



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I858285 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：110132825 (22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L101/04 (2006.01) C08L27/12 (2006.01)
C08L21/00 (2006.01) C09J127/12 (2006.01)
C09J201/04 (2006.01) C08F114/18 (2006.01)
H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2020/09/09 日本 JP2020-151525

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：藤原花英 FUJIWARA, KAE (JP)；山田貴哉 YAMADA, TAKAYA (JP)；古谷喬大 FURUTANI, TAKAHIRO (JP)；寺田純平 TERADA, JUNPEI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW	201923003A	CN	106062032A
JP	2018-5972A	US	6805994B1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 46 頁

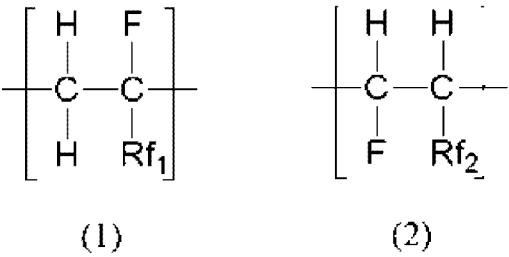
(54)名稱

固體二次電池、固體二次電池用漿料、固體二次電池用層形成方法、固體二次電池用電極及固體二次電池用氧化物系固體電解質層

(57)摘要

本發明提供一種能以低成本進行大型化而使得製造成本得到減少之氧化物系固體二次電池。

本發明係一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用接合劑，其含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位(其中，不包括偏二氟乙烯單位)，且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式(1)所表示之結構之單體單位及具有下述通式(2)所表示之結構之單體單位所組成之群中至少 1 個共聚單位(A)：



(式中，Rf₁、Rf₂ 為碳數 1~12 之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為 2 以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者)。



I858285

【發明摘要】

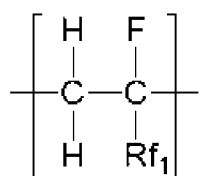
【中文發明名稱】 固體二次電池、固體二次電池用漿料、固體二次電池用層形成方法、固體二次電池用電極及固體二次電池用氧化物系固體電解質層

【英文發明名稱】 無

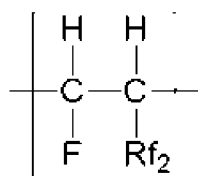
【中文】

本發明提供一種能以低成本進行大型化而使得製造成本得到減少之氧化物系固體二次電池。

本發明係一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用接合劑，其含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）：



(1)



(2)

（式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者）。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體二次電池、固體二次電池用漿料、固體二次電池用層形成方法、固體二次電池用電極及固體二次電池用氧化物系固體電解質層

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種固體二次電池用接合劑、固體二次電池用漿料、固體二次電池用層形成方法及固體二次電池。

【先前技術】

【0002】 業界正在研究固體二次電池作為一種安全性優異之電池。關於固體二次電池中所使用之固體電解質，已知有硫化物系固體電解質及氧化物系固體電解質，並對利用其等之固體二次電池進行了研究。其中，關於氧化物系固體二次電池，眾所周知藉由製備未使用接合劑之漿料，並將其加熱至400℃以上之高溫進行燒成，會形成電極層、固體電解質層。

【0003】 專利文獻1揭示：於固體二次電池之正極側電解質層中，使用具有含四氟乙烯之氟系共聚物的接合劑。

專利文獻2揭示：於固體二次電池之正極之正極材料層與負極之負極材料層中，使用聚偏二氟乙烯作為接合劑。

於專利文獻3、4中揭示一種用於形成構成固體二次電池之層的漿料。

進而，近年來，期望固體二次電池之大型化。

【0004】 於專利文獻5中揭示一種使用聚偏二氟乙烯作為接合劑，不進行高溫燒成而製造電極體之方法。

於專利文獻6、7中揭示一種含有含氟聚合物之接合劑或接合劑溶液，上述含氟聚合物具有基於偏二氟乙烯之聚合單位、及基於具有醯胺基或醯胺鍵之單體之聚合單位，進而揭示有上述含氟聚合物亦可具有基於2,3,3,3-四氟丙烯之聚合物單位。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻1：國際公開2015/049996號

專利文獻2：日本特開2016-164888號公報

專利文獻3：日本特開2019-46721號公報

專利文獻4：日本特開2007-5279號公報

專利文獻5：日本特開2017-188379號公報

專利文獻6：日本特開2013-229337號公報

專利文獻7：日本特開2013-219016號公報

【發明內容】

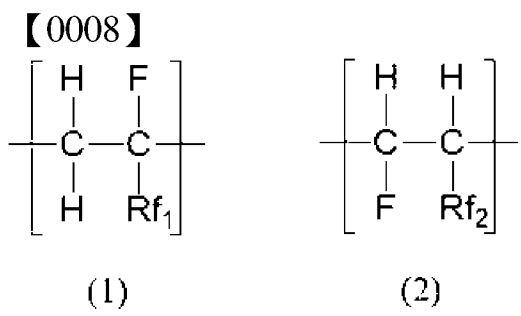
[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種漿料之凝膠化抑制效果優異且使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用接合劑。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明的使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用接合劑，其含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群

中至少1個共聚單位（A）。



（式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者）。

【0009】 上述接合劑較佳為，偏二氟乙烯單位/共聚單位（A）之莫耳比為87/13～20/80。

上述接合劑較佳為，含氟共聚物之玻璃轉移溫度為25℃以下。

【0010】 上述接合劑較佳為，其係由偏二氟乙烯單位、具有上述通式（1）所表示之結構之氟化單體單位、及可與其等共聚之其他單體單位所構成之含氟共聚物，偏二氟乙烯單位/氟化單體單位之莫耳比為87/13～20/80，且其他單體單位為全部單體單位之0～50莫耳%。

【0011】 又，本發明之固體二次電池用漿料，其含有氧化物系固體電解質及接合劑，且特徵在於：

上述接合劑係上述任一項所記載者。

【0012】 較佳為，上述氧化物系固體電解質包含鋰。

較佳為，上述氧化物系固體電解質為具有結晶結構之氧化物。

【0013】 又，本發明之固體二次電池用層形成方法，其具有將漿料塗佈於基材上並進行加熱乾燥之步驟者，且特徵在於：

上述漿料係上述任一項之固體二次電池用漿料。

較佳為，上述加熱乾燥於接合劑之分解溫度以下進行。

【0014】 又，本發明之固體二次電池用電極，其具有：上述任一項之接合

劑、氧化物系固體電解質及含有活性物質之活性物質層。

【0015】 又，本發明之固體二次電池用氧化物系固體電解質層，其含有：上述任一項之接合劑。

【0016】 又，本發明之固體二次電池，其具有：上述之固體二次電池用電極及/或上述之固體二次電池用氧化物系固體電解質層。

[發明之效果]

【0017】 根據本發明，可藉由高效率且大面積地生產氧化物系固體二次電池而低價提供。

【圖式簡單說明】

【0018】

[圖1]係表示本發明之固體二次電池之積層結構之一例之圖。

【實施方式】

【0019】 以下，詳細地說明本發明。

本發明提供一種固體二次電池中所使用之接合劑。

於在未使用接合劑或不使之殘留之情況下進行高溫燒成而形成構成固體二次電池之層之方法中，用於燒結之高溫加熱成為必需，此種步驟於大面積之電池製造中造成成本上升。因此，作為於低溫成形之方法，亦考慮到製備漿料進行塗佈乾燥之方法，但若使用作為相對便宜且通用之聚合物即聚偏二氟乙烯作為接合劑，則會有漿料中產生凝膠化之問題。若接合劑凝膠化，則無法獲得均勻之漿料，因此無法發揮作為接合劑之功能。

【0020】 此種凝膠化於使用了含有氫氧化鋰之正極活性物質之漿料中特別容易發生。推測一部分氧化物系固體電解質對水分敏感，與空氣中之水分發生

反應變成氫氧化鋰，而成為導致凝膠化之鹼性成分。

【0021】 先前已知，尤其是於電極材料之製造中所使用之漿料之製造中，亦會產生凝膠化，亦做了許多嘗試對此進行改善。

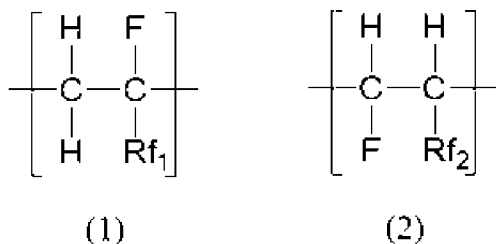
但，先前所研究之凝膠化之問題主要係由電極活性物質引起。因此，關於電極製作用漿料，主要藉由適當選擇所使用之電極活性物質與接合劑的組合來解決問題。

【0022】 本發明係對固體電池中所使用之含有氧化物系固體電解質之漿料中成為特別大問題之方面進行改善。

即，推測固體電池中所使用之氧化物系固體電解質容易產生氫氧化鋰，此種氫氧化鋰會導致凝膠化。因此，由與固體電池中所使用之氧化物系固體電解質之相互作用所引起之凝膠化問題與先前的由電極活性物質所引起之凝膠化問題完全不同。因此，用於解決之方法亦與先前的由電極活性物質所引起之凝膠化問題完全不同。

【0023】 於本發明中，其具有特徵之方面在於：於電極或電解質層之製造中，使用含有含氟聚合物之接合劑，該含氟聚合物具有特定化學結構。於本發明中，作為接合劑，使用下述含氟聚合物，即，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）。藉由使用該接合劑，不會產生凝膠化之問題，因此可良好地使用漿料。藉此，可低價地形成具有良好性能之電極或電解質層。

