒（B）とは沸点が120℃以上の有機溶媒をいう。ここで、「沸点」は、圧力101325Paでの沸点を意味し、101325Paの圧力環境下において定法により測定できる。

有機溶媒としては、後述するポリマーバインダー（ポリマーバインダーを構成するポリマー）を溶解するものであればよく、ポリマーバインダーの種類、化学構造等に応じて適宜に決定される。このような有機溶媒としては、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、エステル化合物、ケトン化合物、アルコール化

合物、鎖状エーテル化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、含ハロゲン化合物、ヘテロ環化合物、炭化水素化合物（脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物）、アミド化合物、アミン化合物等が挙げられる。

[0020] エステル化合物としては、分子内にエステル結合（ $-\text{CO}-\text{O}-$ ）を有する化合物が挙げられる。エステル化合物としては、特許文献1の段落[0044]～段落[0046]に記載された式（SB-31）で表される化合物、更に段落[0087]に記載の化合物が挙げられる

ケトン化合物としては、分子内にカルボニル結合（ $-\text{CO}-$ ）を有する化合物が挙げられる。ただし、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合等を構成するカルボニル結合は含まない。ケトン化合物としては、特許文献1の段落[0054]～段落[0057]に記載された式（SB-61）で表される化合物、更に段落[0078]～段落[0080]に記載の化合物が挙げられる。

アルコール化合物としては、分子内に水酸基（ $-\text{OH}$ ）を有する化合物が挙げられる。アルコール化合物としては、特許文献1の段落[0058]～段落[0061]に記載された式（SB-71）で表される化合物が挙げられる。

[0021] 鎖状エーテル化合物としては、分子内にエーテル結合（ $-\text{O}-$ ）を有する非環状（直鎖状又は分岐状）の化合物が挙げられる。鎖状エーテル化合物としては、特許文献1の段落[0040]～段落[0043]に記載された式（SB-21）で表される化合物、更に段落[0085]～段落[0086]に記載の化合物が挙げられる。

カーボネート化合物としては、分子内にカーボネート結合（ $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ）を有する化合物が挙げられる。カーボネート化合物としては、特許文献1の段落[0047]～段落[0049]に記載された式（SB-41）で表される化合物が挙げられる。

ニトリル化合物としては、分子内にニトリル基（ $-\text{CN}$ ）を有する化合物が挙げられる。ニトリル化合物としては、特許文献1の段落[0050]～

段落〔0053〕に記載された式（SB-51）で表される化合物、更に段落〔0077〕に記載の化合物が挙げられる。

[0022] 含ハロゲン化合物としては、分子内にハロゲン原子を有する化合物が挙げられる。なお、エステル化合物等の上述の化合物に相当するものであっても分子内にハロゲン原子を有する化合物は含ハロゲン化合物に分類する。含ハロゲン化合物としては、特許文献1の段落〔0062〕～段落〔0065〕に記載された式（SB-81）で表される化合物が挙げられる。

ヘテロ環化合物としては、環状分子構造を形成する原子として少なくとも1つのヘテロ原子を有する化合物が挙げられ、飽和環状構造でも不飽和環状構造でもよい。ヘテロ原子としては、特に制限されないが、酸素、硫黄、窒素、リン等の原子が挙げられる。ヘテロ環化合物は5員環又は6員環であることが好ましい。ヘテロ環化合物としては、特許文献1の段落〔0066〕～段落〔0071〕に記載された式（SB-9）で表される化合物が挙げられる。

[0023] 脂肪族炭化水素化合物としては、特許文献1の段落〔0088〕～段落〔0089〕に記載された化合物、更には後述する置換基Zにおける、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基等を導く化合物が挙げられる。

芳香族炭化水素化合物としては、特許文献1の段落〔0090〕～段落〔0093〕に記載された式（SB-12）で表される化合物が挙げられる。

アミド化合物としては、分子内にアミド結合（ $\text{—CO—NR}^{\text{N}}\text{—}$ ）を有する化合物が挙げられる。ここで、 R^{N} は水素原子又は置換基を示す。アミド基化合物としては、特許文献1の段落〔0036〕～段落〔0039〕に記載された式（SB-11）で表される化合物が挙げられる。

アミン化合物としては、分子内にアミン結合（ $\text{—N(R}^{\text{N}}\text{)}_2$ ）を有する化合物が挙げられる。ここで、 R^{N} は水素原子又は置換基を示す。アミン基化合物としては、特許文献1の段落〔0081〕～段落〔0084〕に記載された式（SB-111）で表される化合物が挙げられる。

[0024] 各化合物としては、上記以外にも、後述する分散媒で説明する各化合物、更には後述する置換基Zにおける対応する基に水素原子を付加して導かれる化合物も挙げられる。

[0025] (低沸点有機溶媒 (A))

低沸点有機溶媒 (A) は、120℃未満の沸点を有する有機溶媒であればよい。低沸点有機溶媒 (A) の沸点は、バインダー組成物の保存安定性、更には非水二次電池用組成物の特性 (分散特性及びハンドリング性)、電池特性 (抵抗及びサイクル特性) 等の点で、90℃以下であることが好ましく、80℃以下であることがより好ましい。一方、沸点の下限値は、使用環境において液状を示している限り特に制限されないが、実際的には50℃以上であり、60℃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。

[0026] 低沸点有機溶媒 (A) は2.0以下のLogP値を示すことが好ましい。このようなLogP値を示す低沸点有機溶媒 (A) は、極性 (親水性) を示すものの、バインダー組成物の優れた保存安定性を損なうことなく、非水二次電池用組成物の分散特性及びハンドリング性を高めることができる。

本発明において、LogP値はChemBioDraw (商品名、PerkinElmer社製) Version: 12.9.2.1076で算出した値である。

バインダー組成物の保存安定性と非水二次電池用組成物の上記特性をバランスよく両立できる点で、低沸点有機溶媒 (A) のLogP値は、1.0以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましい。LogP値の下限値は、特に制限されないが、-2.0以上であることが好ましく、-1.0以上であることがより好ましい。

[0027] 低沸点有機溶媒 (A) は、沸点、更にはLogP値を考慮して、ポリマーバインダーの溶解性を損なわない範囲で各種の有機溶媒の中から選択できる。好ましくは、エステル化合物、ケトン化合物、炭化水素化合物、アルコール化合物、鎖状エーテル化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、含

ハロゲン化合物、ヘテロ環化合物から選択される。

以下に、低沸点有機溶媒（A）の一例として、化合物名と、沸点及びLog P値とを記載する。

エステル化合物の具体例としては、例えば、酢酸エチル（Log P値：0.29、沸点：77℃）、酢酸プロピル（Log P値：0.78、沸点：101℃）、プロピオン酸エチル（Log P値：0.95、沸点：99℃）が挙げられる。

ケトン化合物の具体例としては、例えば、アセトン（Log P値：0.20、沸点：56℃）、メチルエチルケトン（Log P値：0.86、沸点：80℃）が挙げられる。

アルコール化合物の具体例としては、例えば、メタノール（Log P値：-0.27、沸点：65℃）、エタノール（Log P値：0.07、沸点：78℃）、2-プロパノール（Log P値：0.38、沸点：83℃）、1-ブタノール（Log P値：0.97、沸点：118℃）が挙げられる。

鎖状エーテル化合物の具体例としては、例えば、ジメトキシエタン（Log P値：-0.07、沸点：85℃）、1,2-ジメトキシプロパン（Log P値：0.25、沸点：96℃）、ジエチルエーテル（Log P値：0.76、沸点：35℃）が挙げられる。

[0028] カーボネート化合物の具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート（Log P値：0.54、沸点：90℃）、エチルメチルカーボネート（Log P値：0.88、沸点：107℃）が挙げられる。

ニトリル化合物の具体例としては、例えば、アセトニトリル（Log P値：0.17、沸点：82℃）、プロピオニトリル（PN）（Log P値：0.82、沸点：97℃）が挙げられる。

含ハロゲン化合物の具体例としては、例えば、ジクロロメタン（Log P値：1.01、沸点：40℃）が挙げられる。

ヘテロ環化合物の具体例としては、例えば、THF（テトラヒドロフラン、Log P値：0.40、沸点：66℃）、1,4-ジオキサン（Log P

値：－0.31、沸点：101℃）、ピリジン（Log P 値：0.70、沸点：115℃）、ピロリジン（Log P 値：0.18、沸点：87℃）が挙げられる。

炭化水素化合物の具体例としては、例えば、ヘキサン（Log P 値：3.00、沸点：69℃）、ヘプタン（Log P 値：3.42、沸点：98℃）、シクロヘキサン（Log P 値：2.50、沸点：81℃）が挙げられる。

芳香族化合物の具体例としては、例えば、トルエン（Log P 値：2.52、沸点：111℃）が挙げられる。

[0029]（高沸点有機溶媒（B））

高沸点有機溶媒（B）は、バインダー組成物に主溶媒として含有され、ポリマーバインダー（ポリマーバインダーを構成するポリマー）を溶解する有機溶媒である。このような高沸点有機溶媒（B）は、120℃以上の沸点を有する有機溶媒であればよい。高沸点有機溶媒（B）の沸点は、バインダー組成物の保存安定性、更には非水二次電池用組成物の特性（分散特性及びハンドリング性）、電池特性（抵抗及びサイクル特性）等の点で、125℃以上であることが好ましく、135℃以上であることがより好ましい。一方、沸点の上限値は、特に制限されないが、実際的には240℃以下であり、200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましい。

本発明において、高沸点有機溶媒（B）と低沸点有機溶媒（A）との沸点の差は、特に制限されず、例えば、30～120℃であることが好ましく、50～100℃であることがより好ましい。

[0030] 高沸点有機溶媒（B）のLog P 値は、特に制限されないが、疎水性を示すものが好ましく、例えば、2.0を超えて10以下であることが好ましく、2.0を超えて5.0以下であることがより好ましい。高沸点有機溶媒（B）と低沸点有機溶媒（A）とのLog P 値の差は、特に制限されず、適宜に設定できる。

[0031] 高沸点有機溶媒（B）は、沸点、低沸点有機溶媒（A）との相溶性等を考

慮して、各種の有機溶媒の中から選択できる。好ましくは、エステル化合物、ケトン化合物、炭化水素化合物、アルコール化合物、鎖状エーテル化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、含ハロゲン化合物、ヘテロ環化合物から選択され、より好ましくは、エステル化合物、ケトン化合物、鎖状エーテル化合物、芳香族炭化水素化合物、脂肪族炭化水素化合物等が挙げられる。

[0032] 以下に、高沸点有機溶媒（B）の一例として、下記の有機溶媒を挙げることができる。

エステル化合物の具体例としては、例えば、酪酸ブチル（Log P 値：2.27、沸点：165℃）が挙げられる。

ケトン化合物の具体例としては、例えば、ジブチルケトン（Log P 値：3.18、沸点：186℃）、ジイソブチルケトン（Log P 値：3.0、沸点：163℃）が挙げられる。

脂肪族炭化水素化合物の具体例としては、例えば、オクタン（Log P 値：3.84、沸点：125℃）、ノナン（Log P 値：4.25、沸点：151℃）、シクロオクタン（Log P 値：3.34、沸点：149℃）が挙げられる。

芳香族化合物の具体例としては、例えば、キシレン（Log P 値：3.01、沸点：140℃）、メシチレン（Log P 値：3.50、沸点：165℃）が挙げられる。

[0033] 本発明において、低沸点有機溶媒（A）と高沸点有機溶媒（B）とは上記有機溶媒の中から適宜に組み合わせることができる。好ましい組み合わせとしては、低沸点有機溶媒（A）として好ましく選択される上記有機溶媒と、高沸点有機溶媒（B）として好ましく選択される上記有機溶媒との組み合わせが挙げられる。なかでも、低沸点有機溶媒（A）としてエステル化合物、ケトン化合物、炭化水素化合物又はアルコール化合物と、高沸点有機溶媒（B）としてエステル化合物、ケトン化合物、芳香族炭化水素化合物又は脂肪族炭化水素化合物との組み合わせがより好ましく挙げられる。

バインダー組成物が含有する低沸点有機溶媒（A）及び高沸点有機溶媒（B）は、それぞれ、1種でも2種以上でもよい。

[0034] バインダー組成物中の低沸点有機溶媒（A）の含有率 C_A は、 $3 \sim 1.0 \times 10^5$ ppmである。本発明において、ppmは質量基準である。低沸点有機溶媒（A）の含有率 C_A がこの範囲内にあると、バインダー組成物が高い保存安定性を示しながらも、非水二次電池用組成物の特性を高めることができる。バインダー組成物中の低沸点有機溶媒（A）の含有率 C_A は、保存安定性、非水二次電池用組成物の特性を更に高い水準に改善できる点で、 $3.0 \sim 3.0 \times 10^4$ ppmであることが好ましく、 $3.0 \sim 3.0 \times 10^3$ ppmであることがより好ましく、 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$ ppmであることが更に好ましい。

[0035] バインダー組成物中の高沸点有機溶媒（B）の含有率 C_B は、特に制限されず、保存安定性、非水二次電池用組成物の特性等の点で、例えば、 $20 \sim 99$ 質量%であることが好ましく、 $35 \sim 97$ 質量%であることがより好ましく、 $50 \sim 95$ 質量%であることが更に好ましい。

バインダー組成物において、低沸点有機溶媒（A）の含有率 C_A と高沸点有機溶媒（B）の含有率 C_B の比率 $[C_B/C_A]$ は、特に制限されず、例えば、 $2 \sim 3.3 \times 10^6$ とすることができ、 $250 \sim 3.3 \times 10^6$ とすることもできる。

[0036] バインダー組成物における低沸点有機溶媒（A）及び高沸点有機溶媒（B）の同定及び定量は、公知の方法により行うことができ、例えば、ガスクロマトグラフィー又は液体クロマトグラフィー等のクロマトグラフィーを用いて保持時間及び検出面積から同定及び定量することができる。

[0037] <ポリマーバインダー>

本発明のバインダー組成物が含有するポリマーバインダーは、ポリマーを含んで形成されたポリマーバインダーであって、含有率にもよるが、通常、上記有機溶媒（バインダー組成物）に溶解した状態で存在する。このポリマーバインダーを上記有機溶媒と併用することにより、保存安定性を高めるこ

とができ、また非水二次電池用組成物の特性等を改善できる。

[0038] 本発明において、ポリマーバインダーが有機溶媒に溶解しているとは、バインダー組成物中の有機溶媒にポリマーバインダーが溶解していることを意味し、例えば、ポリマーバインダーの下記溶解度測定における溶解度が50%以上であることをいう。ポリマーバインダーは、バインダー組成物中において、有機溶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、ポリマーバインダーの一部が不溶で存在する態様を含む。

溶解度の測定方法は下記の通りである。すなわち、ポリマーバインダー（固体）約0.1gを精秤し、精秤した質量をW0とする。次いで、ポリマーバインダーとバインダー組成物が含有する有機溶媒（低沸点有機溶媒（A）と高沸点有機溶媒（B）との混合有機溶媒）と同組成の有機溶媒10gとを容器へ入れ、ミックスローター（型番VMR-5、アズワン社製）にて、温度25℃、回転速度100rpmで48時間混合する。その後、溶液から不溶解物をろ過し、得られた固体を120℃で3時間真空乾燥して、その不溶解物の質量W1を精秤する。そして、下記式に従って、有機溶媒への溶解度（%）を算出し、得られた値をポリマーバインダーの有機溶媒に対する溶解度とする。

$$\text{溶解度 (\%)} = (W0 - W1) / W0 \times 100$$

本発明において、ポリマーバインダーの有機溶媒に対する溶解性は、ポリマーバインダーを形成しているポリマーの種類、このポリマーの組成（構成成分の種類及び含有量）、このポリマーの質量平均分子量、後述する官能基（I）の種類若しくはその含有量、更には有機溶媒との組み合わせ等により、適宜に付与できる。