【0024】



(式中， Rf_1 、 Rf_2 為碳數1~12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者)。

【0025】 本發明之接合劑含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有上述通式(1)所表示之結構之單體單位及具有上述通式(2)所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位(A)。此種聚合物就長期不易產生凝膠化問題之方面而言較佳。

【0026】 包含選自由具有上述通式(1)所表示之結構之單體單位及具有上述通式(2)所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位(A)的聚合物之耐鹼性優異，因此可獲得不會與氧化物系固體電解質發生反應之漿料。又，具有耐熱性、柔軟性、耐氧化性、耐還原性等性能亦優異之優點。

【0027】 於構成通式(1)所表示之氟化單體單位之單體中， Rf_1 為碳數1~12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基、或碳數1~12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷氧基。於氟化烷基及氟化烷氧基之碳數均為2以上之情形時，可於碳-碳原子間包含氧原子(-O-)。

【0028】 Rf_1 之氟化烷基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化烷基。又， Rf_1 之氟化烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。

【0029】 又， Rf_1 之氟化烷氧基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷氧基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之

全氟化烷氧基。又， Rf_1 之氟化烷氧基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。

【0030】 作為 Rf_1 之碳數，較佳為1~10，更佳為1~6，進而較佳為1~4，尤佳為1。

【0031】 作為 Rf_1 ，較佳為下述通式所表示之基，

通式： $-(Rf_{11})_m-(O)_p-(Rf_{12}-O)_n-Rf_{13}$

（式中， Rf_{11} 及 Rf_{12} 獨立地為直鏈狀或支鏈狀之碳數1~4之氟化伸烷基， Rf_{13} 為直鏈狀或支鏈狀之碳數1~4之氟化烷基， p 為0或1， m 為0~4之整數， n 為0~4之整數）。

【0032】 Rf_{11} 及 Rf_{12} 之氟化伸烷基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化伸烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化伸烷基。又， Rf_{11} 及 Rf_{12} 之氟化伸烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。 Rf_{11} 及 Rf_{12} 在每次出現時可相同亦可不同。

【0033】 作為 Rf_{11} 之氟化伸烷基，可例舉： $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_2-$ 等，其中，較佳為碳數1或2之全氟化伸烷基，更佳為 $-\text{CF}_2-$ 。

【0034】 作為 Rf_{12} 之氟化伸烷基，可例舉： $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_2-$ 等，其中，較佳為碳數1~3之全氟化伸烷基，更佳為： $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$

CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-或-CF₂-CF(CF₃)-。

【0035】 作為Rf₁₃之氟化烷基，可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化烷基。又，Rf₁₃之氟化烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基（例如，-CN、-CH₂I、-CH₂Br等）。

【0036】 作為Rf₁₃之氟化烷基，可例舉：-CH₂F、-CHF₂、-CF₃、-CH₂-CH₂F、-CH₂-CHF₂、-CH₂-CF₃、-CHF-CH₂F、-CHF-CHF₂、-CHF-CF₃、-CF₂-CH₂F、-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₃、-CH₂-CF₂-CH₂F、-CHF-CF₂-CH₂F、-CF₂-CF₂-CH₂F、-CF(CF₃)-CH₂F、-CH₂-CF₂-CHF₂、-CHF-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₂-CHF₂、-CF(CF₃)-CHF₂、-CH₂-CF₂-CF₃、-CHF-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₃、-CH₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CHF-CF₂-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CH(CF₃)-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₂-CF₃、-C(CF₃)₂-CF₃等，其中，較佳為：-CF₃、-CHF-CF₃、-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CH(CF₃)-CF₂-CF₃或-CF(CF₃)-CF₂-CF₃。

【0037】 作為p，較佳為0。

【0038】 作為m，較佳為0~2之整數，更佳為0或1，進而較佳為0。又，當p為0時，m亦較佳為0。

【0039】 作為n，較佳為0~2之整數，更佳為0或1，進而較佳為0。

【0040】 作為重複單位，

較佳為：-CH₂-CF[-CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂CF₂CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂CF₂CF₂CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CHF-CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂-CF₃]-、

-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CH(CF₃)-CF₂-CF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-CF₃]-、
-CH₂-CF[-OCF₂OCF₃]-、
-CH₂-CF[-OCF₂CF₂CF₂OCF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂OCFOCF₃]-、
-CH₂-CF[-CF₂OCF₂CF₂CF₂OCF₃]-、或
-CH₂-CF[-O-CF₂-CF₃]-、
更佳為：-CH₂-CF[-CF₃]-、或
-CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CHF-CF₃]-。

【0041】 於構成上述式(2)所表示之氟化單體單位之單體中，Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基、或碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷氧基。於氟化烷基及氟化烷氧基之碳數均為2以上之情形時，可於碳-碳原子間包含氧原子(-O-)。

【0042】 Rf₂之氟化烷基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化烷基。又，Rf₂之氟化烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。

【0043】 又，Rf₂之氟化烷氧基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷氧基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化烷氧基。又，Rf₂之氟化烷氧基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。

【0044】 作為Rf₂之碳數，較佳為1～10，更佳為1～6，進而較佳為1～4，尤佳為1。

【0045】 作為 Rf_2 ，較佳為下述通式所表示之基，

通式： $-(Rf_{21})_m-(O)_p-(Rf_{22}-O)_n-Rf_{23}$

(式中， Rf_{21} 及 Rf_{22} 獨立地為直鏈狀或支鏈狀之碳數1~4之氟化伸烷基， Rf_{23} 為直鏈狀或支鏈狀之碳數1~4之氟化烷基， p 為0或1， m 為0~4之整數， n 為0~4之整數)。

【0046】 Rf_{21} 及 Rf_{22} 之氟化伸烷基可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化伸烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化伸烷基。又， Rf_{21} 及 Rf_{22} 之氟化伸烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但較佳為不含除氟原子以外之取代基。 Rf_{21} 及 Rf_{22} 在各自出現時可相同亦可不同。

【0047】 作為 Rf_{21} 之氟化伸烷基，可例舉： $-CHF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-CF_2-$ 等，其中，較佳為碳數1或2之全氟化伸烷基，更佳為 $-CF_2-$ 。

【0048】 作為 Rf_{22} 之氟化伸烷基，可例舉： $-CHF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-CF_2-$ 等，其中，較佳為碳數1~3之全氟化伸烷基，更佳為： $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 或 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 。

【0049】 作為 Rf_{23} 之氟化烷基，可為與碳原子鍵結之一部分氫原子被氟原子取代之部分氟化烷基，亦可為與碳原子鍵結之全部氫原子被氟原子取代之全氟化烷基。又， Rf_{23} 之氟化烷基之氫原子亦可被除氟原子以外之取代基取代，但

較佳為不含除氟原子以外之取代基（例如， $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 等）。

【0050】 作為 Rf_{23} 之氟化烷基，可例舉： $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHF}-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_3$ 等，其中，較佳為： $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 或 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 。

【0051】 作為 p ，較佳為0。

【0052】 作為 m ，較佳為0~2之整數，更佳為0或1，進而較佳為0。又，當 p 為0時， m 亦較佳為0。

【0053】 作為 n ，較佳為0~2之整數，更佳為0或1，進而較佳為0。

【0054】 作為重複單位，

較佳為： $-\text{CHF}-\text{CH}[-\text{CF}_3]-$ 、

$-\text{CHF}-\text{CH}[-\text{CF}_2\text{CF}_3]-$ 、

$-\text{CHF}-\text{CH}[-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]-$ 、或

$-\text{CHF}-\text{CH}[-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]-$ ，

更佳為 $-\text{CHF}-\text{CH}[-\text{CF}_3]-$ 。

【0055】 上述聚合物之偏二氟乙烯單位/共聚單位（A）之莫耳比較佳為87/13~20/80。藉由為上述莫耳比，可良好地實現凝膠化之抑制，且良好地發揮作為接合劑之功能，就該方面而言較佳。

【0056】 本發明之聚合物較佳為含氟彈性體。含氟彈性體係具有較低玻璃轉移溫度之非晶性含氟聚合物。又，亦可含有基於賦予反應性官能基部位之單體

之重複單位，但於本發明之一實施方式中，不含有交聯劑。

【0057】 本發明之聚合物之玻璃轉移溫度較佳為 25°C 以下。玻璃轉移溫度更佳為 0°C 以下。玻璃轉移溫度進而較佳為 -5°C 以下，最佳為 -10°C 以下。進而亦可設為 -20°C 以下。此處，關於玻璃轉移溫度，使用示差掃描熱量計(Hitachi High-Tech Science公司製造，X-DSC823e)，冷卻至 -75°C 後，將試樣10 mg以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫，藉此獲得DSC曲線，DSC曲線之二次轉移前後之基準線之延長線與DSC曲線於拐點處之切線的交點，將該交點所示之溫度設為玻璃轉移溫度。

【0058】 本發明之聚合物較佳為非晶質。所謂為非晶質意指，於上述DSC曲線中不存在熔點峰。

此種低 T_g 且為非晶質之含氟彈性體容易溶解於溶劑，於用作接合劑之情形時，就對電極賦予柔軟性，賦予加工容易性之方面而言尤佳。

【0059】 本發明之聚合物較佳為上述偏二氟乙烯單位與共聚單位(A)之2個成分，當期望接合劑具有更低溫性時，可設為具有可與偏二氟乙烯單位及共聚單位(A)共聚合之其他單體單位者。於該情形時，其他單體單位之含量為全部單體單位之50莫耳%以下。其他單體單位之含量更佳為30莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下。

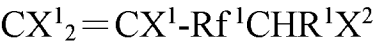
【0060】 於上述情形時，尤佳為聚合物為由上述偏二氟乙烯、上述通式(1)所表示之氟化單體單位及其他單體單位所構成之含氟共聚物。較佳為，偏二氟乙烯單位/氟化單體單位之莫耳比為87/13~20/80，其他單體單位為全部單體單位之0~50莫耳%。