[0039] （バインダー形成ポリマー）

本発明において、ポリマーバインダーに含まれ、このポリマーバインダーを形成するポリマー（バインダー形成ポリマーともいう。）は、特に制限さ

れないが、好ましくは、後述する官能基含有構成成分（I）を1種又は2種以上有している。

[0040] ー 官能基含有構成成分（I） ー

官能基含有構成成分（I）は、下記官能基群（I）のうち少なくとも1つの官能基を有する構成成分であり、ポリマーバインダーに無機固体電解質等の固体粒子に対して吸着性又は密着性を発現させる。

<官能基群（I）>

エステル基（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1$ ）、カルボキシ基（ $-\text{CO}-\text{OH}$ ）、ジカルボン酸基、カーボネート基（ $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ ）、チオエステル基（ $-\text{CS}-\text{O}-\text{R}^1$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-\text{R}^1$ 、 $-\text{CS}-\text{S}-\text{R}^1$ ）、チオカーボネート基（ $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ における少なくとも1つの酸素原子が硫黄原子に置換された基）、アミド基（ $-\text{CO}-\text{NR}^N-\text{R}^1$ ）、ウレタン基（ $-\text{NR}^N-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ ）、ウレア（ $-\text{NR}^N-\text{CO}-\text{NR}^N-\text{R}^1$ ）、イミド基

上記官能基名の後に括弧を付して記載した化学式は、その基の化学構造を示す。

なお、エステル基は、チオカーボネート基、ウレタン基に含まれるが、これらに含まれる $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ 基をエステル基と解釈しない。また、アミド基は、ウレア基に含まれるが、これに含まれる $-\text{CO}-\text{NR}^N-\text{R}^1$ 基をアミド基と解釈しない。ジカルボン酸基又はその無水物基が開裂してなる基は、エステル基（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^1$ ）、カルボキシ基、アミド基等を含みうるが、これらを別個に官能基として解釈せずに、一体としてジカルボン酸基又はその無水物基が開裂してなる基と解釈する。

[0041] 官能基含有構成成分（I）は、バインダー形成ポリマーの主鎖に組み込まれる部分構造に直接又は連結基を介して上記官能基を有している。

官能基含有構成成分（I）において、主鎖に組み込まれる部分構造は、バインダー形成ポリマー（主鎖）の種類に応じて一義的に決定されず、適宜に

選択される。例えば、連鎖重合ポリマーである場合、炭素鎖（炭素－炭素結合）が挙げられる。

[0042] 主鎖に組み込まれる部分構造と上記官能基とを連結する連結基 L^P としては、特に限定されないが、例えば、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニレン基（炭素数は2～6が好ましく、2～3がより好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～24が好ましく、6～10がより好ましい）、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ $-NR^N-$ ： R^N は水素原子、炭素数1～6のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基を示す。）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-O-P(OH)(O)-O-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-P(OH)(O)-O-$ ）、又はこれらの組み合わせに係る基等が挙げられる。ただし、連結基 L^P は、上記官能基群（I）から選択される官能基から R^I を除去した基ではないことが好ましい。

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、1～30であることがより好ましく、1～24であることが更に好ましい。連結基の連結原子数は、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ最少の原子数をいう。例えば、 $-O-C(=O)-CH_2-CH_2-S-$ の場合、連結基を構成する原子の数は10となるが、連結原子数は5となる。

[0043] 上記各官能基において、末端基となる R^I は水素原子、置換基又は重合鎖を示す。ただし、 $-CO-O-R^I$ の R^I は置換基又は重合鎖を示す。 R^I としてとりうる置換基としては、特に制限されないが、例えば、後述する置換基Zから選択される基を挙げることができ、アルキル基が好ましい。特に、エステル基に結合する R^I は、炭素数1～4の短鎖アルキル基と炭素数5～24の長鎖アルキル基との組み合わせが好ましい。 R^I としてとりうる重合鎖としては、特に制限されず、後述する重合鎖 P^C が挙げられる。 R^I としてとりうる置換基又は重合鎖は、更に置換基を有していてもよく、更に有していてもよ

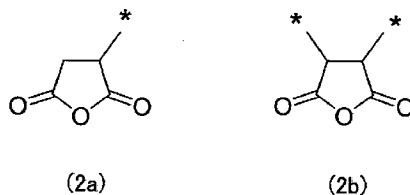
い置換基としては、特に制限されないが、後述する置換基Zから選択される基を挙げることができ、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基（スルホ基）、リン酸基、ホスホン酸基等が好ましい。

上記各官能基における R^N は、水素原子又は置換基を示す。 R^N としてとりうる置換基としては、特に制限されないが、例えば、後述する置換基Zから選択される基を挙げることができ、アルキル基が好ましい。なお、ウレア基中の2つの R^N は同一でも異なってもよい。

[0044] ジカルボン酸基としては、特に制限されないが、ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基（例えば下記式（2 a）で表される基）、及び、重合可能な化合物としての重合性ジカルボン酸無水物が共重合してなる構成成分自体（例えば下記式（2 b）で表される構成成分）を包含し、更に、ジカルボン酸無水物が活性水素化合物と反応して無水物基が開裂してなる基を包含する。ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基としては、環状ジカルボン酸無水物から1つ以上の水素原子を除去してなる基が好ましい。ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の非環状ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水フマル酸、無水コハク酸、無水イタコン酸等の環状ジカルボン酸無水物等が挙げられる。重合性ジカルボン酸無水物としては、特に制限されないが、分子内に不飽和結合を有するジカルボン酸無水物が挙げられ、好ましくは重合性環状ジカルボン酸無水物である。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。ジカルボン酸無水物基の一例として、下記式（2 a）で表される基又は式（2 b）で表される構成成分が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。各式中、*は結合位置を示す。

活性水素化合物としては、ジカルボン酸無水物基と反応する化合物であれば特に制限されず、例えば、アルコール化合物、アミン化合物、チオール化合物、更に後述する重合鎖 P° を有する化合物（例えば連鎖移動剤と重合鎖 P° との反応物）等が挙げられる。

[0045] [化1]



[0046] 重合鎖 P° は、特に制限されず、通常のポリマー、例えば後述する逐次重合ポリマー又は連鎖重合ポリマーからなる鎖を適用できる。本発明においては、連鎖重合ポリマーからなる鎖が好ましく、(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖、ビニルポリマーからなる重合鎖がより好ましく、(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖が更に好ましい。重合鎖が2以上の構成成分を含む場合、構成成分の結合様式は特に制限されず、ランダムでも交互でもブロックでもよい。

(メタ)アクリルポリマーからなる重合鎖としては、特に制限されないが、後述する(メタ)アクリル化合物(M1)に由来する構成成分、後述するビニル化合物(M2)に由来する構成成分を有することが好ましい。中でも、1種若しくは2種以上の(メタ)アクリル酸エステル化合物に由来する構成成分を有する重合鎖がより好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構成成分を有する重合鎖が更に好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物は、炭素数4以上(好ましくは炭素数6以上)のアルキル基のエステル化合物を含むことが好ましく、更に炭素数3以下の短鎖アルキル基のエステル化合物を含むこともできる。

[0047] 重合鎖 P° の末端に結合する基は、特に制限されず、重合方法、重合停止方法等により適宜の基をとりうる。例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、更には、連鎖移動剤残基、開始剤残基等が挙げられ、好ましくは、分散特性の点で、アルキル基(炭素数は好ましくは1~20、より好ましくは4~20)が挙げられる。この基は、更に置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。

[0048] 重合鎖 P° の数平均分子量は、適宜に決定されるが、後述する測定方法にお

ける数平均分子量（連結基 P^P を含む）として、200以上であることが好ましく、1,000～100,000がより好ましく、1,000～50,000が更に好ましく、2,000～20,000が特に好ましい。

[0049] この重合鎖 P^C は、上記各官能基において、連結基 P^P を介して結合していることが好ましい。すなわち、 R^I は連結基 P^P 及び重合鎖重合鎖 P^C で形成されていることが好ましい。この連結基 P^P としては、特に制限されず、上述の連結基 L^P が好ましく挙げられる。ただし、連結基 P^P 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より好ましく、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、酸素原子、硫黄原子及びイミノ基を組み合わせる基が更に好ましく、 $-CO-O-$ 基若しくは $-CO-N(R^N)-$ 基（ R^N は上記の通りである。）とアルキレン基とを含む基が特に好ましい。

更に、連結基 P^P として、上記重合鎖 P^C の合成に用いる連鎖移動剤、重合開始剤等に由来する構造部を含む連結基、更には、この構造部と、上記連鎖移動剤と反応する（メタ）アクリル化合物（ $M1$ ）に由来する構造部とが結合した連結基も好ましく挙げられる。連鎖移動剤としては、特に制限されないが、例えば、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、2-メルカプトエタノール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、2-アミノエタンチオール、2-アミノエタンチオール塩酸塩等が挙げられる。重合鎖 P^C を有する官能基含有構成成分（ I ）としては、例えば、連鎖移動剤等に由来する構造部と上記連鎖移動剤と反応する（メタ）アクリル化合物（ $M1$ ）又はジカルボン酸基に由来する構造部とが結合した構成成分が挙げられる。連鎖移動剤等に由来する構造部と（メタ）アクリル化合物（ $M1$ ）に由来する構造部とが結合した構成成分としては、例えば、主鎖に組み込まれる部分構造に対して、 $-CO-O-$ アルキレン基 $-X-CO-(X)_n$ アルキレン $-S-$ 基を介して重合鎖 P^C が結合した構成成分（例えば、実施例で合成したポリマー $M-7$ ）が挙げられる。ここで、 X は酸素原子又は $-NH-$ を示し、 n は0又は1である。

また、連鎖移動剤等に由来する構造部とジカルボン酸基に由来する構造部とが結合した構成成分としては、例えば、主鎖に組み込まれる部分構造に対して、連鎖移動剤等が開環付加反応したジカルボン酸基を介して重合鎖P^cが結合した構成成分（例えば、実施例で合成したポリマーM-4）が挙げられる。

[0050] イミド基としては、特に制限されないが、上記ジカルボン酸無水物基における2つのカルボキシ基と結合する酸素原子を窒素原子に置換した基が挙げられる。

[0051] カルボキシ基及びジカルボン酸基は、塩を形成していてもよい。塩としては、各種の金属塩、アンモニウム若しくはアミンの塩等が挙げられる。

[0052] — 構成成分（AM） —

バインダー形成ポリマーは、（メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構成成分（AM）を1種又は2種以上有していることも好ましい。

構成成分（AM）は、特に制限されず、後述する（メタ）アクリル酸エステル化合物（M1）に由来する構成成分が挙げられる。なお、構成成分（AM）は、官能基含有構成成分（I）の1種であり、上記官能基群（I）から選択されたエステル基、カルボキシ基又はアミド基が主鎖に組み込まれる部分構造に直接結合している官能基含有構成成分に相当する。

[0053] — その他の構成成分（Z） —

バインダー形成ポリマーは、構成成分（I）、構成成分（AM）のいずれにも該当しない構成成分（その他の構成成分（Z）という。）を1種又は2種以上有しているもよい。

その他の構成成分（Z）としては、特に制限されず、後述するビニル化合物（M2）に由来する構成成分、更に、各種ポリマーの主鎖を形成するのに必須の構成成分等が挙げられる。

[0054] — バインダー形成ポリマー —

バインダー形成ポリマーは、特に制限されず、公知の各種ポリマーを用いることができる。

バインダー形成ポリマーの一次構造（構成成分の結合様式）は、特に制限されず、ランダム構造、ブロック構造、交互構造、グラフト構造等のいずれの結合様式をもとりうる。

[0055] バインダー形成ポリマーとしては、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。

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

上記結合のうちウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合又はエステル結合を主鎖に有するポリマーとしては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリシロキサン等の逐次重合（重縮合、重付加若しくは付加縮合）ポリマー、又は、これらの共重合体が挙げられる。

[0056] 本発明において、炭素－炭素二重結合の重合鎖とは、炭素－炭素二重結合（エチレン性不飽和基）が重合して形成される重合鎖といい、具体的には、炭素－炭素不飽和結合を有するモノマーを重合（単独重合又は共重合）してなる重合鎖をいう。

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、フッ素ポリマー（含フッ素ポリマー）、炭化水素ポリマー、ビニルポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合ポリマーが挙げられ、（メタ）アクリルポリマーが好ましい。

[0057] (メタ) アクリルポリマーとしては、(メタ) アクリル化合物に由来する構成成分を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、官能基含有構成成分(1)が(メタ) アクリル化合物に由来する構成成分(ジカルボン酸無水物基が活性水素含有化合物と反応したモノエステル体の構成成分を含む。)である場合、(メタ) アクリル化合物由来の構成成分の含有量に各構成成分の含有量を算入する。(メタ) アクリル化合物由来の構成成分の含有量は、後述する官能基含有構成成分(1)の含有量と同じとすることもできるが、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、97質量%以下とすることもできる。(メタ) アクリルポリマーとしては、更に、(メタ) アクリル化合物(M1)以外のビニル化合物(M2)との共重合体も好ましい。この場合、ビニル化合物(M2)由来の構成成分の含有量は50質量%以下であり、3~40質量%であることが好ましく、3~30質量%であることがより好ましい。

[0058] 炭化水素ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリスチレンブタジエン共重合体、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレン、アクリロニトリルブタジエン共重合体、又はこれらの水添(水素化)ポリマー、更に(メタ) アクリル化合物(M1)、ビニル化合物(M2)等の共重合可能な化合物との共重体、及び官能基含有構成成分(1)を含む共重合体が挙げられる。スチレン系熱可塑性エラストマー又はその水素化物としては、特に制限されないが、例えば、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体(SIS)、水素化SIS、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)、水素化SBS、スチレンーエチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体(SEEPS)、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、水素化スチレンーブタジエンゴム(HSBR)、更には

S E B S等の上記各ブロック共重合体に対応するランダム共重合体等が挙げられる。本発明において、炭化水素ポリマーは、主鎖に結合する不飽和基（例えば1，2－ブタジエン構成成分）を有しないものが化学架橋の形成を抑制できる点で好ましい。

[0059] フッ素ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリビニリデンジフルオリド（P V D F）、ポリビニリデンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（P V D F－H F P）、ポリビニリデンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体（P V D F－H F P－T F E）、更には、（メタ）アクリル化合物（M 1）、ビニル化合物（M 2）等の共重合可能な化合物との共重合体、及び官能基含有構成成分（I）を含む共重合体も挙げられる。

P V D F－H F Pにおいて、P V D FとH F Pとの共重合比〔P V D F：H F P〕（質量比）は、特に限定されないが、9：1～4：6が好ましく、9：1～7：3が密着性の観点からより好ましい。P V D F－H F P－T F Eにおいて、P V D FとH F PとT F Eとの共重合比〔P V D F：H F P：T F E〕（質量比）は、特に限定されないが、20～60：10～40：5～30であることが好ましく、25～50：10～35：10～25であることが更に好ましい。

[0060] （メタ）アクリル化合物（M 1）としては、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、（メタ）アクリルニトリル化合物等が挙げられる。中でも、（メタ）アクリル酸エステル化合物が好ましい。（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、（メタ）アクリル酸アリールエステル化合物等が挙げられ、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物が好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物を構成するアルキル基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、1～24とすることができ、分散特性及び密着性の点で、3～20であることが好ましく、4～16であることがより好ましく、6～14であることが更に好ましい。ア