【0061】 作為上述其他單體，較佳為：選自由四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟(甲基乙基醚)、全氟(乙基乙基醚)、全氟(丙基乙基醚)、氯三氟乙烯、三氟乙烯、六氟異丁烯、氟乙烯、乙烯、丙烯、烷基乙基醚、及賦予反應性官能基之單體所組成之群中至少1種，進而較佳為TFE或賦予反應性官

能基之單體。僅為TFE或僅為賦予反應性官能基之單體亦為較佳之形態之一。

【0062】 上述聚合物亦可使用賦予反應性官能基之單體作為上述其他單體。

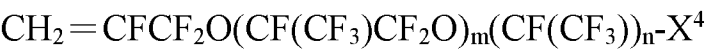
作為上述賦予反應性官能基之單體，無特別限定，例如亦可使用通式：



（式中，X¹為氫原子、氟原子或-CH₃，Rf¹為氟伸烷基、全氟伸烷基、氟(聚)氧伸烷基或全氟(聚)氧伸烷基，R¹為氫原子或-CH₃，X²為碘原子或溴原子）所表示之含碘或溴之單體、通式：



（式中，m為0～5之整數，n為1～3之整數，X³為氰基、羧基、烷氧基羰基、碘原子、或溴原子）所表示之單體、通式：



（式中，m為0～5之整數，n為1～3之整數，X⁴為氰基、羧基、烷氧基羰基、碘原子、溴原子或-CH₂OH）所表示之單體作為其他單體。

【0063】 其中，較佳為：選自由CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂I、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CN、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOH及CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OH所組成之群中至少1種。

【0064】 上述聚合物較佳為末端結構滿足以下之不等式：

$$0.01 \leq ([-CH_2OH] + [-COOH]) / ([-CH_3] + [-CF_2H] + [-CH_2OH] + [-CH_2I] + [-OC(O)RH] + [-COOH]) \leq 0.25$$

（式中，R表示碳數1～20之烷基）。

藉由末端官能基滿足上述式，而使密合性、柔軟性變得良好，從而具有作為接合劑之優異之功能。

【0065】 由於 $[-CH_2OH]$ 或 $[-COOH]$ 具有羥基、羧基等親和性較高之官能基，故具有與氧化物系固體電解質或活性物質之親和性。因此，若以一定以上之比率含有該等官能基量，則就成為密合性優異之接合劑之方面而言較佳。另一方面，若 $[-CH_2OH]$ 或 $[-COOH]$ 之量過多，則會導致柔軟性降低。就此種觀點而言，較佳為 $[-CH_2OH]$ 或 $[-COOH]$ 成為上述範圍內。

【0066】 再者，所謂滿足上述通式，並不意味著於上述聚合物末端中具有 $[-CH_3]$ 、 $[-CF_2H]$ 、 $[-CH_2OH]$ 、 $[-CH_2I]$ 、 $[-OC(O)RH]$ 、 $[-COOH]$ 這些所有之官能基，而是意味著其等中所存在之末端基之個數比在上述範圍內。

【0067】 又，樹脂之各末端基之存在量可藉由利用NMR之分析來進行。

再者，NMR之末端基分析係藉由質子之溶液NMR法進行測定。關於分析樣品，將Acetone- d_6 作為溶劑，以成為20 wt%溶液之方式進行調整，從而進行測定。

關於基準峰值，丙酮之峰頂設為2.05 ppm。

測定裝置：Varian公司製造之VNMR400

共振頻率：399.74 (Sfrq)

脈衝寬度：45°

各末端與以下之峰值位置對應。

$[-CH_3]$ ：1.72～1.86 ppm

$[-CF_2H]$ ：6.1～6.8 ppm

$[-CH_2OH]$ ：3.74～3.80 ppm

$[-CH_2I]$ ：3.87～3.92 ppm

$[-OC(O)RH]$ ：1.09～1.16 ppm

$[-COOH]$ ：10～15 ppm

基於藉由上述測定而特定出之各峰值之積分值，根據各峰值強度計算官能基量，基於該結果，藉由下述式進行計算。

$$\left([-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{COOH}] \right) / \left([-\text{CH}_3] + [-\text{CF}_2\text{H}] + [-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{CH}_2\text{I}] + [-\text{OC(O)RH}] + [-\text{COOH}] \right)$$

【0068】 又，將 $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ 或 $[-\text{COOH}]$ 設為上述特定範圍內之方法無特別限定，可藉由公知之方法（例如，所使用之起始劑之選擇、使用量等）進行控制。

【0069】 為了使本發明之聚合物之密合性、柔軟性變得良好，使對溶劑之溶解性變得良好，本發明之聚合物之數量平均分子量（ M_n ）較佳為7,000～5,000,000，質量平均分子量（ M_w ）較佳為10,000～10,000,000， M_w/M_n 較佳為1.0～30.0，進而較佳為1.5～25.0。上述數量平均分子量（ M_n ）、質量平均分子量（ M_w ）、及 M_w/M_n 係藉由凝膠滲透層析法（GPC）所測得之值。可使用N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑，於50℃進行測定。測定中所使用之管柱為東曹股份有限公司製造之AS-8010、CO-8020、管柱（將3根GMHHR-H串聯連接）、及島津製作所股份有限公司製造之RID-10A。使溶劑以流速1.0 ml/分鐘流動，根據所測得之資料（參考：聚苯乙烯）進行計算。

【0070】 本發明之聚合物於121℃之慕尼黑黏度（ $ML1+10$ （121℃））較佳為2以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上，尤佳為30以上。本發明之聚合物於140℃之慕尼黑黏度（ $ML1+10$ （140℃））較佳為2以上，更佳為5以上，進而較佳為10以上，尤佳為30以上。慕尼黑黏度係依據ASTM-D1646-15及JIS K6300-1：2013所測得之值。

【0071】 本發明之聚合物可藉由通常之自由基聚合法而製造。聚合形態可為塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合及乳化聚合之任一形態，但就工業上容易實施之方面而言，較佳為乳化聚合。

【0072】 於聚合中，可使用聚合起始劑、界面活性劑、鏈轉移劑及溶劑，可分別使用先前公知者。於共聚物之聚合中，可使用油溶性自由基聚合起始劑、或水溶性自由基起始劑作為聚合起始劑。

【0073】 作為油溶性自由基聚合起始劑，可為公知之油溶性過氧化物，例如可例舉：過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二第二丁酯等過氧化碳酸二烷基酯類、過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三丁酯等過氧酯類、二第三丁基過氧化物等二烷基過氧化物類等，又，可例舉下述之代表性者：二(ω -氫-十二氟庚醯基)過氧化物、二(ω -氫-十四氟庚醯基)過氧化物、二(ω -氫-十六氟壬醯基)過氧化物、二(全氟丁醯基)過氧化物、二(全氟戊醯基)過氧化物、二(全氟己醯基)過氧化物、二(全氟庚醯基)過氧化物、二(全氟辛醯基)過氧化物、二(全氟壬醯基)過氧化物、二(ω -氯-六氟丁醯基)過氧化物、二(ω -氯-十氟己醯基)過氧化物、二(ω -氯-十四氟辛醯基)過氧化物、 ω -氫-十二氟庚醯基- ω -氫十六氟壬醯基-過氧化物、 ω -氯-六氟丁醯基- ω -氯-十氟己醯基-過氧化物、 ω -氫十二氟庚醯基-全氟丁醯基-過氧化物、二(二氯五氟丁醯基)過氧化物、二(三氯八氟己醯基)過氧化物、二(四氯十一氟辛醯基)過氧化物、二(五氯十四氟癸醯基)過氧化物、二(十一氯三十二氟二十二醯基)過氧化物之二[全氟(或氟氯)醯基]過氧化物類等。

【0074】 作為水溶性自由基聚合起始劑，可為公知之水溶性過氧化物，例如可例舉：過硫酸、過硼酸、過氯酸、過磷酸、過碳酸等之銨鹽、鉀鹽、鈉鹽、過氧化順丁烯二酸第三丁酯、氫過氧化第三丁酯等。亦可一併包含如亞硫酸酯類、亞硫酸鹽類之還原劑，其使用量可為過氧化物之0.1~20倍。

【0075】 自由基聚合起始劑之添加量並無特別限定，於聚合初期，一次性地、或逐次地、或連續地添加聚合速度不會顯著降低之程度之量（例如，數ppm之相對於水之濃度）以上即可。上限為能夠自裝置面去除聚合反應熱之範圍。

【0076】 作為界面活性劑，可使用：非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑等，較佳為全氟辛酸銨、全氟己酸銨等碳數4~20之直鏈或支鏈之含氟陰離子性界面活性劑。添加量（相對於聚合水）較佳為10~5000 ppm。更佳為50~5000 ppm。又，可使用反應性乳化劑作為界面活性劑。反

應性乳化劑只要為分別具有1個以上之不飽和鍵結及1個以上之親水基之化合物，則無特別限定，例如可例舉： $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 。添加量（相對於聚合水）較佳為10～5000 ppm。更佳為50～5000 ppm。

【0077】 於上述聚合中，作為鏈轉移劑，例如可例舉：丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯類、以及異戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、異丙醇、丙酮、各種硫醇、四氯化碳、環己烷等。

【0078】 亦可使用溴化合物或碘化合物作為鏈轉移劑。作為使用溴化合物或碘化合物所進行之聚合方法，例如可例舉：實質上於無氧狀態下，於溴化合物或碘化合物之存在下，一面加壓，一面於水介質中進行乳化聚合之方法（碘轉移聚合法）。作為所使用之溴化合物或碘化合物之代表例，例如可例舉下述通式所表示之化合物，

通式： $\text{R}^2\text{I}_x\text{Br}_y$

（式中，x及y分別為0～2之整數，且滿足 $1 \leq x+y \leq 2$ ， R^2 為碳數1～16之飽和或不飽和之氟烷基或氯氟烷基、或碳數1～3之烷基，可包含氧原子）。

【0079】 作為碘化合物，例如可例舉：1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFClBr_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$ 、 CFBrClCFClBr 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯之單碘單溴取代體、二碘單溴取代體、以及(2-碘乙基)及(2-溴乙基)取代體等，該等化合物可單獨使用，亦可相

互組合使用。

【0080】 該等之中，就聚合反應性、交聯反應性、獲取容易性等方面而言，較佳使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

【0081】 作為溶劑，較佳為不具有鏈轉移性之溶劑。於溶液聚合之情形時，可例舉：二氯五氟丙烷(R-225)，於乳化聚合及懸浮聚合之情形時，可例舉：水、水與水溶性有機溶劑之混合物、或水與非水溶性有機溶劑之混合物。

【0082】 於藉由上述方法所獲得之聚合物為乳化聚合之情形時，藉由使完成聚合之分散液凝集、水洗、脫水、乾燥，可獲得粉體狀態者。凝集可藉由添加硫酸鋁等無機鹽或無機酸、或賦予機械剪力、或冷凍分散液而進行。於為懸浮聚合之情形時，藉由自完成聚合之分散液進行回收、乾燥，可獲得粉體狀態者。於為溶液聚合之情形時，可直接乾燥含聚合物之溶液而獲得，亦可藉由滴加不良溶劑進行純化而獲得。

【0083】 作為聚合物，可使用1種，亦可使用2種以上。尤其是可為將不同分子結構之2種類之共聚物併用之形態。

【0084】 本發明之接合劑進而亦可於不妨礙本發明之效果之範圍內含有其他含氟系聚合物。

作為上述其他含氟聚合物，並無特別限定，例如可例舉：聚偏二氟乙烯等。上述聚偏二氟乙烯可為均聚物，亦可為共聚物。又，例如可為偏二氟乙烯(VdF)系含氟彈性體。作為上述VdF系含氟彈性體中之共聚單體，只要能夠與VdF共聚合，則無特別限定，例如可例舉：四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、氯三氟乙烯(CTFE)、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟異丁烯、六氟異丁烯、氟乙烯、含碘之氟化乙烯醚等，可自該等之中使用1種或組合2種以上使用。具體而言，可例舉：VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物等。

【0085】 於併用上述其他含氟聚合物之情形時，相對於上述含氟聚合物之質量，較佳為以10~90質量%之比率使用該其他含氟聚合物。

【0086】 本發明亦為含有上述接合劑及氧化物系固體電解質之漿料。該漿料係氧化物系固體電解質粒子分散於液體介質中之狀態者。上述接合劑較佳為溶解或分散於液體介質中之狀態。

【0087】 上述氧化物系固體電解質較佳為含有氧原子(O)，且具有屬於週期表第1族或第2族之金屬之離子導電性，且具有電子絕緣性之化合物。

【0088】 作為具體之化合物例，例如可例舉： $\text{Li}_{\text{xa}}\text{La}_{\text{ya}}\text{TiO}_3$ [$\text{xa}=0.3\sim0.7$ 、 $\text{ya}=0.3\sim0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{\text{xb}}\text{La}_{\text{yb}}\text{Zr}_{\text{zb}}\text{M}^{\text{bb}}_{\text{mb}}\text{O}_{\text{nb}}$ (M^{bb} 為Al、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、Sn之至少1種以上之元素， xb 滿足 $5\leq\text{xb}\leq10$ ， yb 滿足 $1\leq\text{yb}\leq4$ ， zb 滿足 $1\leq\text{zb}\leq4$ ， mb 滿足 $0\leq\text{mb}\leq2$ ， nb 滿足 $5\leq\text{nb}\leq20$)、 $\text{Li}_{\text{xc}}\text{B}_{\text{yc}}\text{M}^{\text{cc}}_{\text{zc}}\text{O}_{\text{nc}}$ (M^{cc} 為C、S、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn之至少1種以上之元素， xc 滿足 $0\leq\text{xc}\leq5$ ， yc 滿足 $0\leq\text{yc}\leq1$ ， zc 滿足 $0\leq\text{zc}\leq1$ ， nc 滿足 $0\leq\text{nc}\leq6$)、 $\text{Li}_{\text{xd}}(\text{Al}, \text{Ga})_{\text{yd}}(\text{Ti}, \text{Ge})_{\text{zd}}\text{Si}_{\text{ad}}\text{P}_{\text{md}}\text{O}_{\text{nd}}$ (其中， $1\leq\text{xd}\leq3$ 、 $0\leq\text{yd}\leq2$ 、 $0\leq\text{zd}\leq2$ 、 $0\leq\text{ad}\leq2$ 、 $1\leq\text{md}\leq7$ 、 $3\leq\text{nd}\leq15$)、 $\text{Li}_{(3-2\text{xe})}\text{M}^{\text{cc}}_{\text{xc}}\text{D}^{\text{cc}}_{\text{xc}}\text{O}$ (xe 表示0以上且0.1以下之數， M^{cc} 表示二價金屬原子。 D^{cc} 表示鹵素原子或2種以上之鹵素原子之組合)、 $\text{Li}_{\text{xf}}\text{Si}_{\text{yf}}\text{O}_{\text{zf}}$ ($1\leq\text{xf}\leq5$ 、 $0<\text{yf}\leq3$ 、 $1\leq\text{zf}\leq10$)、 $\text{Li}_{\text{xg}}\text{S}_{\text{yg}}\text{O}_{\text{zg}}$ ($1\leq\text{xg}\leq3$ 、 $0<\text{yg}\leq2$ 、 $1\leq\text{zg}\leq10$)、 Li_3BO_3 - Li_2SO_4 、 Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5 、 Li_2O - SiO_2 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2\text{w})}\text{N}_{\text{w}}$ (w 為 $\text{w}<1$)、具有LISICON (鋰超離子導體 (Lithium super ionic conductor)) 型結晶結構之 $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、具有鈣鈦礦型結晶結構之 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、具有NASICON (鈉超離子導體 (Natrium super ionic conductor)) 型結晶結構之 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+\text{xh}+\text{yh}}(\text{Al}, \text{Ga})_{\text{xh}}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-\text{xh}}\text{Si}_{\text{yh}}\text{P}_{3-\text{yh}}\text{O}_{12}$ (其中， $0\leq\text{xh}\leq1$ 、 $0\leq\text{yh}\leq1$)、具有石榴石型結晶結構之 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 等。又，亦已知有對LLZ進行元素取代所得之陶瓷材料。例如亦可例舉：對LLZ進行Mg (鎂) 與A (A為選自

由鈣 (Ca)、鋇 (Sr)、鋇 (Ba) 所構成之群中至少1種元素) 之至少一個元素取代所得之LLZ系陶瓷材料。又，亦理想為含Li、P及O之磷化合物。例如可例舉：磷酸鋰 (Li_3PO_4)、磷酸鋰之氧之一部分被氮氣置換取代之 LiPON 、 LiPOD^1 (D^1 為選自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等之至少1種) 等。又，亦可較佳地使用 LiA^1ON (A^1 為選自Si、B、Ge、Al、C、Ga等之至少1種) 等。

作為具體例，例如可例舉： $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 等。

【0089】 上述氧化物系固體電解質較佳為含有鋰。含有鋰之氧化物系固體電解質用於使用鋰離子作為載子之固體電池中，就具有高能量密度之電氣化學裝置之方面而言尤佳。

【0090】 上述氧化物系固體電解質較佳為具有結晶結構之氧化物。就良好之Li離子導電性之方面而言，尤佳為具有結晶結構之氧化物。

作為具有結晶結構之氧化物，可例舉：鈣鈦礦型 ($\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 等)、NASICON型 ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 等)、石榴石型 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 等) 等。其中，較佳為石榴石型。

【0091】 氧化物系固體電解質之體積平均粒徑無特別限定，較佳為0.01 μm 以上，更佳為0.03 μm 以上。作為上限，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下。再者，氧化物系固體電解質粒子之體積平均粒徑之測定藉由以下之順序進行。使用水（於為對水不穩定之物質之情形時，為庚烷）將氧化物系固體電解質粒子於20 ml樣品瓶中稀釋調整為1質量%之分散液。關於稀釋後之分散試樣，照射1 kHz之超音波10分鐘，其後即刻用於試驗。使用該分散液試樣，使用雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置LA-920 (HORIBA公司製造)，於溫度25°C使用測定用石英池進行50次資料採集，獲得體積平均粒徑。其他詳細條件等根據所需，參

照JISZ8828：2013「粒徑解析-動態光散射法」之記載。各水準製作5個試樣，採用其平均值。

【0092】 當考慮到用於全部固體二次電池時之界面電阻之減少與所減少之界面電阻之維持時，氧化物系固體電解質於固體電解質組成物中之固形物成分中之含量於固形物成分100質量%中，在電極中較佳為3質量%以上，更佳為4質量%以上，尤佳為5質量%以上。作為上限，就同樣之觀點而言，較佳為99質量%以下，更佳為90質量%以下，尤佳為80質量%以下。

又，於配置於正極與負極之間之氧化物系固體電解質層中，較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，尤佳為70質量%以上。作為上限，就同樣之觀點而言，較佳為99.9質量%以下，更佳為99.8質量%以下，尤佳為99.7質量%以下。上述氧化物系固體電解質可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。再者，於本說明書中，所謂固形物成分（固形成分）係指當氮氣環境下於170℃進行6小時之乾燥處理時未揮發或未蒸發而消失之成分。典型而言，係指除下述分散介質以外之成分。