リールエステルを構成するアリール基の炭素数は、特に制限されないが、例えば、6～24のとすることができ、6～10が好ましく、6が好ましい。

(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。

[0061] ビニル化合物(M2)としては、特に制限されないが、(メタ) アクリル化合物(M1)と共重合可能なビニル化合物が好ましく、例えば、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、ビニルカルバゾール化合物、ビニルイミダゾール化合物、ビニルピリジン化合物等の芳香族ビニル化合物、更には、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物(例えば酢酸ビニル化合物)、イタコン酸ジアルキル化合物、上記重合性環状ジカルボン酸無水物等が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

(メタ) アクリル化合物(M1)及びビニル化合物(M2)は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、後述する置換基Zから選択される基が挙げられ、好ましくは、上記R¹としてとりうる置換基が有していてもよい、好ましい置換基が挙げられる。

[0062] バインダー形成ポリマー中の各構成成分の含有量は、特に限定されず、ポリマー全体の物性等を適宜に考慮して決定され、例えば、以下の範囲に設定される。

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

なお、バインダー形成ポリマーが特定の構成成分を複数有する場合、この構成成分の含有量は総含有量とする。

[0063] 官能基含有構成成分(I)の含有量は、特に制限されないが、分散特性等を考慮して適宜調整することができる。官能基含有構成成分(I)の含有量としては、全構成成分の合計含有量に対して、例えば、1～100質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましく、50～100質量%であることが更に好ましい。上限値としては、100質量%

に設定することもできる。なお、バインダー形成ポリマーが上記構成成分（AM）を有している場合、官能基含有構成成分（I）の含有量に構成成分（AM）の含有量も算入する。

構成成分（AM）の含有量は、特に制限されないが、バインダー形成ポリマーの種類に応じて適宜に決定される。例えば、バインダー形成ポリマーが（メタ）アクリルポリマーである場合、全構成成分の合計含有量に対して、50質量%以上であり、好ましい含有量は、上述の（メタ）アクリルポリマーで説明した通りである。一方、バインダー形成ポリマーが（メタ）アクリルポリマー以外のポリマーである場合、構成成分（AM）の含有量は、全構成成分の合計含有量に対して、1～49質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。

その他の構成成分（Z）の含有量は、特に制限されないが、全構成成分の合計含有量に対して、上記構成成分（I）及び構成成分（AM）の含有量を差し引いた残部とすることができ、例えば、0～50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い。

[0064] バインダー形成ポリマーは、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、好ましくは下記置換基Zから選択される基が挙げられる。

[0065] — 置換基Z —

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味で

あるが、ここでは別記する。）、アリール基（好ましくは炭素数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、アラルキル基（好ましくは炭素数7～23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基で、より好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5又は6員環のヘテロ環基である。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基及び脂肪族ヘテロ環基を含む。例えば、テトラヒドロピラン環基、テトラヒドロフラン環基、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、ピロリドン基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（上記ヘテロ環基に-O-基が結合した基）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等）、ヘテロ環オキシカルボニル基（上記ヘテロ環基に-O-CO-基が結合した基）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ（-NH₂）、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、好まし

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

のアリールオキシシリル基、例えば、トリフェニルオキシシリル等）、ホスホリル基（好ましくは炭素数0～20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$ ）、ホスホニル基（好ましくは炭素数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、ホスホン酸基（好ましくは炭素数0～20のホスホン酸基、例えば、 $-PO(OR^P)_2$ ）、スルホ基（スルホン酸基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。R^Pは、水素原子又は置換基（好ましくは置換基Zから選択される基）である。

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

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

[0066] バインダー形成ポリマーは、公知の方法により、原料化合物を選択し、原料化合物を重合して、合成することができる。

各官能基を組み込む方法としては、特に制限されず、例えば、官能基を有する化合物を共重合する方法、上記官能基を有する（生じる）重合開始剤若しくは連鎖移動剤を用いる方法、高分子反応を利用する方法、二重結合へのエン反応、エノーチオール反応、又は銅触媒を用いたATRP（Atom Transfer Radical Polymerization）重合法等が挙げられる。他にも、ポリマーの主鎖、側鎖若しくは末端に存在する官能基を反応点として官能基を導入することもできる。例えば、官能基を有する化合物を用いて、ポリマー鎖中のジカルボン酸無水物基との各種反応等により、官能基を導入することができる。

[0067] バインダー形成ポリマーの具体例としては、実施例で合成した各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。

[0068] ー バインダー形成ポリマー又はポリマーバインダーの物性若しくは特性等 ー

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

バインダー形成ポリマーの質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、5,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましく、100,000以上が更に好ましい。上限としては、5,000,000以下が実質的であるが、2,000,000以下が好ましく、1,000,000以下がより好ましく、600,000以下が更に好ましく、500,000未満が特に好ましい。

バインダー形成ポリマーの質量平均分子量は、重合開始剤等の種類、含有量、重合時間、重合温度等を変更することにより、適宜に調整できる。

[0069] 本発明において、ポリマー、重合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）による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）に設定した方法が挙げられる。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 TSK gel 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 TSK gel Super HZM-H、TOS

OH TSK gel Super HZ4000、TOSOH TSK gel 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

[0070] バインダー（バインダー形成ポリマー）の水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましい。また、このバインダーは、ポリマーを晶析させて乾燥させてもよく、バインダー分散液をそのまま用いてもよい。

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

[0071] バインダー形成ポリマーは、非架橋ポリマーであっても架橋ポリマーであってもよい。また、加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行した場合には、上記分子量より大きな分子量となってもよい。好ましくは、非水二次電池の使用開始時にバインダー形成ポリマーが上述の範囲の質量平均分子量であることである。

[0072] ポリマーバインダーに含まれる、バインダー形成ポリマーは、1種でもよく2種以上であってもよい。

[0073] バインダー組成物が含有するポリマーバインダーは1種でも2種以上でもよい。ポリマーバインダーを2種以上含有する場合、上記官能基含有構成成分（I）を有するポリマーバインダーと、上記官能基含有構成成分（I）を有さないポリマーバインダーとを含有することもできる。

バインダー組成物中のポリマーバインダーの含有率は、特に制限されないが、保存安定性等の点で、1～70質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましく、8～40質量%であることが更に好まし

い。

[0074] ＜その他の成分＞

バインダー組成物は、有機溶媒及びポリマーバインダーに加えて、その他の成分として、各種の添加剤、適宜に非水二次電池用組成物に含有される後記各種成分等を含有していてもよい。また、有機溶媒に不溶であって固体状態で存在するポリマーバインダーを含有していてもよい。このようなポリマーバインダーとしては、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バインダーを特に制限されることなく用いることができる。バインダー組成物中のその他の成分の含有率は、特に制限されず、適宜に決定される。

[0075] ＜バインダー組成物の調製＞

本発明のバインダー組成物は、ポリマーバインダー及び有機溶媒、更にはその他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、混合物として調製することができる。ここで、本発明においては、高沸点有機溶媒（B）に加えて低沸点有機溶媒（A）を積極的に混合してバインダー組成物を調製する。例えば、粉末等の固形物としてのポリマーバインダーと低沸点有機溶媒（A）と高沸点有機溶媒（B）とを混合して調製することもできる。また、合成後のポリマー液（溶液若しくは分散液）として、ポリマーバインダーと低沸点有機溶媒（A）又は高沸点有機溶媒（B）との混合物に対して高沸点有機溶媒（B）又は低沸点有機溶媒（A）を混合して調製することもできる。更に、合成後のポリマー液を溶媒置換する際に、低沸点有機溶媒（A）の含有率が上記範囲になったときに溶媒置換を停止して、適宜に高沸点有機溶媒（B）を加えて、調製することもできる。

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。

混合条件も、特に制限されない。例えば、上記各成分を一括して混合して

もよく、順次混合してもよい。混合条件は特に制限されない。混合温度としては、混合中の低沸点有機溶媒（A）が揮発しない温度とすることが好ましく、例えば、低沸点有機溶媒（A）の沸点未満の温度とすることができ、より具体的には、15～50℃とすることができる。また、自公転ミキサー等の回転数を200～3,000rpmとすることができる。混合雰囲気としては、大気下、乾燥空気下（露点-20℃以下）及び不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）等のいずれでもよい。

本発明のバインダー組成物は、保存安定性に優れるから、調製後に保存することもでき、使用するたびに調製しなくてもよい。

[0076] [非水二次電池用組成物]

本発明の非水二次電池用組成物は、本発明のバインダー組成物をポリマーバインダー成分（更に分散媒成分）として含有する組成物である。なお、本発明において、非水二次電池用組成物を全固体二次電池の構成層形成する材料として用いる場合、無機固体電解質含有組成物といい、非水電解液二次電池の電極層を形成する材料として用いる場合、非水電解液二次電池電極組成物ということもある。

本発明の非水二次電池用組成物は、本発明のバインダー組成物に加えて、用途等に応じて、適宜の成分を含有している。例えば、非水電解液二次電池電極組成物である場合、本発明のバインダー組成物と、活物質と、適宜に後述する他の成分、分散媒等とを含有する。一方、無機固体電解質含有組成物である場合、本発明のバインダー組成物と、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、適宜に、活物質と、導電助剤と、分散媒と、後述する他の成分とを含有している。

本発明において、非水二次電池用組成物において、本発明のバインダー組成物を構成する各成分は、バインダー組成物として一体的に存在している必要はなく、各成分がそれぞれ独立（ばらばら）に存在していてもよい。

また、非水二次電池用組成物において、ポリマーバインダーは、組成物中の分散媒（バインダー組成物の有機溶媒を含む。以下、特に断らない限り、

同義である。)に不溶であって固体状態で存在していてもよいが、溶解していることが好ましい。分散媒に溶解しているとは、有機溶媒を分散媒と読み替えること以外は、上述の有機溶媒に溶解していると同義である。ポリマーバインダーが非水二次電池用組成物中において溶解して存在していると、ポリマーバインダーが固体粒子に対する吸着特性、更には固体粒子を分散媒中に分散させる機能を安定的に発揮して、非水二次電池用組成物中における固体粒子の優れた分散性を維持できる。また、経時等においても固体粒子の（再）凝集若しくは沈殿を抑制して優れた分散安定性を実現できる。更に、固体粒子同士又は集電体との密着性を強化して、全固体二次電池のサイクル特性の改善効果を高めることもできる。

なお、ポリマーバインダーの分散媒に対する溶解性は、バインダー形成ポリマーの種類、バインダー形成ポリマーの組成（構成成分の種類及び含有量）、バインダー形成ポリマーの質量平均分子量、上述の官能基（I）の種類若しくはその含有量、更には分散媒との組み合わせ等により、適宜に付与できる。

[0077] 本発明の非水二次電池用組成物は、優れた分散特性及びハンドリング性を発現する。そのため、本発明の非水二次電池用組成物で構成した構成層を有する非水二次電池は、低抵抗でサイクル特性にも優れる。

[0078] 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。

本発明のバインダー組成物はバインダーが有機溶媒に溶解しているから、非水二次電池用組成物中においても、バインダー同士が凝集及び密着しにくく、ポリマーバインダー自体の分散性が良化されている。そのうえ、バインダー組成物に由来する低沸点有機溶媒（A）が、高度に分散しているポリマーバインダーが吸着して固体粒子の分散特性及びハンドリング性を改善する作用を、補助すると考えられる。これにより、凝集、沈殿等を抑制して固体粒子を高度に分散させる（初期分散性に優れる）ことができ、優れた初期分散性を経時においても維持及び再現でき（分散安定性に優れ）、しかも適度な流動性を示す（ハンドリング性に優れる）と考えられる。そのため、本発

明の非水二次電池用組成物は、固体粒子同士を強固に密着若しくは結着させながらも、偏在を抑えた固体粒子間の接触を維持して十分な伝導パス（イオン伝導パス及び電子伝導パス）を構築でき、界面抵抗を低減した構成層を形成できる。この構成層は全固体二次電池の充放電時に過電流が発生しにくく固体粒子の劣化をも防止できる。

[0079] 上記作用を示す本発明の非水二次電池用組成物を構成層形成材料として用いると、固体粒子が強固に密着した低抵抗の構成層を有する全固体二次電池用シート、更には低抵抗で優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を製造できる。

[0080] 本発明の非水二次電池用組成物において、ポリマーバインダーは、固体粒子に吸着して、固体粒子間に介在することにより、固体粒子を分散媒中に分散させる機能を示すと考えられる。ここで、ポリマーバインダーの各固体粒子に対する吸着は、特に制限されないが、物理的吸着だけでなく、化学的吸着（化学結合形成による吸着、電子の授受による吸着等）も含む。

本発明の非水二次電池用組成物は、固体粒子が分散媒中に分散しているスラリーであることが好ましい。

[0081] 一方、ポリマーバインダーは、非水二次電池用組成物で形成した構成層中において、固体粒子同士を強固に結着させる結着剤として、機能する。更に、集電体等の基材と固体粒子とを強固に結着させる結着剤としても機能する。なお、非水二次電池用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てもいなくてもよい。

[0082] 本発明の非水二次電池用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、非水系組成物はバインダー組成物についての説明と同義である。

[0083] 本発明の非水二次電池用組成物は、上述の優れた特性を示すため、非水二次電池用シート（好ましくは全固体二次電池用シート）、及び非水二次電池の電極層（好ましくは全固体二次電池の構成層）を形成する材料として、用いることができる。

[0084] 本発明の非水二次電池用組成物は、無機固体電解質に加えて、活物質等を含有する態様も包含する（この態様の組成物を電極組成物という。）。

以下、本発明の非水二次電池用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。

[0085] <バインダー組成物>

本発明の非水二次電池用組成物は、上述のバインダー組成物を含有している。バインダー組成物の、非水二次電池用組成物中の含有量は、後述するポリマーバインダーの含有量、有機溶媒の含有量等を考慮して、適宜に決定することができるが、通常、後述するポリマーバインダーの含有量となる割合に設定される。

[0086] (ポリマーバインダー)

本発明の非水二次電池用組成物は、上述のバインダー組成物に由来するポリマーバインダーを含有している。このポリマーバインダーについては上述の通りである。なお、本発明においては、バインダー組成物に加えて、バインダー組成物に用いる上述のポリマーバインダーを適宜に添加混合することもできる。

ポリマーバインダーの、非水二次電池用組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散特性及びイオン伝導度、更には結着性の点で、0.1～8.0質量%であることが好ましく、0.2～4.0質量%であることがより好ましく、0.3～2.5質量%であることが更に好ましい。また、ポリマーバインダーの、非水二次電池用組成物の固形分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、0.3～5.0質量%であることがより好ましく、0.4～3.0質量%であることが更に好ましい。

本発明において、固形分100質量%において、ポリマーバインダーの質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比〔（無機固体電解質の質量＋活物質の質量）／（ポリマーバインダーの合計質量）〕は、1.000～1の範囲が好ましい。この比率は更に500～2がより好

ましく、100～10が更に好ましい。

[0087] (有機溶媒)

本発明の非水二次電池用組成物は、上述のバインダー組成物に由来する有機溶媒を含有している。有機溶媒、低沸点有機溶媒(A)及び高沸点有機溶媒(B)については上述の通りである。有機溶媒、特に高沸点有機溶媒(B)は後述する分散媒と同種でも異種でもよいが、同種であることが好ましい。

本発明においては、バインダー組成物中の低沸点有機溶媒(A)の含有量に特徴を有しており、非水二次電池用組成物中の低沸点有機溶媒(A)の含有量は、適宜に決定できる。低沸点有機溶媒(A)の、非水二次電池用組成物中の含有量は、バインダー組成物の使用量(上記含有量)とバインダー組成物中の低沸点有機溶媒(A)の含有量とによって決定される。非水二次電池用組成物中の含有量としては、例えば、 $1 \sim 5.0 \times 10^4 \text{ ppm}$ とすることができ、好ましくは $1 \sim 1.0 \times 10^3 \text{ ppm}$ である。