【0093】 作為本發明之漿料之製備所使用之分散介質，可例舉：N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等含氮系有機溶劑、以及丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；進而其等之混合溶劑等低沸點之通用有機溶劑。該等之中，就漿料之穩定性、塗佈性優異之方面而言，尤佳為N-甲基吡咯啉酮。

【0094】 於本發明之漿料中，較佳為水分值較低者，具體而言，較佳為200 ppm以下，更佳為100 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下。

【0095】 本發明之漿料可設為正極用漿料，亦可設為負極用漿料。進而，亦可設為固體電解質層形成用漿料。該等之中，於設為電極用漿料之情形時，進而含有活性物質。活性物質可設為正極活性物質、負極活性物質。本發明之漿料

可更加良好地用作使用正極活性物質之正極用漿料。

於本發明之漿料中，活性物質之摻含量相對於漿料之固形物成分總量較佳為1~99.0質量%。上述下限更佳為10質量%，進而較佳為20質量%。上述上限更佳為98質量%，進而較佳為97質量%。藉由以上述比率進行摻合，可於所獲得之活性物質層中以上述比率包含活性物質。

【0096】 作為正極活性物質，只要能夠電氣化學性地吸藏、釋出鋰離子，則無特別限制。具體而言，較佳為含有鋰與至少1種過渡金屬之物質，例如可例舉：鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷酸鹽化合物。

【0097】 作為鋰過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為：V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可例舉：LiCoO₂等鋰-鈷複合氧化物、LiNiO₂等鋰-鎳複合氧化物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等鋰-錳複合氧化物、該等鋰過渡金屬複合氧化物之成為主體之過渡金屬原子之一部分被Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬取代者等。作為經取代者之具體例，例如可例舉：LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、Li₄Ti₅O₁₂等。於含Ni之正極活性物質中，Ni之比率越多，正極活性物質之容量越高，因此可期待電池容量之進一步提高。

【0098】 作為含鋰之過渡金屬磷酸鹽化合物之過渡金屬，較佳為：V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為含鋰之過渡金屬磷酸鹽化合物之具體例，例如可例舉：LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸鐵類、LiCoPO₄等磷酸鈷類、該等含鋰之過渡金屬磷酸鹽化合物之成為主體之過渡金屬原子之一部分被Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金屬取代者等。

【0099】 就高電壓、高能量密度、或充放電循環特性等觀點而言，尤佳為：
 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、
 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 。

【0100】 正極活性物質之形狀為粒子狀，可使用習知使用之例如塊狀、多面體狀、球狀、橢圓球狀、板狀、針狀、柱狀等，其中較佳為下述者：一次粒子凝集而形成二次粒子，該二次粒子之形狀為球狀或橢圓球狀。通常，電氣化學元件隨著其充放電，電極中之活性物質會膨脹收縮，因此容易發生由其應力所引起之活性物質破壞或導電通道斷裂等劣化。因此，相較於僅為一次粒子之單一粒子活性物質，一次粒子凝集而形成二次粒子之活性物質可緩和膨脹收縮之應力，防止劣化，故更佳。又，相較於板狀等之軸配向性粒子，球狀或橢圓球狀粒子於電極成形時配向較少，故充放電時之電極膨脹收縮少，又，球狀或橢圓球狀粒子在製作電極時與導電助劑之混合中容易均勻地混合，故更佳。

【0101】 又，亦可使用在該等正極活性物質之表面附著有與構成成為主體之正極活性物質之物質不同之組成之物質而成者。作為表面附著物質，可例舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物、硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽、碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽等。

【0102】 該等表面附著物質例如可藉由下述等方法而附著於正極活性物質表面：使之溶解或懸浮於溶劑中，含浸並添加至正極活性物質，進行乾燥之方法；使表面附著物質前驅物溶解或懸浮於溶劑中，含浸並添加於正極活性物質後，藉由加熱等使之反應之方法；添加至正極活性物質前驅物，同時進行燒成之方法。

【0103】 作為表面附著物質之量，相對於正極活性物質以質量計，下限較佳使用0.1 ppm，更佳使用1 ppm，進而較佳使用10 ppm，上限較佳使用20%，更

佳使用10%，進而較佳使用5%。藉由表面附著物質，可抑制正極活性物質表面之非水系電解液之氧化反應，可提高電池壽命，於其附著量過少之情形時，其效果無法充分表現，於其附著量過多之情形時，由於妨礙鋰離子進出，故存在電阻增加之情形。

【0104】 正極活性物質之敲緊密度通常為 1.3 g/cm^3 以上，較佳為 1.5 g/cm^3 以上，進而較佳為 1.6 g/cm^3 以上，最佳為 1.7 g/cm^3 以上。若正極活性物質之敲緊密度低於上述下限，則當形成正極活性物質層時，存在所需之分散介質量增加，且導電助劑或接合劑之所需量增加，正極活性物質對正極活性物質層之填充率受到限制，電池容量受到限制之情形。藉由使用敲緊密度較高之金屬複合氧化物粉體，可形成高密度之正極活性物質層。通常敲緊密度越大越好，無特別上限，但若過大，則存在正極活性物質層內之將非水系電解液作為介質之鋰離子之擴散受到速率限制，負荷特性容易降低之情形，因此通常為 5 g/cm^3 以下，較佳為 2.4 g/cm^3 以下。

【0105】 正極活性物質之敲緊密度以下述方式求出：通過網眼 $300 \mu\text{m}$ 之篩，使試樣落下至 20 cm^3 之敲緊池而填滿池容積後，使用粉體密度測定器（例如，清新企業公司製造之Tap Denser），進行1000次衝程長度 10 mm 之敲緊，根據此時之體積與試樣之質量所求出之密度，並且將該密度定義為敲緊密度。

【0106】 正極活性物質之粒子之中值粒徑 d_{50} （於一次粒子凝集成二次粒子之情形時，為二次粒徑）通常為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $3 \mu\text{m}$ 以上，通常為 $20 \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $18 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $16 \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $15 \mu\text{m}$ 以下。若低於上述下限，則存在無法獲得高體密度品之情形，若超過上限，則粒子內之鋰之擴散消耗時間，因此存在造成電池性能之降低，或電池之正極製作即使正極活性物質與導電助劑或接合劑等於溶劑中漿料化，當塗佈於薄膜狀時，會產生出現條紋等問題之情形。此處，藉由將2種類以上之具

有不同中值粒徑d50之正極活性物質加以混合，亦可進一步提高正極製作時之填充性。

【0107】 再者，本發明中之中值粒徑d50可藉由公知之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置進行測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分佈計之情形時，使用0.1質量%六偏磷酸鈉水溶液作為測定時所使用之分散介質，於5分鐘之超音波分散後，設定測定折射率1.24進行測定。

【0108】 於一次粒子凝集形成二次粒子之情形時，作為正極活性物質之平均一次粒徑，通常為0.01 μm 以上，較佳為0.05 μm 以上，進而較佳為0.08 μm 以上，最佳為0.1 μm 以上，通常為3 μm 以下，較佳為2 μm 以下，進而較佳為1 μm 以下，最佳為0.6 μm 以下。若超過上述上限，則存在不易形成球狀二次粒子，會對粉體填充性造成不良影響，或由於比表面積大幅度降低，故輸出特性等電池性能降低之可能性變高之情形。相反，若低於上述下限，通常存在由於結晶未發達，故會產生充放電之可逆性較差等問題之情形。再者，一次粒徑可藉由使用掃描電子顯微鏡（SEM）之觀察進行測定。具體而言，可藉由下述方式而求出，即，於10000倍之倍率之照片中，對於任意50個一次粒子求出一粒之左右邊界線相對於水平方向之直線的最長截距值，取其平均值。

【0109】 正極活性物質之BET比表面積通常為0.2 m^2/g 以上，較佳為0.3 m^2/g 以上，進而較佳為0.4 m^2/g 以上，通常為4.0 m^2/g 以下，較佳為2.5 m^2/g 以下，進而較佳為1.5 m^2/g 以下。若BET比表面積小於該範圍，則電池性能容易降低，若大於該範圍，則敲緊密度不易提高，當形成正極活性物質時，存在塗佈性容易發生問題之情形。

【0110】 關於BET比表面積，使用表面積計（例如，大倉理研股份有限公司製造之全自動表面積測定裝置），氮氣流通下對試樣於150℃進行預乾燥30分鐘後，以氮相對於大氣壓之相對壓之值成為0.3之方式進行正確調整，使用經正

確調整之氮氦混合氣體，藉由利用氣體流動法之氮吸附BET單點法進行測定，藉由所測得之值進行定義。

【0111】 作為正極活性物質之製造法，通常方法使用無機化合物之製造法。特別是為了製作球狀或橢圓球狀活性物質，考慮有各種方法，例如可例舉：使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽等過渡金屬原料物質、及視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，一面進行攪拌，一面調節pH，製作並回收球狀前驅物，視需要對其進行乾燥後，加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，於高溫下進行燒成，從而獲得活性物質之方法；使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、及視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，藉由噴霧乾燥器等使其乾燥成型，製成球狀或橢圓球狀前驅物，於其中加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，於高溫進行燒成，從而獲得活性物質之方法；又，使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源、及視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，藉由噴霧乾燥器等使其乾燥成型，製成球狀或橢圓球狀前驅物，將其於高溫進行燒成，從而獲得活性物質之方法；等。