非水二次電池用組成物における、有機溶媒の含有量(低沸点有機溶媒(A)の含有量と高沸点有機溶媒(B)の含有量との合計量)、及び高沸点有機溶媒(B)の含有量は、バインダー組成物の使用量と上述のバインダー組成物の各含有量により、適宜に決定できる。

[0088] <無機固体電解質>

本発明の非水二次電池用組成物は、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

一中でカチオン及びアニオンに解離若しくは遊離している無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば、特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。

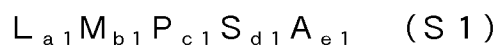
上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。例えば、無機固体電解質としては、（i）硫化物系無機固体電解質、（ii）酸化物系無機固体電解質、（iii）ハロゲン化物系無機固体電解質、及び、（iv）水素化物系無機固体電解質が挙げられ、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができる観点から、硫化物系無機固体電解質が好ましい。

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。

[0089] （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。

[0090] 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（S1）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：

e 1 は $1 \sim 12 : 0 \sim 5 : 1 : 2 \sim 12 : 0 \sim 10$ を満たす。a 1 は $1 \sim 9$ が好ましく、 $1.5 \sim 7.5$ がより好ましい。b 1 は $0 \sim 3$ が好ましく、 $0 \sim 1$ がより好ましい。d 1 は $2.5 \sim 10$ が好ましく、 $3.0 \sim 8.5$ がより好ましい。e 1 は $0 \sim 5$ が好ましく、 $0 \sim 3$ がより好ましい。

[0091] 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。

[0092] 硫化物系無機固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、P 及び S を含有する Li-P-S 系ガラス、又は Li、P 及び S を含有する Li-P-S 系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム (Li_2S)、硫化リン（例えば五硫化二磷 (P_2S_5)）、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム（例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl ）及び上記 M で表される元素の硫化物（例えば 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。

[0093] 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、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは $60 : 40 \sim 90 : 10$ 、より好ましくは $68 : 32 \sim 78 : 22$ である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

[0094] 具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}$

$\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。このような原料組成物を用いて硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法、溶液法及び熔融急冷法を挙げられる。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0095] (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。

[0096] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [x_a は $0.3 \leq x_a \leq 0.7$ を満たし、 y_a は $0.3 \leq y_a \leq 0.7$ を満たす。] (LLT) ; $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}_{m_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} は Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Ge 、 In 及び Sn から選ばれる1種以上の元素である。 x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。) ; $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}_{z_c}\text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} は C 、 S 、 Al 、 Si

、Ga、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 x_c は $0 < x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 < y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 < z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 < n_c \leq 6$ を満たす。) ; $Li_{x_d}(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ (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。) ; $Li_{(3-2x_e)}M^{ee}_{x_e}D^{ee}O$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{ee} は2価の金属原子を表す。 D^{ee} 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。) ; $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ (x_f は $1 \leq x_f \leq 5$ を満たし、 y_f は $0 < y_f \leq 3$ を満たし、 z_f は $1 \leq z_f \leq 10$ を満たす。) ; $Li_xS_{y_g}O_{z_g}$ (x_g は $1 \leq x_g \leq 3$ を満たし、 y_g は $0 < y_g \leq 2$ を満たし、 z_g は $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $Li_3BO_3-Li_2SO_4$; $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$; Li_2O-SiO_2 ; $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w は $w < 1$) ; LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$; ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$; NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$; $Li_{1+x_h+y_h}(Al, Ga)_{x_h}(Ti, Ge)_{2-x_h}Si_{y_h}P_{3-y_h}O_{12}$ (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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (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。

[0097] (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。

[0098] (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。

[0099] 無機固体電解質は非水二次電池用組成物中において粒子状であることが好ましい。この場合、無機固体電解質の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

無機固体電解質の粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質の粒子を、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。

[0100] 粒子径の調整方法は、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。

[0101] 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、非水二次電池用組成物中の含有量は、特に制限されないが、結着性の点、更には分散特性の点で、固形分100質量%において、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。

ただし、非水二次電池用組成物が後述する活物質を含有する場合、非水二次電池用組成物中の無機固体電解質の含有量は、活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

本発明において、固形分（固形成分）とは、非水二次電池用組成物を、1 mmHgの気圧下、窒素雰囲気下150℃で6時間乾燥処理したときに、揮発若しくは蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、後述の分散媒以外の成分を指す。

[0102] <分散媒>

本発明の非水二次電池用組成物は、バインダー組成物に由来する有機溶媒に加えて、上記各成分を分散若しくは溶解する分散媒を含有していてもよい。

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、上述の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、芳香族炭化水素化合物、脂肪族炭化水素化合物、ニトリル化合物、エステル化合物等が好適に挙げられる。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。

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、優れた分散特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意味し、本発明においては、例えば、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

芳香族炭化水素化合物としては、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。

脂肪族炭化水素化合物としては、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

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。

[0107] 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。

[0108] 分散媒は、固体粒子の分散特性の点、更には無機固体電解質として硫化物系無機固体電解質を用いる場合には硫化物系無機固体電解質の劣化（分解）防止の点で、極性が低いこと（低極性分散媒）が好ましい。

[0109] 分散媒は常圧（1気圧：101325Pa）での沸点は、特に制限されないが、50℃以上であることが好ましく、120℃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。

[0110] 非水二次電池用組成物が含有する分散媒は、1種でも2種以上でもよい。2種以上の分散媒を含む例として、キシレン（異性体の混合モル比率が、オルト異性体：パラ異性体：メタ異性体＝1：5：2であるキシレン異性体の混合物）、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。

分散媒の、非水二次電池用組成物中の含有量は、特に制限されず、バインダー組成物に由来する有機溶媒との合計量として、例えば、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましく、25～50質量%であることが更に好ましい。

[0111] <活物質>

本発明の非水二次電池用組成物には、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有することが好ましい。活物質としては、以下に説明するが、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。

本発明において、活物質（正極活物質又は負極活物質）を含有する非水二次電池用組成物を電極組成物（正極組成物又は負極組成物）ということがあ

る。

[0112] (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、遷移金属酸化物、又は、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。

[0113] (MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、LiCoO₂ (コバルト酸リチウム [LCO])、LiNi₂O₂ (ニッケル酸リチウム)、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]) 及びLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (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、LiM

Li_2MnO_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。

[0114] 正極活物質の形状は特に制限されないが非水二次電池用組成物中において粒子状であることが好ましい。正極活物質が粒子状である場合、正極活物質の粒子径(体積平均粒子径)は特に制限されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調製でき、その測定法方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

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

[0115] 本発明の非水二次電池用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。

正極活物質の、非水二次電池用組成物における含有量は、特に制限されず、固形分100質量%において、 $10 \sim 97$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 95$ 質量%がより好ましく、 $40 \sim 93$ 質量%が更に好ましく、 $50 \sim 90$ 質

量％が特に好ましい。

[0116] (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。

[0117] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック（AB）等のカーボンブラック、黒鉛（天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等）、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂若しくはフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。更に、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

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

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

[0118] 負極活物質として適用される金属若しくは半金属元素の酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な酸化物であれば特に制限されず、金属元素の酸化物（金属酸化物）、金属元素の複合酸化物若しくは金属元素と半金属元素との複合酸化物（纏めて金属複合酸化物という。）、半金属元素の酸化物（半金属酸化物）が挙げられる。これらの酸化物としては、非晶質酸化物が好ましく、更に金属元素と周期律表第 16 族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく挙げられる。本発明において、半金属元素とは、金属元素と非半金属元素との中間の性質を示す元素をいい、通常、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルの 6 元素を含み、更にはセレン、ポロニウム及びアスタチンの 3 元素を含む。また、非晶質とは、CuK α 線を用いた X 線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で $40^\circ \sim 70^\circ$ に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 100 倍以下であるのが好ましく、5 倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0119] 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。

Sn、Si、Ge を中心とする非晶質酸化物に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び／又は放

出できる炭素質材料、リチウム単体、リチウム合金、リチウムと合金化可能な負極活物質が好適に挙げられる。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] リチウムと合金形成可能な負極活物質は、二次電池の負極活物質として通常用いられるものであれば特に制限されない。このような活物質は、全固体二次電池の充放電による膨張収縮が大きく、サイクル特性の低下を加速させるが、本発明の非水二次電池用組成物は上述のポリマーバインダーを含有するため、サイクル特性の低下を抑制できる。このような活物質として、ケイ素元素若しくはスズ元素を有する（負極）活物質（合金等）、Al及びIn等の各金属が挙げられ、より高い電池容量を可能とするケイ素元素を有する負極活物質（ケイ素元素含有活物質）が好ましく、ケイ素元素の含有量が全構成元素の50モル%以上のケイ素元素含有活物質がより好ましい。

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

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

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

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

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 負極活物質の形状は特に制限されないが非水二次電池用組成物中において粒子状であることが好ましい。負極活物質が粒子状である場合、負極活物質

の粒子径は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調製でき、その測定方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

[0126] 本発明の非水二次電池用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。

負極活物質の、非水二次電池用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。

[0127] 本発明において、負極活物質層を二次電池の充電により形成する場合、上記負極活物質に代えて、全固体二次電池内に発生する周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを用いることができる。このイオンを電子と結合させて金属として析出させることで、負極活物質層を形成できる。

[0128] (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。

[0129] <導電助剤>

本発明の非水二次電池用組成物は、導電助剤を含有していてもよい。

導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファー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。

[0130] 導電助剤は、非水二次電池用組成物中において粒子状であることが好ましい。導電助剤が粒子状である場合、導電助剤の粒子径（体積平均粒子径）は、特に制限されないが、例えば、 $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。導電助剤の粒子径は、上記無機固体電解質の粒子径と同様にして調整でき、その測定方法も無機固体電解質の粒子径と同様にして測定できる。

非水二次電池用組成物が含有する導電助剤は、1種でも2種以上でもよい。

本発明の非水二次電池用組成物が導電助剤を含む場合、非水二次電池用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、1～5質量%がより好ましい。

[0131] <リチウム塩>

本発明の非水二次電池用組成物は、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。本発明の非水二次電池用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。

[0132] <分散剤>

本発明の非水二次電池用組成物は、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。

[0133] <他の添加剤>

本発明の非水二次電池用組成物は、上記各成分以外の他の成分として、適宜に、イオン液体、増粘剤、架橋剤（ラジカル重合、縮合重合又は開環重合により架橋反応するもの等）、重合開始剤（酸又はラジカルを熱又は光によって発生させるものなど）、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含有することができる。イオン液体は、イオン伝導度をより向上させるため含有されるものであり、公知のものを特に制限されることなく用いることができる。また、上述のバインダー形成ポリマー以外のポリマー、通常用いられる結着剤等を含有していてもよい。

[0134] <非水二次電池用組成物の調製>

本発明の非水二次電池用組成物は、上述のバインダー組成物と、用途に応じて上述の各成分を、例えば上述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。

混合条件は、特に制限されず、例えば、上述のバインダー組成物の調製における混合条件が挙げられる。なお、無機固体電解質は水分と反応しやすいため、混合は、乾燥空気下又は不活性ガス中で行うことが好ましい。

本発明の非水二次電池用組成物は、固体粒子の分散特性に優れるから、調製後に保存することもでき、使用するたびに調製しなくてもよい。

[0135] [非水二次電池用シート]

本発明の非水二次電池用組成物を用いて非水二次電池用シートを作製できる。この非水二次電池用シートは、非水二次電池の電極層を形成しうるシート状成形体であって、その用途に応じて種々の態様を含む。

以下に、非水二次電池用シートの好適な一形態である全固体二次電池用シートについて説明するが、この全固体二次電池用シートの下記内容は非水二次電池用シートにも適用できる。

[0136] <全固体二次電池用シート>

本発明の全固体二次電池用シートは、全固体二次電池の構成層を形成しうるシート状成形体であって、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質シートともいう。）、電極、又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートという。

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。

[0137] 全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層が本発明の非水二次電池用組成物で形成されている。本発明の非水二次電池用組成物で形成された層は、非水二次電池用組成物に由来する成分（分散媒及び有機溶媒を除く）で形成されており、通常、固体粒子（無機固体電解質及び導電助剤、更には活物質）とポリマーバインダーとが混在した状態で強固に密着（結着）している。

この全固体二次電池用シートは、適宜に基材を剥離して、又はそのまま全固体二次電池に組み込まれることにより、全固体二次電池のサイクル特性と伝導度（低抵抗化）を改善できる。

[0138] 本発明の全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層を有するシートであればよく、固体電解質層が基材上に形成されているシートでも、基材を有さず、固体電解質層から形成されているシート（基材を剥離したシート）であってもよい。全固体二次電池用固体電解質シートは、固体電解質層の他に他の層を有してもよい。他の層としては、例えば、保護層（剥離シート）、集電体、コート層等が挙げられる。全固体二次電池用固体電解質シートが有する固体電解質層は、本発明の非水二次電池用組成物（無機固体電解質含有組成物）で形成されることが好ましい。この固体電解質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の非水二次電池用組成物の固形分中における各成分の含有量と同義である。全固体二次電池用固体電解質シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚と同じである。

[0139] 基材としては、固体電解質層を支持できるものであれば特に限定されず、後述する集電体で説明する材料、有機材料、無機材料等のシート体（板状体）等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック等が挙げられる。

[0140] 本発明の全固体二次電池用電極シート（単に「電極シート」ともいう。）は、活物質層を有する電極シートであればよく、活物質層が基材（集電体）上に形成されているシートでも、基材を有さず、活物質層から形成されているシート（基材を剥離したシート）であってもよい。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。電極シートが有する固体

電解質層及び活物質層は、本発明の非水二次電池用組成物（無機固体電解質含有組成物又は電極組成物）で形成されることが好ましい。この固体電解質層又は活物質層中の各成分の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、本発明の非水二次電池用組成物の固形分中における各成分の含有量と同義である。本発明の電極シートを構成する各層の層厚は、後述する全固体二次電池において説明する各層の層厚と同じである。電極シートは上述の他の層を有してもよい。

なお、固体電解質層又は活物質層が本発明の非水二次電池用組成物で形成されない場合、通常の構成層形成材料で形成される。

[0141] 本発明の全固体二次電池用シートは、構成層の少なくとも1層が本発明の非水二次電池用組成物で形成されている。そのため、本発明の全固体二次電池用シートは、固体粒子の界面抵抗の上昇を抑制しながらも、均一に配置した固体粒子を強固に結着させた表面が平坦な構成層を備えている。そのため、この構成層を全固体二次電池に組み込むことにより、全固体二次電池の優れたサイクル特性と低抵抗（高伝導度）とを実現できる。また、活物質層を集電体上で形成した電極シートは、活物質層と集電体とを強固に密着させることができる。このように、本発明の全固体二次電池用シートは、全固体二次電池の構成層として組み込まれる）シート状部材として好適に用いられる。

[0142] [全固体二次電池用シートの製造方法]

本発明の全固体二次電池用シートの製造方法は、特に制限されず、本発明の非水二次電池用組成物を用いて、上記の構成層を形成することにより、製造できる。好ましくは基材若しくは集電体上（他の層を介していてもよい。）に、製膜（塗布乾燥）して非水二次電池用組成物からなる層（塗布乾燥層）を形成する方法が挙げられる。これにより、基材若しくは集電体と、塗布乾燥層とを有する全固体二次電池用シートを作製することができる。特に、本発明の非水二次電池用組成物を集電体上で製膜して電極シートを作製すると、集電体と活物質層との密着を強化できる。ここで、塗布乾燥層とは、本

発明の非水二次電池用組成物を塗布し、分散媒及び有機溶媒を乾燥させることにより形成される層（すなわち、本発明の非水二次電池用組成物を用いてなり、本発明の非水二次電池用組成物から分散媒及び有機溶媒を除去した組成からなる層）をいう。構成層及び塗布乾燥層は、本発明の効果を損なわない範囲であれば分散媒及び有機溶媒が残存していてもよく、残存量としては、例えば、各層中、3質量%以下とすることができる。