【0112】 再者，正極活性物質可單獨使用1種，亦可以任意組合及比率併用2種以上之不同組成或不同粉體物性。

【0113】 作為上述負極活性物質，只要能夠電氣化學性地吸藏、釋出鋰離子，則無特別限制，可例舉：碳質材料、氧化錫或氧化矽等金屬氧化物、金屬複合氧化物、鋰單質或鋰鋁合金等鋰合金、Sn或Si等能夠與鋰形成合金之金屬等。該等可單獨使用1種，亦可以任意組合及比率併用2種以上。其中，就安全性之方面而言，較佳使用碳質材料或鋰複合氧化物。

【0114】 作為金屬複合氧化物，只要能夠吸藏、釋出鋰，則無特別限制，但就高電流密度充放電特性之觀點而言，較佳為含有鈦及/或鋰作為構成成分。

【0115】 作為上述碳質材料，由於選自下述（1）～（4）者之初始不可逆容量、高電流密度充放電特性之平衡良好，故較佳。

（1）天然石墨；

（2）人造碳質物質以及人造石墨質物質；使碳質物質〔例如，天然石墨、煤系焦炭、石油系焦炭、煤系瀝青、石油系瀝青、或對該等瀝青進行氧化處理所得者、針狀焦炭（needle coke）、瀝青焦及使該等部分石墨化所得之碳材、爐黑、乙炔黑、瀝青系碳纖維等有機物之熱分解物、可碳化之有機物（例如，自軟瀝青至硬瀝青之煤焦油瀝青、或乾餾液化油等煤系重油、常壓殘油、減壓殘油之直流系重油、原油、石腦油等於熱分解時所副產之乙烯焦油等分解系石油重油、進而芴、十環烯、蒽、菲等芳香族烴、啡啡或吡啶等N環化合物、噻吩、聯噻吩等S環化合物、聯苯、聯三苯等聚伸苯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、其等之不溶化處理品、含氮性聚丙烯腈、聚吡咯等有機高分子、含硫性聚噻吩、聚苯乙烯等有機高分子、纖維素、木質素、甘露聚糖、聚半乳糖醛酸、聚葡萄糖胺糖、蔗糖所代表之多糖類等天然高分子、聚苯硫醚、聚伸苯醚等熱塑性樹脂、呋喃甲醇樹脂、苯酚-甲醛樹脂、醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂）及其等之碳化物、或使可碳化之有機物溶解於苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有機溶劑中所得之溶液及其等之碳化物〕於400至3200℃之範圍內進行一次以上之熱處理所得之碳質材料；

（3）由負極活性物質層具有至少2種類以上不同結晶性之碳質所構成且/或具有該不同結晶性之碳質相接之界面之碳質材料；

（4）由負極活性物質層具有至少2種類以上不同配向性之碳質所構成且/或具有該不同配向性之碳質相接之界面之碳質材料。

【0116】 作為負極活性物質，又，除了石墨、活性碳、或對酚樹脂或瀝青等進行燒成碳化所得者等粉末狀碳質材料以外，亦可使用金屬氧化物系GeO、

GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂等、或其等之複合金屬氧化物（例如，日本特開平7-249409號公報所揭示者）等。

【0117】 於在電池中使用LiCoO₂等電子導電性較小之活性物質之情形時，視需要添加導電助劑用以提高導電性，作為導電助劑，例如可使用：乙炔黑、科琴黑等碳黑、石墨微粉末或碳纖維、碳纖維、單層奈米碳管、多層奈米碳管、奈米碳角等碳質物質或鎳、鋁等金屬微粉末、或纖維。

【0118】 為了增加所獲得之電極之容量，上述粉末電極材料之含量較佳為電極合劑中40質量%以上。

【0119】 當將本發明之漿料之總質量設為100質量%，溶劑（分散介質）之含有比率較佳為10～90質量%。若溶劑之含有比率未達10質量%，則溶劑之含有比率過少，因此有接合劑或正極活性物質等不會溶解或分散於溶劑中，對形成固體電池之層的形成產生障礙之虞。另一方面，若溶劑之含有比率超過90質量%，則溶劑之含有比率過多，因此有單位面積重量（塗佈）之控制變得困難之虞。當將漿料之總質量設為100質量%時，溶劑之含有比率更佳為15～70質量%，進而較佳為20～65質量%。再者，漿料中之固形物成分比率較佳為30～85質量%。

【0120】 於本發明中，較佳為藉由以下之順序製作漿料。

（1）於溶劑中添加上述接合劑，獲得包含接合劑之接合劑溶液。

（2）於溶劑中添加（1）所獲得之接合劑溶液、另外準備之氧化物系固體電解質及所使用之正極活性物質或負極活性物質，實施攪拌處理，藉此獲得氧化物系固體電解質、活性物質、接合劑分散於溶劑中之「電極用漿料」。進而添加溶劑，實施使用攪拌機等所進行之分散處理，藉此可於電極活性物質、氧化物系固體電解質與接合劑高度分散於溶劑中之狀態下調整特定黏度之「電極用漿料」。於步驟（2）中，可視需要添加導電助劑。

（3）於固體電解質層用漿料之情形時，於溶劑中添加（1）所獲得之接合劑

溶液及另外準備之氧化物系固體電解質，實施利用攪拌機等所進行之分散處理，藉此獲得氧化物系固體電解質與接合劑高度分散於溶劑中之「固體電解質層用漿料」。進而添加溶劑，實施利用攪拌機等所進行之分散處理，藉此可於氧化物系固體電解質與接合劑高度分散於溶劑中之狀態下調整特定黏度之「固體電解質層用漿料」。於步驟（3）中，可視需要添加導電助劑。

【0121】 如此，藉由階段性地添加接合劑、氧化物系固體電解質及視需要使用之電極活性物質，並逐次實施分散處理，可容易獲得各成分高度分散於溶劑中之漿料。於添加除其等以外之任意成分（導電助劑等）之情形時，亦同樣地較佳為一面逐次實施分散處理一面進行添加。

但，於在溶劑中一次性添加接合劑、氧化物系固體電解質及視需要使用之電極活性物質、以及任意成分，並一次性實施分散處理之情形時，亦可獲得漿料。

再者，作為分散處理之形態，可例舉上述攪拌機作為一例。又，除此以外，亦考慮利用均質機進行分散等。

【0122】 於製作漿料之步驟中，關於接合劑、氧化物系固體電解質、及視需要使用之電極活性物質之混合比，只要為在形成各層時會適當地發揮功能之混合比即可，可採用公知之混合比。

再者，相對於漿料中之固形物成分總質量100質量份，尤佳為包含0.1質量份以上且9.5質量份以下之上述接合劑。若接合劑過少，則於製成電極之情形時，存在電極層內之密合性及電極層與集電體之間之密合性變差，電極之操作變得困難之情形。另一方面，若接合劑過多，則存在電極之電阻變大，無法獲得具有充分性能之固體電池之情形。

【0123】 於製作本發明之漿料之步驟中，固形物成分（電極活性物質、氧化物系固體電解質及接合劑）相對於溶劑之量並無特別限定，例如，較佳為使漿料中之固形物成分為30質量%以上且75質量%以下。若為此種固形物成分比率，

則可更加容易地製造電極。固形物成分比率之下限更佳為50質量%以上，上限更佳為70質量%以下。

【0124】 本發明之漿料可用於形成固體二次電池用電極及/或固體二次電池用氧化物系電解質層。

此種固體二次電池用電極及/或固體二次電池用氧化物系電解質層之製造方法並無特別限定，可藉由如下步驟來進行：(1) 準備基材之步驟、(2) 準備漿料之步驟、及(3) 塗佈漿料而形成固體二次電池用電極及/或固體二次電池用氧化物系電解質層之步驟。

以下，對於上述步驟(1)～(3)依次進行說明。

【0125】 步驟(1) 準備基材之步驟

本發明中所使用之基材只要具有能夠塗佈漿料之程度之平面，則無特別限定。基材可為板狀，亦可為片狀。又，基材亦可預先製作，亦可為市售品。

【0126】 本發明中所使用之基材可於形成氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層後用於氧化物系固體電池，亦可不成為氧化物系固體電池之材料。作為用於氧化物系固體電池之基材之例，例如可例舉：集電體等電極材料、或氧化物系固體電解質膜等氧化物系固體電解質層用材料等。亦可將使用本發明之漿料所獲得之氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層用作基材，於其上進而形成氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層。

【0127】 作為不成為氧化物系固體電池之材料之基材，例如可例舉：轉印用片或轉印用基板等轉印用基材。藉由熱壓接等將形成於轉印用基材上之氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層、與氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層進行接合，其後，剝離轉印用基材，藉此可於氧化物系固體電解質層上形成氧化物系固體電池用電極。

又，形成於轉印用基材上之氧化物系固體電池用電極層藉由熱壓接等與集

電體接合，其後，剝離轉印用基材，藉此可形成氧化物系固體電池用電極。

【0128】 步驟（2） 準備漿料之步驟

關於該步驟，可按照上述漿料之製備方法進行。

【0129】 步驟（3） 塗佈漿料形成氧化物系固體電池用電極或氧化物系電解質層之步驟

本步驟係於上述基材之至少任一個面塗佈上述漿料形成氧化物系固體電池用電極或氧化物系電解質層之步驟。

氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層可僅形成於基材之單面，亦可形成於基材之兩個面。

【0130】 關於漿料之塗佈方法，可適當選擇乾燥方法等。例如，作為塗佈方法，可例舉：噴霧法、網版印刷法、刮刀法、棒式塗佈法、輥式塗佈法、凹版印刷法、模嘴塗佈法等。又，作為乾燥方法，例如可例舉：減壓乾燥、加熱乾燥、減壓加熱乾燥等。減壓乾燥、加熱乾燥中之具體條件不受限制，可進行適當設定。再者，加熱乾燥較佳為於接合劑之分解溫度以下進行。其原因在於，藉由如此，可充分發揮接合劑之性能。再者，關於接合劑之分解溫度，使用熱重量測定裝置[TGA]（島津公司製造），記錄以10℃/分鐘之升溫速度升溫時之重量損失，將損失5質量%時之溫度設為熱分解溫度。