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

[0143] 本発明の全固体二次電池用シートの製造方法においては、上記のようにして得られた塗布乾燥層を加圧することもできる。加圧条件等については、後述する、全固体二次電池の製造方法において説明する。

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

[0144] [非水二次電池]

本発明の非水二次電池は、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電解質層とを有する。本発明の非水二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層の間に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、例えば非水二次電池に関する公知の構成を採用できる。

<全固体二次電池>

以下、非水二次電池の好ましい形態である全固体二次電池について説明する。

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。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。

[0145] 固体電解質層、負極活物質層及び正極活物質層の少なくとも一つが本発明の非水二次電池用組成物で形成されていることが好ましい。また、負極活物質層及び正極活物質層がともに本発明の非水二次電池用組成物で形成されていることも好ましい態様の1つである。また、負極（負極集電体と負極集電体との積層体）及び正極（正極集電体と正極集電体との積層体）については、いずれか一方、好ましくは正極が本発明の全固体二次電池用電極シートで形成されていることが好ましく、両方が本発明の全固体二次電池用電極シートで形成されていることも好ましい態様の1つである。

本発明においては、全ての層が本発明の非水二次電池用組成物で形成されることも好ましい態様の1つである。なお、活物質層又は固体電解質層が本発明の非水二次電池用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。

[0146] <正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層>

本発明の非水二次電池用組成物で形成された固体電解質層及び活物質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量について、本発明の非水二次電池用組成物の固形分におけるものと同じである。

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

[0147] <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。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。

[0148] 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。

[0149] <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。

[0150] <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。

[0151] <全固体二次電池の好ましい実施形態>

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。

[0152] 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。

[0153] 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11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を（コイン型）全固体二次電池13と称して呼び分けることもある。

[0154] （正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層）

全固体二次電池10においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれも本発明の非水二次電池用組成物で形成されている。正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2が含有する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。また、正極活物質層 4 及び負極活物質層 2 が含有する導電助剤は互いに同種であっても異種であってもよい。

本発明において、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、活物質層又は電極活物質層と称することがある。また、正極活物質及び負極活物質のいずれか、又は両方を合わせて、単に、活物質又は電極活物質と称することがある。

[0155] 固体電解質層は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、上述のポリマーバインダーと、本発明の効果を損なわない範囲で上述の任意の成分等とを含有し、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含有しない。

正極活物質層は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、上述のポリマーバインダーと、正極活物質と、導電助剤と、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、上述のポリマーバインダーと、負極活物質と、導電助剤と、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。

[0156] 本発明において、構成層を本発明の非水二次電池用組成物で形成すると、サイクル特性に優れ、低抵抗な全固体二次電池を実現することができる。更に、本発明の全固体二次電池は、低抵抗で高いイオン伝導度を示すことから、大電流を取り出すこともできる。

[0157] (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。

上記全固体二次電池 10 において、本発明の非水二次電池用組成物で形成した構成層以外の構成層を有する場合、公知の構成層形成材料で形成した層を適用することもできる。

また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

[0158] [非水二次電池の製造]

非水二次電池は、本発明の非水二次電池用組成物を用いて常法によって製造できる。

例えば、全固体二次電池は、本発明の非水二次電池用組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。具体的には、本発明の全固体二次電池は、本発明の非水二次電池用組成物を、適宜基材（例えば、集電体となる金属箔）上に、塗布し、塗膜を形成する（製膜する）工程を含む（介する）方法（本発明の全固体二次電池用シートの製造方法）を行って、製造できる。

より具体的には、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非水二次電池用組成物を塗布乾燥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非水二次電池用組成物を塗布乾燥して、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非水二次電池用組成物を塗布乾燥して、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。

[0159] 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非水二次電池用組成物を塗布乾燥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、非水二次電池用組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。更に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

[0160] 更に、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シート、及び全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。次いで、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートと全固体二次電池用固体電解質シートとを、正極活物質層又は負極活物質層と固体電解質層とを接触させた状態に、重ねて、加圧する。こうして、全固体二次電池用正極シート又は全固体二次電池用負極シートに固体電解質層を転写する。その後、全固体二次電池用固体電解質シートの基材を剥離した固体電解質層と全固体二次電池用負極シート又は全固体二次電池用正極シートとを（固体電解質層に負極活物質層又は正極活物質層を接触させた状態に）重ねて加圧する。こうして、全固体二次電池を製造することができる。この方法における加圧方法及び加圧条件等は、特に制限されず、後述する加圧工程において説明する方法及び加圧条件等を適用できる。

[0161] 固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、非水二次電池用組

成物等を後述する加圧条件下で加圧成形して形成することもできる。

上記の製造方法においては、非水二次電池用組成物、正極組成物及び負極組成物のいずれかに本発明の非水二次電池用組成物を用いればよく、すべての組成物に本発明の非水二次電池用組成物を用いることもできる。

本発明の非水二次電池用組成物以外の組成物で固体電解質層又は活物質層を形成する場合、その材料としては、通常用いられる組成物等が挙げられる。また、全固体二次電池の製造時に負極活物質層を形成せずに、後述する初期化若しくは使用時の充電で負極集電体に蓄積した、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを電子と結合させて、金属として負極集電体等の上に析出させることにより、負極活物質層を形成することもできる。

[0162] <各層の形成（成膜）>

非水二次電池用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。塗布温度は、特に限定されず、例えば非加熱下、通常、室温程度の温度範囲（例えば15～30℃）が挙げられる。

このとき、非水二次電池用組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に制限されない。下限は、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒及び有機溶媒を除去し、固体状態（塗布乾燥層）にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性と、良好なイオン伝導度を得ることができる。

[0163] 非水二次電池用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。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては特に制限されず、一般的には5～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した非水二次電池用組成物は、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及び有機溶媒を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒又は分散媒及び有機溶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。

[0164] 製膜方法（塗工、乾燥、（加熱下）加圧）における雰囲気としては、特に制限されず、大気下、乾燥空気下（露点－20℃以下）、不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（1日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。プレス圧は被圧部の面積又は膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

[0165] ＜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。

[0166] [非水二次電池の用途]

本発明の非水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

[0167] 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。

[0168] 1. ポリマーの合成

下記化学式及び後記表1に示すポリマーM-1～M-7を以下のようにして合成した。

[0169] [合成例M-1] ポリマーM-1の合成

200 mL メスシリンダーに、メタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬社製）21.6 g、アクリル酸ドデシル（東京化成工業社製）46.1 g、アクリル酸ヒドロキシエチル（富士フィルム和光純薬社製）3.6 g、マ

レイン酸モノメチル（東京化成工業社製）0.8 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）0.05 g を加え、酪酸ブチル 27.0 g に溶解してモノマー溶液を調製した。

500 mL 3つ口フラスコに酪酸ブチル 43.0 g を加え 80℃へ加熱し、窒素雰囲気下で重合開始剤 V-601（商品名）0.03 g を酪酸ブチル 2.0 g へ溶かした溶液を上記フラスコへ加えた。その後、フラスコ 80℃で攪拌しながら、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、その後90℃に昇温し、2時間攪拌した。得られた重合液をメタノール 960 g に流し込み、10分攪拌したのちに10分間静置した。上澄みを除いた後に得られる沈殿物をキシレン 120 g に溶解し、30 hPa、60℃で溶媒留去した。更にキシレン 80 g を追加し、溶媒留去（上記条件）工程をメタノールが無含有（ガスクロマトグラフィーによる測定で検出限界以下）となるまで繰り返した。

こうして、ポリマー M-1（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、ポリマー M-1 のキシレン溶液 M-1（濃度 30 質量%）を得た。

[0170] [合成例 M-2] ポリマー M-2 の合成

合成例 M-1 において、ポリマー M-2 が下記化学式及び表 1 に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用い、重合濃度及び重合開始剤量を表 1 に示す質量平均分子量となるように適宜調整したこと以外は、合成例 M-1 と同様にして、ポリマー M-2（（メタ）アクリルポリマー）を合成して、ポリマー M-2 のキシレン溶液 M-2 を（濃度 30 質量%）を得た。

[0171] [合成例 M-3] ポリマー M-3 の合成

オートクレープに、トルエン 150 質量部、スチレン 30 質量部、エチレン 24 質量部及び 1,3-ブタジエン 46 質量部を加え、重合開始剤 V-601（和光純薬工業社製）1 質量部を加え、80℃に昇温し、3時間攪拌した。その後、90℃に昇温し、転化率が 100%になるまで反応を行った。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥して得た重合体

100質量部に対して、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部及び無水マレイン酸0.3質量部を加え、180℃で5時間反応させた。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を80℃で乾燥することで目的の重合体（乾固品）を得た。この重合体の質量平均分子量は89,000であった。

その後、シクロヘキサン50質量部及びTHF（テトラヒドロフラン）150質量部に上記で得られた重合体（乾固品）50質量部を溶解させた後、溶液を70℃にし、*n*-ブチルリチウム3質量部、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド1質量部及びジエチルアルミニウムクロライド2質量部を加え、水素圧10kg/cm²で1時間反応させた後、溶媒を留去し、乾燥させることで、ポリマーM-3（炭化水素ポリマー、質量平均分子量150,000）を合成し、キシレンに溶解して、ポリマーM-3のキシレン溶液M-3（濃度15質量%）を得た。

[0172] [合成例M-4] ポリマーM-4の合成

オートクレーブに、トルエン150質量部、スチレン30質量部及び1, 3-ブタジエン70質量部を加え、重合開始剤V-601（和光純薬工業社製）1質量部を加え、80℃に昇温し、3時間攪拌した。その後、90℃に昇温し、転化率が100%になるまで反応を行った。得られた溶液をメタノールに再沈させ、得られた固体を乾燥して得た重合体100質量部に対して、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部及び無水マレイン酸2.2質量部を加え、180℃で5時間反応させた。得られた溶液をアセトニトリルに再沈させ、得られた固体を80℃で乾燥することで重合体（乾固品）を得た。この重合体の質量平均分子量は90,000であった。その後、シクロヘキサン50質量部及びTHF150質量部に上記で得られた重合体（乾固品）50質量部を溶解させた後、溶液を70℃にし、*n*-ブチルリチウム3質量部、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール3質量部、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド1質量部及びジエチルアル

ミニウムクロライド2質量部を加え、水素圧 10 kg/cm^2 で1時間反応させた後、溶媒を留去し、乾燥させることで炭化水素ポリマー前駆体A（質量平均分子量90,000）を得た。

一方、還流冷却管、ガス導入コックを付した2L三口フラスコに、キシレン（富士フィルム和光純薬社製）100質量部を加え、流速 100 mL/min にて窒素ガスを10分間導入した後に、 80°C に昇温した。2-アミノエタンチオール塩酸塩（東京化成社製）12.2質量部及びエタノール（富士フィルム和光純薬社製）100質量部の混合液と、ラウリルアクリレート（富士フィルム和光純薬社製）400質量部、ヒドロキシエチルアクリレート（富士フィルム和光純薬社製）100質量部、キシレン（富士フィルム和光純薬社製）170質量部及びアゾビスブチロニトリル（富士フィルム和光純薬社製）10質量部の混合液とを、それぞれ別に上記三口フラスコへ、2時間かけて滴下した。滴下した後、更に2時間、 80°C で攪拌した。その後、メタノールに滴下し、沈殿物として、末端アミノ基（塩酸塩）のマクロモノマーを得た。マクロモノマーの重量平均分子量は3,000であった。

次いで、還流冷却管、ガス導入コックを付した1L三口フラスコに、キシレン（富士フィルム和光純薬社製）450質量部と、上記炭化水素ポリマー前駆体A 50質量部とを入れ、溶解させた。その後、前述の末端アミノ基のマクロモノマー68質量部、及び1,8-ジアザビシクロウンデセン（DBU、富士フィルム和光純薬社製）1.6質量部を加え、 130°C に昇温し、10時間攪拌を継続した。その後、1規定塩酸水溶液を加え分液して有機層を取り出し、その有機層をアセトンに滴下して、沈殿物としてポリマーM-4を得た。 60°C での減圧乾燥を5時間行った後、酪酸ブチルに再溶解した。こうして、ポリマーM-4（炭化水素ポリマー、質量平均分子量130,000）を合成し、ポリマーM-4の酪酸ブチル溶液（濃度15質量%）を得た。

[0173] [合成例M-5] ポリマーM-5の合成

オートクレーブに、イオン交換水200質量部、フッ化ビニリデン100

質量部、ヘキサフルオロプロピレン 98 質量部及びアクリル酸 2 質量部を加え、そこへ、更にジイソプロピルパーオキシジカーボネート 1.5 質量部を加えて、30℃で24時間攪拌した。重合完了後、沈殿物をろ過し、100℃で10時間乾燥することでポリマー（フッ素ポリマー）M-5を得た。得られたポリマーはランダム共重合体であり、その質量平均分子量は300,000であった。得られたポリマーM-5をキシレンに溶解して、ポリマーM-5のキシレン溶液（濃度15質量%）を得た。

[0174] [合成例M-6] ポリマーM-6の合成

合成例M-5において、ポリマーM-6が下記化学式及び表1に示す組成（構成成分の種類及び含有量）となるように各構成成分を導く化合物を用い、重合濃度及び重合開始剤量を表1に示す質量平均分子量となるように適宜調整したこと以外は、合成例M-5と同様にして、ポリマーM-6を合成して、ポリマーM-6のキシレン溶液M-6を（濃度15質量%）を得た。

[0175] [合成例M-7] ポリマーM-7の合成

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた1リットル三口フラスコに、トルエン269.0gを仕込んで、窒素気流下で80℃まで昇温した。次いで、上記三口フラスコに、メチルメタクリレート150.2gとラウリルメタクリレート381.6gとV-601（和光純薬工業社製）5.3gとメルカプトプロピオン酸4.7gとからなるモノマー溶液を2時間で滴下完了するように等速で滴下した。上記モノマー溶液の滴下完了後、2時間攪拌し、続いて95℃へ昇温し、更に2時間攪拌した。続いて、得られた反応混合物へ、p-メトキシフェノール0.3g、グリシジルメタクリレート31.8g、テトラブチルアンモニウムブロミド6.4gを加え、120℃へ昇温して3時間攪拌した。その後、反応液を室温まで冷却し、攪拌しているメタノール2Lへ反応液を注ぎ、しばらく静置した。上澄み液をデカンテーションして得られた固体をキシレン1200gへ溶解し、固形分40%まで溶媒を減圧留去して、マクロモノマー溶液を得た。

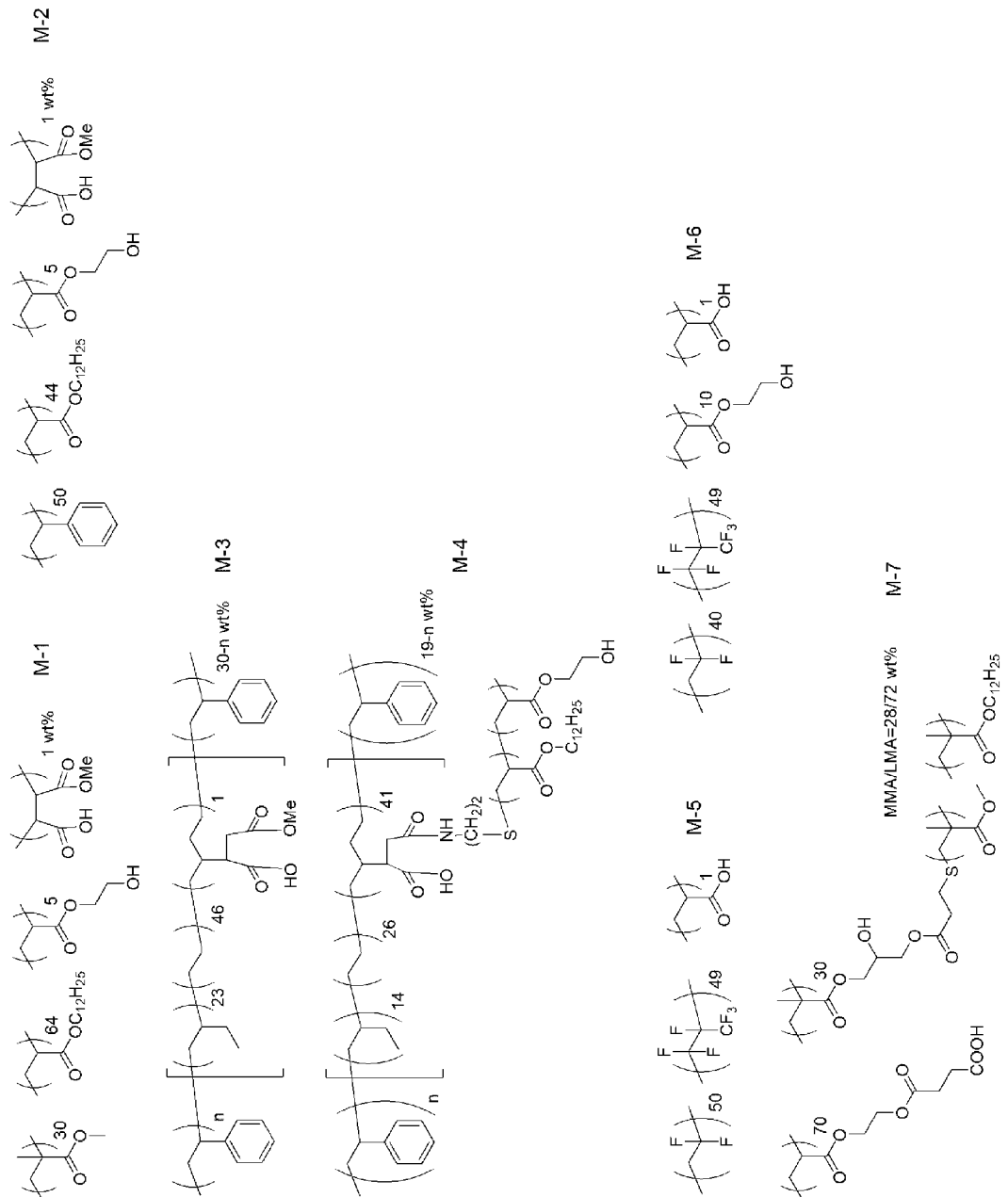
次いで、攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた1リッ

トル三口フラスコに、キシレン 167 g、マクロモノマー溶液 112.5 g (固形分 40.0%) を仕込んで、窒素気流下で 80℃ まで昇温した。次いで、上記三口フラスコに、こはく酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル) 105.0 g とキシレン 115.5 g と V-601 1.5 g とからなるモノマー溶液を 2 時間で滴下が完了するように等速で滴下した。上記モノマー溶液の滴下完了後、2 時間攪拌し、続いて 90℃ へ昇温し、更に 2 時間攪拌した。得られた反応混合物を網目 50 μ m のメッシュでろ過した。こうして、ポリマー M-7 ((メタ) アクリルポリマー) のキシレン分散液 M-7 (濃度 30 質量%) を得た。ポリマー M-7 からなるバインダーの平均粒径は 200 nm であった。

[0176] 合成した各ポリマーを以下に示す。各構成成分の右下の数値は含有量 (質量%) を示す。下記ポリマーにおいて、Me はメチル基を示し、MMA はメチルメタクリレートを示し、LMA はラウリルメタクリレートを示し、「wt %」は質量%を意味する。

[0177]

[化2]



[0178] 合成した各ポリマーの種類、官能基（Ⅰ）の種類、官能基含有構成成分（Ⅰ）の含有量、及び質量平均分子量（上記方法による測定値）を、表１の「ポリマー」欄に示す。なお、ポリマーが複数の官能基を有する場合、「／」を用いて併記した。

なお、上記各合成例で得られたポリマー溶液M-1～M-6及びポリマー分散液M-7は、いずれも、上述の低沸点有機溶媒（A）は無含有（ガスク

ロマトグラフィーによる測定で検出限界以下)であった。

[0179] [実施例 1]

実施例 1 は、バインダー組成物を調製して、その特性を評価した。

＜バインダー組成物の調製例 B＞バインダー組成物 S-1～S-15 及び T-1～T-3 の調製

上記各合成例で合成したポリマー溶液 M-1～M-6 又はポリマー分散液 M-7 に、表 1 に示す低沸点有機溶媒 (A) を表 1 に示す含有量 (組成物中の含有率) となる割合で添加し、ポリマーの固形分濃度が表 1 の「バインダー組成物中の含有量」欄に示す含有量となるように高沸点有機溶媒 (B) の含有量を適宜に調整して、バインダー組成物 S-1～S-15 及び T-1～T-3 をそれぞれ調製した。得られたバインダー組成物 S-1～S-15 及び T-1～T-3 は、いずれも、非水系組成物であった。

なお、バインダー組成物 T-2 は以下のようにして調製した。

すなわち、ポリマー M-1 のキシレン溶液 M-1 の合成において、キシレンの代わりに酢酸エチルを用いたこと以外は、キシレン溶液 M-1 の合成と同様に、ポリマー M-1 を合成して、ポリマー M-1 の酢酸エチル溶液 T-2 を (濃度 30 質量%) を得た。

[0180] 各バインダー組成物の詳細を表 1 に示す。

表 1 の「ポリマー」欄の「バインダー組成物中の含有量」はバインダー組成物中におけるポリマーの含有量 (固形分濃度) を示し、その単位 (質量%) は省略する。また、表 1 の「状態」欄には、バインダー組成物中のバインダーの状態 (溶解している (表 1 において「溶解」と表記する)、又は不溶で粒子状に分散している (表 1 において「粒子」と表記する)) を、上記溶解度測定により評価した結果として、示す。

[0181] ＜評価 1 : 保存安定性試験＞

上記で調製した各バインダー組成物を 60℃ で 1 週間保存して、調製後から経時した (保存後の) バインダー組成物をそれぞれ準備した。

各バインダー組成物について、調製直後のバインダー組成物と、経時した

バインダー組成物（再分散させずに保存後のもの）とをそれぞれ用いて、後述する〔実施例2〕と同様にして、各組成物、全固体二次電池用シートを製作して、全固体二次電池をそれぞれ製造した。

こうして得られた、調製直後のバインダー組成物を用いて製造した全固体二次電池（直後製造電池という。）と、経時したバインダー組成物を用いて製造した全固体二次電池（経時製造電池という。）とのイオン伝導度を後述する〈評価5：抵抗の測定〉と同様にして測定した。

直後製造電池のイオン伝導度 σ_A に対する、経時製造電池のイオン伝導度 σ_B の変化率 $\Delta\sigma$ [$(\sigma_A - \sigma_B) / \sigma_A$] が下記評価基準のいずれに含まれるかを判定した。その結果を表1に示す。

本試験において、上記変化率 $\Delta\sigma$ が小さいほど、バインダー組成物の保存安定性に優れることを示し、評価基準「D」以上が合格レベルである。

－ 評価基準 －

A : $\Delta\sigma \leq 5\%$

B : $5\% < \Delta\sigma \leq 10\%$

C : $10\% < \Delta\sigma \leq 20\%$

D : $20\% < \Delta\sigma \leq 30\%$

E : $30\% < \Delta\sigma \leq 50\%$

F : $50\% < \Delta\sigma$

[0182]

[表1]

表 1

No.		ポリマー					低沸点有機溶媒 (A)			高沸点有機溶媒 (B)		状態	保存 安定性	備考
		種類 (主骨格)	官能基(I)	構成成分(I) の含有量	質量平均 分子量	バインダー 組成物 中の 含有量		沸点 (°C)	LogP	含有量 (ppm)	含有量			
S-1	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	1.0×10^5	キシレン	溶解	D	実施例
S-2	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	トルエン	111	2.52	3.0×10^4	キシレン	溶解	C	実施例
S-3	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	MEK	80	0.86	3.0×10^4	キシレン	溶解	C	実施例
S-4	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	3.0×10^4	キシレン	溶解	C	実施例
S-5	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	1.0×10^4	キシレン	溶解	C	実施例
S-6	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	3.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-7	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	1.0×10^3	キシレン	溶解	A	実施例
S-8	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	1.0×10^2	キシレン	溶解	A	実施例
S-9	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	3.0	キシレン	溶解	B	実施例
S-10	M-2	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	49/1	150,000	10	酢酸エチル	77	0.29	3.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-11	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-12	M-3	SEBS	ジカルボン酸基	1	150,000	10	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-13	M-4	SEBS	ジカルボン酸基	41	130,000	10	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-14	M-5	PVDF-HFP	カルボキシ基	1	300,000	10	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
S-15	M-6	PVDF-HFP	エステル/カルボキシ基	10/1	230,000	10	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	溶解	B	実施例
T-1	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	エタノール	78	0.07	2.0×10^5	キシレン	溶解	E	比較例
T-2	M-1	(メ)アクリルポリマー	エステル/タカルボン酸基	99/1	200,000	10	酢酸エチル	77	0.29	残部	-	溶解	E	比較例
T-3	M-7	(メ)アクリルポリマー	エステル	100	500,000	30	エタノール	78	0.07	1.0×10^3	キシレン	粒子	F	比較例

表中、ポリマーの種類欄には主骨格を構成するポリマー名を記載し、SEBSはスチレンーエチレンーブチレンーすチレンランダム共重合体を示し、PVDF-HFPはポリビニリデンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとのランダム共重合体を示す。また、MEKはメチルエチルケトンを示す。

[0184] 2. 硫化物系無機固体電解質の合成

[合成例A]

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

具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ）2.42g及び五硫化二リン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

次いで、ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度 25°C で、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス、以下、LPSと表記することがある。）6.20gを得た。 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスの粒子径は $15\mu\text{m}$ であった。

[0185] [実施例 2]

実施例 2 は、非水二次電池の一形態である全固体二次電池について、各種組成物及び各全固体二次電池用シートを調製又は作製し、全固体二次電池を製造して、これらの特性を評価した。

まず、非水二次電池用組成物の一形態である無機固体電解質含有組成物について、実施例 1 で調製した調製直後のバインダー組成物を用いて、表 2-1～表 2-4（まとめて表 2 という。）に示す各組成物を、以下のようにして調製した。

<無機固体電解質含有組成物の調製>

自公転ミキサー（ARE-310、シンキー社製）用の容器に、合成例 A で合成した無機固体電解質 LPS を 2.8 g、表 2-1 に示す上記調製例 B で調製した各バインダー組成物を 0.08 g（固形分質量）、及び、無機固体電解質含有組成物中における分散媒（バインダー組成物に由来する有機溶媒を含む）の含有量が 48 質量%となるように表 2-1 に示す分散媒を投入した。その後、この容器を自公転ミキサー ARE-310（商品名）にセットした。25℃、回転数 2000 rpm の条件で 5 分間混合して、無機固体電解質含有組成物（スラリー）K-1～K-15 をそれぞれ調製した。

無機固体電解質含有組成物の調製に用いた分散媒は、下記無機固体電解質含有組成物 Kc12 を除いて、バインダー組成物における高沸点有機溶媒（B）と同じ溶媒とした（正極組成物及び負極組成物についても同じ）。

また、無機固体電解質含有組成物 K-1 の調製において、バインダー組成物 S-1 を表 2-4 に示すバインダー組成物に変更し、かつ各成分の含有量を同表に示す含有量に設定したこと以外は同様にして、無機固体電解質含有組成物（スラリー）Kc11～Kc13 をそれぞれ調製した。

[0186] <正極組成物の調製>

自公転ミキサー（ARE-310、シンキー社製）用の容器に、合成例 A で合成した無機固体電解質 LPS を 2.8 g、及び、正極用組成物中における

る分散媒（バインダー組成物に由来する有機溶媒を含む）の含有量が30質量%となるように表2-2に示す分散媒を投入した。その後、この容器を自公転ミキサーARE-310（商品名）にセットし、温度25℃、回転数2000rpmで2分間混合した。その後、この容器に、表2-2に示す含有量となる割合で、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC、アルドリッチ社製）、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）、及び表2-2に示すバインダー組成物（固形分質量）を投入し、自公転ミキサーARE-310（商品名）にセットし、25℃、回転数2000rpmの条件で2分間混合し、正極組成物（スラリー）PK-1～PK-15をそれぞれ調製した。

また、正極組成物PK-1の調製において、バインダー組成物S-1を表2-4に示すバインダー組成物に変更し、かつ各成分の含有量を同表に示す含有量に設定したこと以外は同様にして、正極組成物（スラリー）PKc21～PKc23をそれぞれ調製した。

[0187] <負極組成物の調製>

自公転ミキサー（ARE-310）用の容器に、合成例Aで合成した無機固体電解質LPSを2.8g、下記表2-3に示すバインダー組成物を0.06g（固形分質量）、及び、負極組成物中における分散媒（バインダー組成物に由来する有機溶媒を含む）の含有量が48質量%となるように表2-3に示す分散媒を投入した。その後、この容器をシンキー社製の自公転ミキサーARE-310（商品名）にセットし、25℃、回転数2000rpmの条件で2分間混合した。その後、下記表2-3に示す負極活物質としてケイ素（Si、Aldrich社製）3.11g、導電助剤としてカーボンナノチューブ（VGCf）0.25gを投入し、同様に自公転ミキサーARE-310（商品名）にセットして、25℃、回転数2000rpmの条件で2分間混合して、負極組成物（スラリー）NK-1～NK-15をそれぞれ調製した。

また、負極組成物NK-1の調製において、バインダー組成物S-1を表

2-4 に示すバインダー組成物に変更し、かつ各成分の含有量を同表に示す含有量に設定したこと以外は同様にして、負極組成物（スラリー）NK c 2 1 ~ NK c 2 3 それぞれ調製した。

[0188] 調製した無機固体電解質含有組成物、正極組成物及び負極組成物は、いずれも、非水系組成物であった。

調製した無機固体電解質含有組成物、正極組成物及び負極組成物において、ポリマーバインダーM-1 ~ M-6 は分散媒に溶解しており、ポリマーバインダーM-7 は分散媒に溶解していなかった。

表2において、組成物含有量は、無機固体電解質含有組成物、正極組成物又は負極組成物の全質量に対する含有量（質量％）であり、固形分含有量は各組成物の固形分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。なお、表2における分散媒の「組成物含有量」はバインダー組成物に由来する有機溶媒の含有量との合計量を示す。

[0189]

[表2-1]

表 2-1

No.	無機固体電解質			バインダー組成物			分散媒		備考
	組成物含有量	固形分含有量		組成物含有量	固形分含有量		組成物含有量		
K-1	LPS	50.5	97.2	S-1	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-2	LPS	50.5	97.2	S-2	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-3	LPS	50.5	97.2	S-3	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-4	LPS	50.5	97.2	S-4	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-5	LPS	50.5	97.2	S-5	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-6	LPS	50.5	97.2	S-6	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-7	LPS	50.5	97.2	S-7	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-8	LPS	50.5	97.2	S-8	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-9	LPS	50.5	97.2	S-9	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-10	LPS	50.5	97.2	S-10	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-11	LPS	50.5	97.2	S-11	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-12	LPS	50.5	97.2	S-12	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-13	LPS	50.5	97.2	S-13	1.5	2.8	酪酸ブチル	48.0	本発明
K-14	LPS	50.5	97.2	S-14	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明
K-15	LPS	50.5	97.2	S-15	1.5	2.8	キシレン	48.0	本発明

無機固体電解質含有組成物

無機固体電解質含有組成物

[表2-2]