【0131】 漿料之塗佈量根據漿料之組成或目標氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層之用途等而不同，可於乾燥狀態下為5～30 mg/cm²左右。又，氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層之厚度無特別限定，可為10～300 μm左右。

【0132】 本發明之氧化物系固體電池用電極具有由上述電極用漿料所構成之活性物質層，除上述活性物質層以外，亦可具備集電體、及與該集電體連接之導線等。

【0133】 本發明中所使用之活性物質層之厚度根據目標氧化物系固體電池之用途等而不同，較佳為10～300 μm ，更佳為20～280 μm ，尤其最佳為30～250 μm 。

【0134】 本發明中所使用之集電體只要具有上述活性物質層之進行集電之功能，則無特別限定。作為集電體之材料，例如可例舉：鋁、SUS、銅、鎳、鐵、鈦、鉻、金、鉑、鋅等，其中，較佳為鋁及銅。又，作為集電體之形狀，例如可例舉：箔狀、板狀、網狀等，其中，較佳為箔狀。

【0135】 本發明之氧化物系固體電池用電極將上述接合劑之含有比率設為氧化物系固體電池用電極（較佳為電極活性物質層）之0.5～9.5質量%，藉此發揮優異之接著力，且使用該正極之氧化物系固體電池發揮較高之輸出。

【0136】 又，本發明之固體二次電池之特徵在於：具備上述氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層。該固體二次電池較佳為鋰離子電池。本發明之氧化物系固體二次電池係具備正極、負極、以及介置於該正極及該負極之間之氧化物系固體電解質層者，且氧化物系固體電池用電極及/或氧化物系電解質層含有上述本發明之接合劑。

【0137】 圖1係表示本發明之氧化物系固體二次電池之積層結構之一例之圖，係示意性地表示沿積層方向切斷之截面之圖。再者，本發明之氧化物系固體二次電池未必僅限於該例。

氧化物系固體二次電池具備：正極6，其具備正極活性物質層2及正極集電體4；負極7，其具備負極活性物質層3及負極集電體5；及氧化物系固體電解質層1，其夾於上述正極6及上述負極7。本發明中所使用之正極、負極與上述氧化物系固體電池用電極相同。以下，對於本發明之氧化物系固體二次電池中所使用之電極及氧化物系固體電解質層、以及本發明之氧化物系固體二次電池中所良好使用之間隔件及電池盒詳細地進行說明。

【0138】 本發明之氧化物系固體二次電池可於正極及負極之間具備間隔件。作為上述間隔件，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯等多孔膜；及聚丙烯等樹脂製不織布、玻璃纖維不織布等不織布等。

【0139】 本發明之氧化物系固體二次電池亦可進而具備電池盒。作為本發明中所使用之電池盒之形狀，只要能夠容納上述正極、負極、氧化物系電解質層等，則並無特別限定，具體而言，可例舉：圓筒型、方型、硬幣型、層壓型等。

【0140】 本發明之固體二次電池例如可藉由如下步驟而製造：準備上述氧化物系電解質層之步驟；將上述正極或負極活性物質、氧化物系電解質、接合劑及溶劑進行混練，準備漿料之步驟；以及於上述氧化物系電解質層之一個面塗佈上述漿料形成正極，且於上述氧化物系電解質層之另一個面塗佈漿料積層負極，進行加壓，藉此製造氧化物系固體二次電池之步驟。

[實施例]

【0141】 以下，基於實施例具體地說明本發明。於以下之實施例中，當未特別說明時，「份」、「%」分別表示「質量份」、「質量%」。又，所有作業係於露點溫度為-60℃以下之環境中進行。

【0142】 （接合劑之製造方法）

（接合劑1；實施例用）

於 3 L 之不鏽鋼製高壓釜中放入純水 1500 ml、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 50%水溶液0.3001 g、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COONH}_4$ 50%水溶液6.001 g，進行氮氣置換，藉由偏二氟乙烯（VdF）進行微加壓，一面於600 rpm進行攪拌，一面將溫度調節至80℃，壓入VdF至達到1.22 mPa為止，進而壓入VdF與2,3,3,3-四氟丙烯之莫耳比為77.2/22.8之混合液單體至達到1.501 MPa為止。利用氮氣壓入使過硫酸銨0.1 g溶解於純水4 ml中所得者，而開始聚合。當連續單體達到11 g時，添加1,1,1,2,3,3,3-七氟-2-碘-丙烷1.6738 g。壓力下降至1.44

mPa後，藉由連續單體升壓至1.50 mPa。重複該操作，在約6.2小時後，添加連續單體521 g，其後釋出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收2087 g之分散液。分散液之固形物成分含量為26.08%。於該分散液中加入氯化鈣以使之凝集，進行乾燥，藉此獲得524.3 g之聚合物。所獲得之聚合物以莫耳比計為23.1/76.9之比率包含2,3,3,3-四氟丙烯與VdF。所獲得之聚合物之慕尼黏度(ML1+10(121°C))為25，T_g藉由DSC而被確定為-14°C。

【0143】 (接合材2；實施例用)

於 6 L 之不鏽鋼製高壓釜中放入純水 3500 ml、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COONH₄ 50%水溶液0.7010 g、C₅F₁₁COONH₄ 50%水溶液14.005 g，進行氮氣置換，藉由偏二氟乙烯(VdF)進行微加壓，一面於600 rpm進行攪拌，一面將溫度調節至80°C，壓入VdF至達到1.22 mPa為止，進而壓入VdF與2,3,3,3-四氟丙烯之莫耳比為77.6/22.4之混合液單體至達到1.501 MPa為止。利用氮氣壓入使2-甲基丁烷0.23 ml、過硫酸銨0.775 g溶解於純水10 ml中所得者，而開始聚合。以壓力維持在1.5 mPa之方式供給連續單體，4.8小時後，添加連續單體400 g，其後釋出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收3937 g之分散液。分散液之固形物成分含量為10.79%。於該分散液中加入硫酸鋁以使之凝集，進行乾燥，藉此獲得423 g之聚合物。所獲得之聚合物以莫耳比計為22.8/77.2之比率包含2,3,3,3-四氟丙烯與VdF。所獲得之聚合物之慕尼黏度(ML1+10(140°C))為60，T_g藉由DSC而被確定為-14°C。

【0144】 (接合劑3~10；實施例用)

藉由相同之方法，並以成為表1所示之接合劑3~10之組成之方式調整聚合物組成，從而獲得該等。

【0145】 (接合劑11；比較例用)

關於接合劑11，係使用KF7200(Kureha公司製造)。

【0146】 （接合劑12；比較例用）

關於接合劑12，於3 L之不鏽鋼製高壓釜中放入純水1716 ml、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 50%水溶液0.3432 g、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COONH}_4$ 50%水溶液3.421 g進行氮氣置換，藉由HFP進行微加壓，一面於560 rpm進行攪拌，一面將溫度調節至80℃，壓入HFP至達到0.56 MPa為止，壓入VdF至達到0.69 MPa為止，進而壓入VdF與TFE與HFP之莫耳比為70.2/11.3/18.5之混合液單體至達到2.000 mPa為止。利用氮氣壓入使過硫酸銨0.0218 g溶解於純水4 ml中所得者，而開始聚合。當連續單體達到12 g時，添加1,4-二碘全氟丁烷2.5022 g。壓力下降至1.97 MPa後，藉由連續單體升壓至2.03 mPa。重複該操作，在約5.0小時後，添加連續單體572 g，其後釋出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收2302 g之分散液。分散液之固形物成分含量為23.5%。於該分散液中加入硫酸鋁以使之凝集，進行乾燥，藉此獲得571 g之聚合物。所獲得之聚合物以莫耳比計為69.9/11.2/18.9之比率包含VdF與TFE與HFP。所獲得之聚合物之慕尼黏度（ML1+10（121℃））為50， T_g 藉由DSC而被確定為-20℃。又，於第二次運行中未觀察到熔解熱。

【0147】 （接合劑13；比較例用）

關於接合劑13，藉由與接合劑12相同之方法，以成為表1所示之接合劑13之組成之方式調整聚合物組成，從而獲得該接合劑。

【0148】 於實施例中，各重複單位之含量係藉由NMR法所測得之值。

<聚合物組成>

含氟彈性體之組成係藉由溶液NMR法而進行測定。

測定裝置：Varian公司製造之VNMR400

共振頻率：376.04（Sfrq）

脈衝寬度：30°（pw=6.8）

【0149】 以下，將實施例及比較例所使用之接合劑示於表1。

【0150】 [表1]

	組成	組成莫耳比	極性末端基量	玻璃轉移溫度[°C]
接合劑 1	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	77/23	0.01	-14
接合劑 2	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	77/23	0.03	-14
接合劑 3	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	77/23	0.05	-14
接合劑 4	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	77/23	0.10	-14
接合劑 5	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	80/20	0.05	-17
接合劑 6	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	70/30	0.05	-6
接合劑 7	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	70/30	0.15	-6
接合劑 8	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	60/40	0.05	5
接合劑 9	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯/TFE	77/18/5	0.03	-20
接合劑 10	VdF/2,3,3,3-四氟丙烯	77/23	檢測極限以下	-14
接合劑 11	VdF	100	檢測極限以下	無
接合劑 12	VdF/TFE/HFP	70/12/18	檢測極限以下	-20
接合劑 13	VdF/HFP	78/22	檢測極限以下	-18