表 2-2

No.	無機固体電解質		バインダー—組成物		分散媒		活物質		導電助剤		備考				
	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量					
PK-1	LPS	14.7	21.0	S-1	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-2	LPS	14.7	21.0	S-2	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-3	LPS	14.7	21.0	S-3	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-4	LPS	14.7	21.0	S-4	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-5	LPS	14.7	21.0	S-5	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-6	LPS	14.7	21.0	S-6	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-7	LPS	14.7	21.0	S-7	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-8	LPS	14.7	21.0	S-8	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-9	LPS	14.7	21.0	S-9	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-10	LPS	14.7	21.0	S-10	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-11	LPS	14.7	21.0	S-11	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-12	LPS	14.7	21.0	S-12	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-13	LPS	14.7	21.0	S-13	0.7	1.0	酪酸ブチル	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-14	LPS	14.7	21.0	S-14	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明
PK-15	LPS	14.7	21.0	S-15	0.7	1.0	キシレン	30.0	NMC	52.5	75.0	AB	2.1	3.0	本発明

正極組成物

[表2-3]

表 2-3

No.	無機固体電解質			バインダー-組成物			分散媒		活物質			導電助剤		備考		
	組成物 含有量	23.4	固形分 含有量	45.0	組成物 含有量	固形分 含有量	S-1	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0		50.0	VGCF
NK-1	LPS	23.4	45.0	S-1	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-2	LPS	23.4	45.0	S-2	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-3	LPS	23.4	45.0	S-3	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-4	LPS	23.4	45.0	S-4	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-5	LPS	23.4	45.0	S-5	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-6	LPS	23.4	45.0	S-6	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-7	LPS	23.4	45.0	S-7	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-8	LPS	23.4	45.0	S-8	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-9	LPS	23.4	45.0	S-9	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-10	LPS	23.4	45.0	S-10	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-11	LPS	23.4	45.0	S-11	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-12	LPS	23.4	45.0	S-12	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-13	LPS	23.4	45.0	S-13	0.5	1.0	酪酸ブチル	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-14	LPS	23.4	45.0	S-14	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	
NK-15	LPS	23.4	45.0	S-15	0.5	1.0	キシレン	48.0	Si	26.0	50.0	VGCF	2.1	4.0	本発明	

[表2-4]

表 2-4

No.	無機固体電解質		バインダー組成物		分散媒		活物質		導電助剤		備考					
	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量	組成物含有量	固形分含有量						
無機固体電解質組成物	Kc11	LPS	43.1	98.0	T-1	0.9	2.0	キシレン	56.0	-	-	-	比較例			
	Kc12	LPS	43.1	98.0	T-2	0.9	2.0	キシレン	56.0	-	-	-	比較例			
	Kc13	LPS	43.1	98.0	T-3	0.9	2.0	キシレン	56.0	-	-	-	比較例			
正極組成物	PKc21	LPS	12.5	27.2	T-1	0.5	1.0	キシレン	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	比較例
	PKc22	LPS	12.5	27.2	T-2	0.5	1.0	キシレン	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	比較例
	PKc23	LPS	12.5	27.2	T-3	0.5	1.0	キシレン	54.0	NMC	32.2	70.0	AB	0.8	1.8	比較例
負極組成物	NKc21	LPS	17.6	45.0	T-1	0.4	1.0	キシレン	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	比較例
	NKc22	LPS	17.6	45.0	T-2	0.4	1.0	キシレン	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	比較例
	NKc23	LPS	17.6	45.0	T-3	0.4	1.0	キシレン	61.0	Si	19.5	50.0	VGCF	1.6	4.0	比較例

L P S : 合成例 A で合成した L P S

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

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

A B : アセチレンブラック

V G C F : カーボンナノチューブ

[0194] 次いで、全固体二次電池用シートを以下のようにして作製した。

<全固体二次電池用固体電解質シートの作製>

上記で得られた、表 3 - 1 又は表 3 - 4 の「固体電解質組成物 N o . 」欄に示す各無機固体電解質含有組成物を厚み 2 0 μm のアルミニウム箔（基材）上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：S A - 2 0 1、テスター産業社製）を用いて塗布し、8 0 °C で 2 時間加熱して、無機固体電解質含有組成物を乾燥（分散媒及び有機溶媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、1 2 0 °C の温度及び 1 0 M P a の圧力で 1 0 秒間、乾燥させた無機固体電解質含有組成物を加熱及び加圧して、全固体二次電池用固体電解質シート（表 3 - 1 及び表 3 - 4 において固体電解質シートと表記する。）1 0 1 ~ 1 1 5 及び c 1 1 ~ c 1 3 をそれぞれ作製した。固体電解質層の膜厚は 5 0 μm であった。

[0195] <全固体二次電池用正極シートの作製>

上記で得られた、表 3 - 2 又は表 3 - 4 の「電極組成物 N o . 」欄に示す各正極組成物を厚み 2 0 μm のアルミニウム箔（基材）上にベーカー式アプリーケーター（商品名：S A - 2 0 1）を用いて塗布し、8 0 °C で 1 時間加熱し、更に 1 1 0 °C で 1 時間加熱して、正極組成物を乾燥（分散媒及び有機溶媒を除去）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 2 5 °C で加圧（1 0 M P a、1 分）して、膜厚 1 0 0 μm の正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シート（表 3 - 2 及び表 3 - 4 において正極シートと表記する。）1 1 6 ~ 1 3 0 及び c 2 1 ~ c 2 3 をそれぞれ作製した。

[0196] <全固体二次電池用負極シートの作製>

上記で得られた、表 3-3 又は表 3-4 の「電極組成物 No.」欄に示す各負極組成物を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（基材）上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201）を用いて塗布し、 80°C で 1 時間加熱し、更に 110°C で 1 時間加熱して、負極組成物を乾燥（分散媒及び有機溶媒を除去）させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた負極組成物を 25°C で加圧（ 10MPa 、1 分）して、膜厚 $70\text{ }\mu\text{m}$ 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 3-3 及び表 3-4 において負極シートと表記する。）131～145 及び c31～c33 をそれぞれ作製した。

[0197] <評価 2：分散安定性試験（再分散性）>

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

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

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

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

とを示す。組成物が経時等においても固体粒子の（再）凝集若しくは沈殿を効果的に抑制することができる（分散安定性に優れる）と、一旦凝集若しくは沈殿した固体粒子であっても調製直後の優れた分散性を再現でき、優れた保存安定性を示す。

本試験では、凝集物のサイズYについて評価基準「D」以上が合格レベルであり、サイズYが $10\mu\text{m}$ 以下（評価基準が「D」以上）である場合は、凝集物のサイズXをも評価に含めた。結果を表3-1～表3-4（まとめて表3という。）に示す。

— 評価基準 —

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

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

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

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

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

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

[0198] <評価3：ハンドリング試験>

調製した各組成物と同様にして、分散媒以外は同一の混合割合とし、分散媒の量を減らして、固形分濃度75質量%のスラリーを調製した。2mLポリスポイト（アテクト社製）を先端10mmがスラリー界面下に入るように垂直に配置し、25℃でスラリーを10秒間吸引し、吸引したスラリーを含むポリスポイトの質量Wを測定した。ポリスポイトの風袋（自重）を W_0 としたとき、スラリー質量 $W - W_0$ が0.1g未満であることをスポイトで吸うことができないと判断した。スラリーをスポイトで吸うことができない場合、分散媒を徐々に足しながらスポイトで吸うことができる上限固形分濃度を把握した。得られた上限固形分濃度が下記評価基準のいずれかに含まれるかにより、電極組成物のハンドリング性（平坦な、表面性の良い構成層を形成す

るのに適度な粘度を有しているか)を評価した。固形分濃度は、調製したスラリー0.30gをアルミニウム製カップ上に乗せ、120℃で2時間加熱させて分散媒を留去して算出した。

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

— 評価基準 —

A : 上限固形分濃度 $\geq$ 70%

B : 70% $>$ 上限固形分濃度 $\geq$ 60%

C : 60% $>$ 上限固形分濃度 $\geq$ 50%

D : 50% $>$ 上限固形分濃度 $\geq$ 40%

E : 40% $>$ 上限固形分濃度 $\geq$ 30%

F : 30% $>$ 上限固形分濃度

[0199] <評価4：密着性試験>

得られた各固体電解質シートの固体電解質層における、固体粒子の密着性、及び固体電解質層と基材との密着性、また、電極シートの活物質層における、固体粒子の密着性、及び活物質層と基材との密着性を、それぞれ、評価した。

作製した各シートを幅3cm×長さ14cmの長方形に切り出した。円筒形マンドレル試験機（商品コード056、マンドレル直径10mm、Allgood社製）を用いて、切り出したシート試験片の長さ方向の一端部を上記試験機に固定し、シート試験片の中央部分に円筒形マンドレルが当たるように配置し、シート試験片の長さ方向の他端部を長さ方向に沿って5Nの力で引っ張りながら、マンドレルの周面に沿って（マンドレルを軸にして）180°屈曲させた。なお、シート試験片は、固体電解質層又は活物質層をマンドレルとは逆側（基材をマンドレル側）に、幅方向をマンドレルの軸線と

平行に、セットした。試験は、マンドレルの直径を 3 2 m m から徐々に小さくして行った。

評価は、マンドレルに巻き付けた状態及び巻き付けを解除してシート状に復元した状態において、固体電解質層又は活物質層に固体粒子の結着崩壊による欠陥（ひび、割れ、欠け等）の発生、更に固体電解質層と基材との剥離、又は活物質層と基材との剥離が確認できなかった最小直径を測定して、この最小直径が下記評価基準のいずれに該当するかで、行った。その結果を表 3 に示す。

本試験において、上記最小直径が小さいほど、固体電解質層又は活物質層を構成する固体粒子の結着力が強固であり、また基材との密着力が強固であることを示し、評価基準「C」以上が合格レベルである。

－ 評価基準 －

- A : 最小直径 < 5 m m
- B : 5 m m ≤ 最小直径 < 6 m m
- C : 6 m m ≤ 最小直径 < 8 m m
- D : 8 m m ≤ 最小直径 < 1 0 m m
- E : 1 0 m m ≤ 最小直径 < 1 4 m m
- F : 1 4 m m ≤ 最小直径 < 2 5 m m
- G : 2 5 m m ≤ 最小直径

[0200]

[表3-1]

表 3-1

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ポリマー No.	分散 安定性	ハンドリング 性	密着性	備考1	備考2
101	K-1	S-1	D	D	C	固体電解質シート	本発明
102	K-2	S-2	D	D	C		本発明
103	K-3	S-3	C	C	C		本発明
104	K-4	S-4	C	B	C		本発明
105	K-5	S-5	B	B	C		本発明
106	K-6	S-6	A	A	B		本発明
107	K-7	S-7	A	A	A		本発明
108	K-8	S-8	A	A	A		本発明
109	K-9	S-9	C	C	B		本発明
110	K-10	S-10	B	B	A		本発明
111	K-11	S-11	B	B	B		本発明
112	K-12	S-12	C	C	A		本発明
113	K-13	S-13	C	B	A		本発明
114	K-14	S-14	C	C	A		本発明
115	K-15	S-15	B	C	A		本発明

[表3-2]

表 3-2

シート No.	電極 組成物 No.	バイнда ポリマー No.	分散 安定性	ハンドリン 性	密着性	備考1	備考2
116	PK-1	S-1	D	D	C	正極シート	本発明
117	PK-2	S-2	D	D	C		本発明
118	PK-3	S-3	C	C	C		本発明
119	PK-4	S-4	C	B	C		本発明
120	PK-5	S-5	B	B	C		本発明
121	PK-6	S-6	A	A	B		本発明
122	PK-7	S-7	A	A	A		本発明
123	PK-8	S-8	A	A	A		本発明
124	PK-9	S-9	C	C	B		本発明
125	PK-10	S-10	B	B	A		本発明
126	PK-11	S-11	B	B	B		本発明
127	PK-12	S-12	C	C	A		本発明
128	PK-13	S-13	C	B	A		本発明
129	PK-14	S-14	C	C	A		本発明
130	PK-15	S-15	B	C	A		本発明

[表3-3]

表 3-3

シート No.	電極 組成物 No.	バイнда ポリマー No.	分散 安定性	ハンドリング 性	密着性	備考1	備考2
131	NK-1	S-1	D	D	C	負極シート	本発明
132	NK-2	S-2	D	D	C		本発明
133	NK-3	S-3	C	C	C		本発明
134	NK-4	S-4	C	B	C		本発明
135	NK-5	S-5	B	B	C		本発明
136	NK-6	S-6	A	A	B		本発明
137	NK-7	S-7	A	A	A		本発明
138	NK-8	S-8	A	A	A		本発明
139	NK-9	S-9	C	C	B		本発明
140	NK-10	S-10	B	B	A		本発明
141	NK-11	S-11	B	B	B		本発明
142	NK-12	S-12	C	C	A		本発明
143	NK-13	S-13	C	B	A		本発明
144	NK-14	S-14	C	C	A		本発明
145	NK-15	S-15	B	C	A		本発明

[表3-4]

表 3-4

シート No.	固体電解 質組成物 No.	バインダ ポリマー No.	電極 組成物 No.	バインダ ポリマー No.	分散 安定性	ハンドリング 性	密着性	備考1	備考2
c11	Kc11	T-1	-	-	E	E	D	固体電解質 シート	比較例
c12	Kc12	T-2	-	-	F	F	G		比較例
c13	Kc13	T-3	-	-	F	F	D		比較例
c21	-	-	PKc21	T-1	E	E	D	正極シート	比較例
c22	-	-	PKc22	T-2	F	F	G		比較例
c23	-	-	PKc23	T-3	F	F	D		比較例
c31	-	-	NKc21	T-1	E	E	D	負極シート	比較例
c32	-	-	NKc22	T-2	F	F	G		比較例
c33	-	-	NKc23	T-3	F	F	D		比較例

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

[0205] ー 固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用正極シートの正極活物質層上に、上記で作製した、表4の「固体電解質層（シートNo.）」欄に示す固体電解質シートを固体電解質層が正極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃、50MPaで加圧して転写（積層）した後に、25℃、600MPaで加圧することで、膜厚25μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シート（正極活物質層の膜厚50μm）No. 116～130及びc21～c23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負極シートの作製 ー

表4の「電極活物質層（シートNo.）」欄に示す各全固体二次電池用負極シートの負極活物質層上に、上記で作製した、表4の「固体電解質層（シートNo.）」欄に示す固体電解質シートを固体電解質層が負極活物質層に接するように重ね、プレス機を用いて25℃、50MPaで加圧して転写（積層）した後に、25℃、600MPaで加圧することで、膜厚25μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用負極シート（負極活物質層の膜厚40μm）131～145及びc31～c33をそれぞれ作製した。

[0207] 以下のようにして、図1に示す層構成を有する全固体二次電池No. 101を作製した。

上記で得られた、固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートNo. 116（固体電解質含有シートのアルミニウム箔は剥離済み）を直径14.5mmの円板状に切り出し、図2に示すように、スペーサーとワッシャー（図2において図示せず）を組み込んだステンレス製の2032型コインケース11に入れた。次いで、固体電解質層上に直径15mmの円盤状に切り出したリチウム箔を重ねた。その上に更にステンレス箔を重ねた後、2032型コインケース11をかしめることで、図2に示す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）。

[0208] 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. 116 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 ～ 115 及び c101 ～ c103 をそれぞれ製造した。

[0209] 以下のようにして、図 1 に示す層構成を有する全固体二次電池 No. 116 を作製した。

上記で得られた、固体電解質を備えた全固体二次電池用負極シート No. 131（固体電解質含有シートのアルミニウム箔は剥離済み）を直径 14.5 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、下記で作製した全固体二次電池用正極シートから直径 14.0 mm で打ち抜いた正極シート（正極活物質層）を固体電解質層上に重ねた。その上に更にステンレス鋼箔（正極集電体）を重ねて全固体二次電池用積層体 12（ステンレス鋼箔－アルミニウム箔－正極活物質層－固体電解質層－負極活物質層－銅箔からなる積層体）を形成した。その後、2032 型コインケース 11 をかしめることで、図 2 に示す全固体二次電池 No. 116 を製造した。

[0210] 以下のようにして、全固体二次電池 No. 116 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。

－ 正極組成物の調製 －

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記合成例 A で合成した LPS を 2.7 g、KYNAR FLEX 2500-20（商品名、PVDF-HFP：ポリフ

ッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、アルケマ社製）を固形分質量として0.3g、及び酪酸ブチルを22g投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名）にこの容器をセットし、25℃で、回転数300rpmで60分間攪拌した。その後、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC）7.0gを投入し、同様にして、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、25℃、回転数100rpmで5分間混合を続け、正極組成物を調製した。

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20μmのアルミニウム箔（正極集電体）上に、ベーカー式アプリーケーター（商品名：SA-201、テスター産業社製）により塗布し、100℃で2時間加熱し、正極組成物を乾燥（分散媒を除去）した。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極組成物を25℃で加圧（10MPa、1分）し、膜厚80μm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。

[0211] 上記全固体二次電池No. 116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. 131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. 116の製造と同様にして、全固体二次電池No. 117～130及びc104～c106をそれぞれ製造した。

[0212] <評価5：抵抗の測定>

製造した各全固体二次電池のイオン伝導度を測定して、抵抗を評価した。具体的には、各全固体二次電池について、25℃の恒温槽中、1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名、SOLARTRON社製）を用いて、電圧振幅5mV、周波数1MHz～1Hzまで交流インピーダンス測定した。これにより、イオン伝導度測定用試料の層厚方向の抵抗を求め、下記式（C1）により計算して、イオン伝導度を求めた。結果を表4に示す。

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

式 (C 1) において、試料層厚は、積層体 1 2 を 2 0 3 2 型コインケース 1 1 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 1 4 . 5 m m 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」以上が合格レベルである。なお、上記式 (C 1) から明らかなように、イオン伝導度 σ が大きいことは抵抗が小さいことを意味する。

－ 評価基準 －

A : $0.30 \leq \sigma$

B : $0.25 \leq \sigma < 0.30$

C : $0.20 \leq \sigma < 0.25$

D : $0.15 \leq \sigma < 0.20$

E : $0.10 \leq \sigma < 0.15$

F : $\sigma < 0.10$

[0213] <評価 6 : サイクル特性>

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

具体的には、各全固体二次電池を、それぞれ、2 5 ℃ の環境下で、電流密度 0 . 1 m A / c m ² で電池電圧が 4 . 3 V に達するまで充電した。その後、電流密度 0 . 1 m A / c m ² で電池電圧が 2 . 5 V に達するまで放電した。こ

の充電１回と放電１回とを充放電１サイクルとして、同じ条件で充放電を３サイクル繰り返して、初期化した。その後、上記充放電サイクルを繰り返して行い、充放電サイクルを行う毎に各全固体二次電池の放電容量を、充放電評価装置：ＴＯＳＣＡＴ－３０００（商品名）により、測定した。

初期化後の充放電１サイクル目の放電容量（初期放電容量）を１００％としたときに、放電容量維持率（初期放電容量に対する放電容量）が８０％に達した際の充放電サイクル数が、下記評価基準のいずれに含まれるかにより、電池特性（サイクル特性）を評価した。本試験において、評価基準が高いほど、電池特性（サイクル特性）に優れ、充放電を複数回繰り返しても（長期の使用においても）初期の電池特性を維持できる。本試験におけるサイクル特性は、評価基準「Ｃ」以上が合格レベルである。結果を表４に示す。

なお、全固体二次電池Ｎｏ．１０１～１３０の初期放電容量は、いずれも、全固体二次電池として機能するのに十分な値を示した。

－ 評価基準 －

A：６００サイクル以上

B：４５０サイクル以上、６００サイクル未満

C：３００サイクル以上、４５０サイクル未満

D：１５０サイクル以上、３００サイクル未満

E： ８０サイクル以上、１５０サイクル未満

F： ４０サイクル以上、 ８０サイクル未満

[表4]

表 4

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

[0215] 表1、表3及び表4に示す結果から次のことが分かる。

有機溶媒に溶解するポリマーバインダーと所定量の低沸点有機溶媒（A）とを含有しない比較例のバインダー組成物は、保存安定性に劣り、無機固体電解質含有組成物（電極組成物）に十分な分散安定性とハンドリング性とを発現させることができないことが分かる。そのため、密着性の高い構成層を有する全固体二次電池用シート、更にイオン伝導度及びサイクル特性に優れた全固体二次電池を実現することができないことも分かる。

具体的には、低沸点有機溶媒（A）を過剰に含有する比較例のバインダー組成物T-1は、保存安定性に乏しく、かつ無機固体電解質含有組成物（電極組成物）に十分な分散安定性とハンドリング性を発現させることができない。このバインダー組成物を用いると、全固体二次電池用シートの密着性、更には全固体二次電池のイオン伝導度及びサイクル特性も十分ではない。

低沸点有機溶媒（A）を過剰に含有し、かつ高沸点有機溶媒（B）を含有しない比較例のバインダー組成物T-2は、保存安定性に劣るうえ、無機固体電解質含有組成物（電極組成物）の分散安定性及びハンドリング性が極めて悪化する。このバインダー組成物を用いると、全固体二次電池用シートの密着性、更には全固体二次電池のイオン伝導度及びサイクル特性も大幅に低下する。

低沸点有機溶媒（A）を所定量で含有していても粒子状のポリマーバインダーを含有する比較例のバインダー組成物T-3は、保存安定性に乏しく、かつ無機固体電解質含有組成物（電極組成物）の分散安定性及びハンドリング性が極めて悪化する。このバインダー組成物を用いると、全固体二次電池用シートの密着性、更には全固体二次電池のイオン伝導度及びサイクル特性も十分ではない。

[0216] これに対して、有機溶媒に溶解するポリマーバインダーと所定量の低沸点有機溶媒（A）とを含有する本発明のバインダー組成物S-1～S-15は、いずれも、保存安定性に優れるうえ、無機固体電解質含有組成物（電極組成物）に十分な分散安定性とハンドリング性とを発現させることができる。これらのバインダー組成物を用いると、密着性に優れた構成層を有する全固

体二次電池用シート、更にはイオン伝導度及びサイクル特性に優れた全固体二次電池を実現できる。

上述のように、本発明のバインダー組成物は経時後に用いてもイオン伝導度の低下を効果的に抑制できる。このことを上記試験結果と併せて考慮すると、本発明のバインダー組成物は経時後に用いてもサイクル特性の低下をも抑制できることが分かる。

[0217] 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。

[0218] 本願は、2022年3月24日に日本国で特許出願された特願2022-048325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。

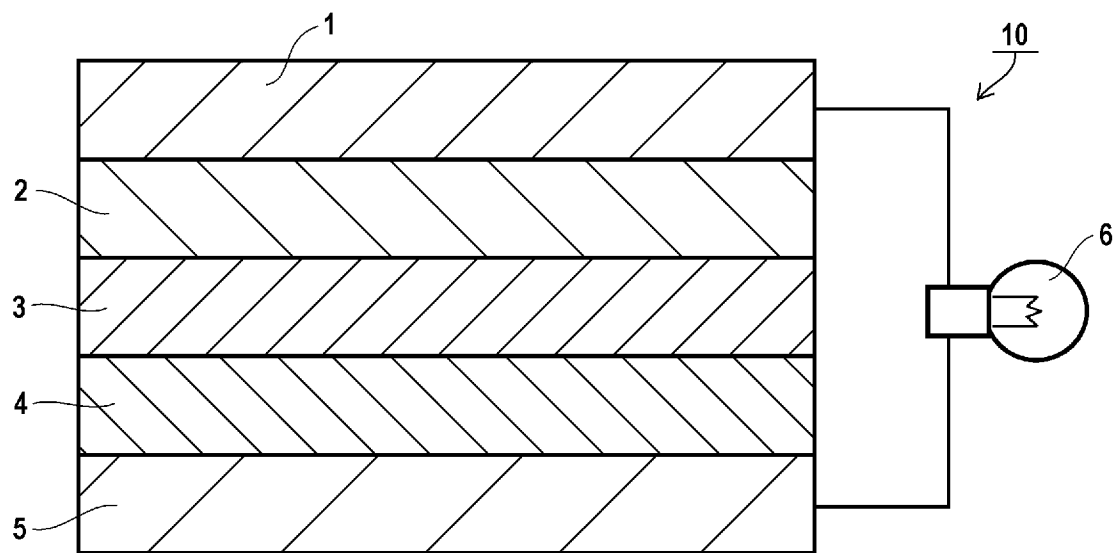
- [0219]
- 1 負極集電体
 - 2 負極活物質層
 - 3 固体電解質層
 - 4 正極活物質層
 - 5 正極集電体
 - 6 作動部位
- 10 全固体二次電池
 - 11 2032型コインケース
 - 12 全固体二次電池用積層体
 - 13 コイン型全固体二次電池

請求の範囲

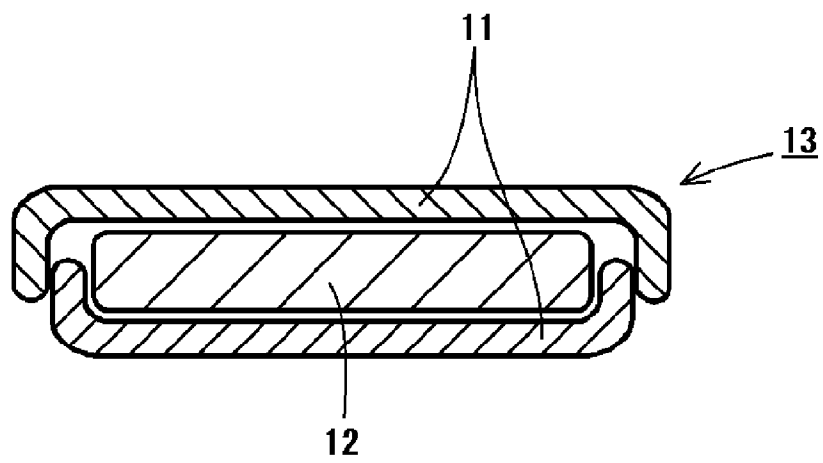
- [請求項1] 有機溶媒と、前記有機溶媒に溶解しているポリマーバインダーとを含有する二次電池用バインダー組成物であって、
前記バインダー組成物中に沸点120℃未満の低沸点有機溶媒（A）を3～1.0×10⁵ppm含有する、二次電池用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記有機溶媒が、前記低沸点有機溶媒（A）と、沸点120℃以上の高沸点有機溶媒（B）を含む、請求項1に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記ポリマーバインダーを構成するポリマーが、下記官能基群（I）から選択される官能基を少なくとも1つ含む構成成分を有する、請求項1又は2に記載の二次電池用バインダー組成物。
＜官能基群（I）＞
エステル基、カルボキシ基、ジカルボン酸基、カーボネート基、チオエステル基、チオカーボネート基、アミド基、ウレタン基、ウレア、イミド基
- [請求項4] 前記ポリマーバインダーを構成するポリマーが、（メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構成成分を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記低沸点有機溶媒（A）のLogP値が2.0以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記低沸点有機溶媒（A）の沸点が90℃以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項7] 前記二次電池用バインダー組成物における前記低沸点有機溶媒（A）の含有率が3～3.0×10³ppmである、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物を含有する非水二次電池用組成物。

- [請求項9] 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を含有する請求項8に記載の非水二次電池用組成物。
- [請求項10] 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9に記載の非水二次電池用組成物。
- [請求項11] 活物質を含有する、請求項8～10のいずれか1項に記載の非水二次電池用組成物。
- [請求項12] 請求項8～11のいずれか1項に記載の非水二次電池用組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。
- [請求項13] 正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池であって、
前記正極活物質層、前記固体電解質層及び前記負極活物質層の少なくとも1つの層が、請求項8～11のいずれか1項に記載の非水二次電池用組成物で構成した層である、全固体二次電池。
- [請求項14] 請求項8～11のいずれか1項に記載の非水二次電池用組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。
- [請求項15] 請求項14に記載の製造方法を経て全固体二次電池を製造する、全固体二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-117784 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29)	1-2, 5-6, 8
A	comparative example 3	3-4, 7, 9-15
Y	JP 2007-220642 A (HITACHI MAXELL LTD.) 30 August 2007 (2007-08-30)	1-2, 5-8
A	paragraph [0061], example 1	3-4, 9-15
Y	JP 2022-500825 A (OXIS ENERGY LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04)	1-2, 5-8
A	claim 14	3-4, 9-15
Y	JP 2022-508770 A (UNIVERSITY OF WOLLONGONG) 19 January 2022 (2022-01-19)	1-2, 5-8
A	claim 9	3-4, 9-15
A	JP 2011-122013 A (SAIDEN CHEM IND CO., LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23)	1-15
	entire text, all drawings	



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

26 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/010142**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-300160 A (HITACHI MAXELL LTD.) 11 December 2008 (2008-12-11) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2011-134492 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 07 July 2011 (2011-07-07) entire text, all drawings	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010142

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-117784	A	29 June 2017	US 2017/0179456 A1 comparative example 3 KR 10-2017-0074535 A CN 106910859 A	
JP	2007-220642	A	30 August 2007	(Family: none)	
JP	2022-500825	A	04 January 2022	US 2022/0102758 A1 claim 14 GB 2577114 A WO 2020/053604 A1	
JP	2022-508770	A	19 January 2022	US 2021/0328221 A1 claim 9 WO 2020/073081 A1	
JP	2011-122013	A	23 June 2011	(Family: none)	
JP	2008-300160	A	11 December 2008	(Family: none)	
JP	2011-134492	A	07 July 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2017-117784 A（三星エスディアイ株式会社）29.06.2017（2017-06-29） 比較例3	1-2, 5-6, 8 3-4, 7, 9-15
Y A	JP 2007-220642 A（日立マクセル株式会社）30.08.2007（2007-08-30） 段落0061, 実施例1	1-2, 5-8 3-4, 9-15
Y A	JP 2022-500825 A（オキシス エナジー リミテッド）04.01.2022（2022-01-04） 請求項14	1-2, 5-8 3-4, 9-15
Y A	JP 2022-508770 A（ユニバーシティ オブ ウーロンゴン）19.01.2022（2022-01-19） 請求項9	1-2, 5-8 3-4, 9-15
A	JP 2011-122013 A（サイデン化学株式会社）23.06.2011（2011-06-23） 全文全図	1-15
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.05.2023		国際調査報告の発送日 06.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-300160 A (日立マクセル株式会社) 11.12.2008 (2008 - 12 - 11) 全文全図	1-15
A	JP 2011-134492 A (日立化成工業株式会社) 07.07.2011 (2011 - 07 - 07) 全文全図	1-15

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/JP2023/010142

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-117784	A	29.06.2017	US 2017/0179456 A1 比較例3 KR 10-2017-0074535 A CN 106910859 A	
JP	2007-220642	A	30.08.2007	(ファミリーなし)	
JP	2022-500825	A	04.01.2022	US 2022/0102758 A1 請求項14 GB 2577114 A WO 2020/053604 A1	
JP	2022-508770	A	19.01.2022	US 2021/0328221 A1 請求項9 WO 2020/073081 A1	
JP	2011-122013	A	23.06.2011	(ファミリーなし)	
JP	2008-300160	A	11.12.2008	(ファミリーなし)	
JP	2011-134492	A	07.07.2011	(ファミリーなし)	