【0151】 實施例1～10、13～15、比較例1～3

使表1所記載之接合劑溶解於N-甲基吡咯啉酮（以下，NMP）中，製作8%之接合劑溶液。

加入作為導電助劑之乙炔黑0.35 g、以固形物成分換算之接合劑溶液0.3 g，進行攪拌。進行2分鐘冰冷，之後將6.8 g之固體電解質Li₇La₃Zr₂O₁₂（以下，LLZ）與13.28 g之正極活性物質（LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂（鎳錳鈷酸鋰[NMC]））加以混合，加入混合所得之粉末，再次進行攪拌。其後，再次加入3.5 g之NMP，再次進行攪拌。

【0152】 實施例11

使表1所記載之接合劑溶解於NMP中，製作8%之接合劑溶液。

加入固體電解質LLZ 10.4 g、以固形物成分換算之接合劑溶液0.21 g，進行攪拌，連同容器一起進行冰冷。

【0153】 實施例12

使接合劑1溶解於NMP中，製作8%之接合劑溶液。

加入固體電解質LLZ 6.8 g、作為負極活性物質之人造石墨13.5 g、以固形物

成分換算之接合劑溶液0.41 g，進行攪拌。連同容器一起進行2分鐘冰冷，之後再次進行攪拌。

【0154】 評價方法

對耐凝膠化特性、漿料化進行調整後，於靜置狀態，隨著時間經過，目測觀察有無凝膠化。於漿料凝膠化而喪失流動性之情形時，設為x，於維持流動性之情形時，設為○。將結果彙總於表2。

【0155】 [表2]

	接合劑	活性物質	漿料狀態						
			0 h	1 h	3 h	5 h	10 h	48 h	96 h
實施例 1	接合劑 1	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 2	接合劑 2	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 3	接合劑 3	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 4	接合劑 4	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 5	接合劑 5	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	x
實施例 6	接合劑 6	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 7	接合劑 7	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 8	接合劑 8	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	x
實施例 9	接合劑 9	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	x
實施例 10	接合劑 10	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	○	○
實施例 11	接合劑 1	-	○	○	○	○	○	○	○
實施例 12	接合劑 1	人造石墨	○	○	○	○	○	○	x
實施例 13	接合劑 1：接合劑 11 = 5：5	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	x	x
實施例 14	接合劑 1：接合劑 12 = 5：5	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	x	x
實施例 15	接合劑 1：接合劑 13 = 5：5	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	○	○	○	x	x
比較例 1	接合劑 11	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	x	x	x	x	x	x
比較例 2	接合劑 12	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	x	x	x	x	x
比較例 3	接合劑 13	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	○	○	x	x	x	x	x

【0156】 根據表2之結果，若使用本發明之接合劑，則可於不產生凝膠化之情況下獲得良好之漿料。

【0157】 使用所製作之漿料進行電極製作。

（負極之製作）

使用刮刀將實施例12中所製作之負極用漿料塗佈於作為負極集電體之銅箔

上，於100℃乾燥10分鐘。其後，藉由設為70℃之真空乾燥機乾燥12小時，獲得在負極集電體之表面形成厚度100 μm 之負極層而成之負極。此種活性物質層未產生目測觀察可見之問題，完成了良好之膜形成。

【0158】 （正極之製作）

使用刮刀將實施例5中所製作之正極用漿料塗佈於作為正極集電體之鋁箔上，於100℃乾燥10分鐘。其後，藉由設為70℃之真空乾燥機乾燥12小時，獲得在正極集電體之表面形成厚度90 μm 之正極層而成之正極。此種活性物質層未產生目測觀察可見之問題，完成了良好之膜形成。

【0159】 （固體電解質層之製作）

使用刮刀將實施例11中所製作之電解質漿料塗佈於可剝離之基材（PET箔）上，於100℃乾燥20分鐘。其後，藉由設為70℃之真空乾燥機乾燥12小時，於基材上形成厚度205 μm 之固體電解質層。此種固體電解質層未產生目測觀察可見之問題，完成了良好之膜形成。

[產業上之可利用性]

【0160】 本發明之接合劑可用於製造固體二次電池。更具體而言，可用於形成固體二次電池之各層的形成。藉由本發明之接合劑，可低價且有效率地提供更大型之固體二次電池。

【符號說明】

【0161】

- 1:氧化物系固體電解質層
- 2:正極活性物質層
- 3:負極活性物質層
- 4:正極集電體

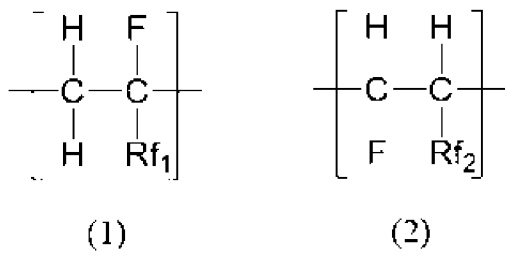
5:負極集電體

6:正極

7:負極

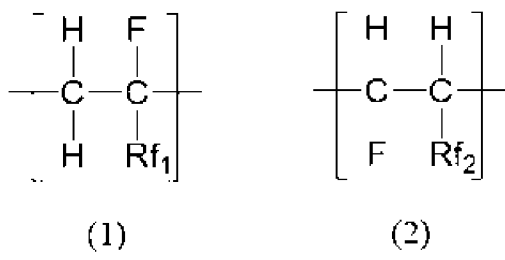
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池，其特徵在於：具有固體二次電池用電極，上述固體二次電池用電極具有固體二次電池用接合劑、氧化物系固體電解質及含有活性物質之活性物質層，上述固體二次電池用接合劑含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）：



（式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者）。

【請求項2】一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池，其特徵在於：具有固體二次電池用氧化物系固體電解質層，上述固體二次電池用氧化物系固體電解質層含有固體二次電池用接合劑，上述固體二次電池用接合劑含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）：



（式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，

於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者)。

【請求項3】如請求項1或2之固體二次電池，其中，偏二氟乙烯單位/共聚單位(A)之莫耳比為87/13~20/80。

【請求項4】如請求項1或2之固體二次電池，其中，含氟聚合物之玻璃轉移溫度為25°C以下。

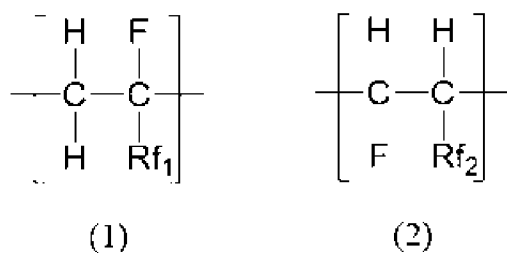
【請求項5】如請求項1或2之固體二次電池，其係由偏二氟乙烯單位、具有上述通式(1)所表示之結構之氟化單體單位、及可與其等共聚之其他單體單位所構成之含氟共聚物，偏二氟乙烯單位/氟化單體單位之莫耳比為87/13~20/80，且其他單體單位為全部單體單位之0~50莫耳%。

【請求項6】如請求項1或2之固體二次電池，其中，氧化物系固體電解質包含鋰。

【請求項7】如請求項1或2之固體二次電池，其中，氧化物系固體電解質為具有結晶結構之氧化物。

【請求項8】一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用漿料，其用於製造使用氧化物系固體電解質之固體二次電池，並含有氧化物系固體電解質及接合劑，且特徵在於：

上述接合劑含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位(其中，不包括偏二氟乙烯單位)，且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式(1)所表示之結構之單體單位及具有下述通式(2)所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位(A)：



(式中，Rf₁、Rf₂為碳數1~12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，

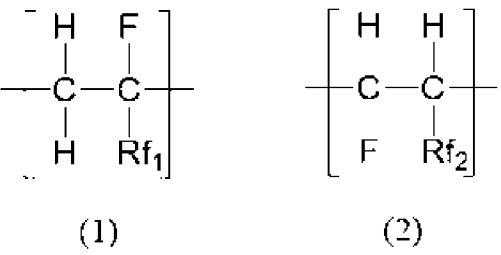
於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者)。

【請求項9】一種固體二次電池用層形成方法，其具有將漿料塗佈於基材上並進行加熱乾燥之步驟，且特徵在於：

上述漿料係請求項8之使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用漿料。

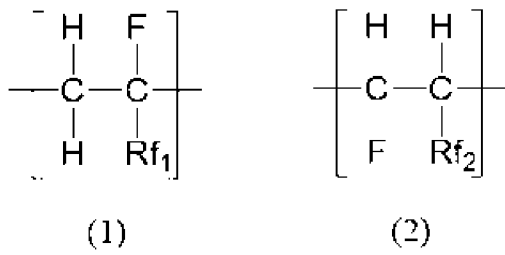
【請求項10】如請求項9之固體二次電池用層形成方法，其中，加熱乾燥於接合劑之分解溫度以下進行。

【請求項11】一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用電極，其具有：接合劑、氧化物系固體電解質及含有活性物質之活性物質層，且特徵在於：上述接合劑含有含氟聚合物，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），且上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）：



（式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者）。

【請求項12】一種使用氧化物系固體電解質之固體二次電池用氧化物系固體電解質層，其含有接合劑，且特徵在於：含有含氟聚合物作為上述接合劑，上述含氟聚合物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），上述氟化單體單位為選自由具有下述通式（1）所表示之結構之單體單位及具有下述通式（2）所表示之結構之單體單位所組成之群中至少1個共聚單位（A）：



(式中，Rf₁、Rf₂為碳數1～12之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基或氟化烷氧基，於碳數為2以上之情形時，可為碳-碳原子間包含氧原子者)。

【發明圖式】

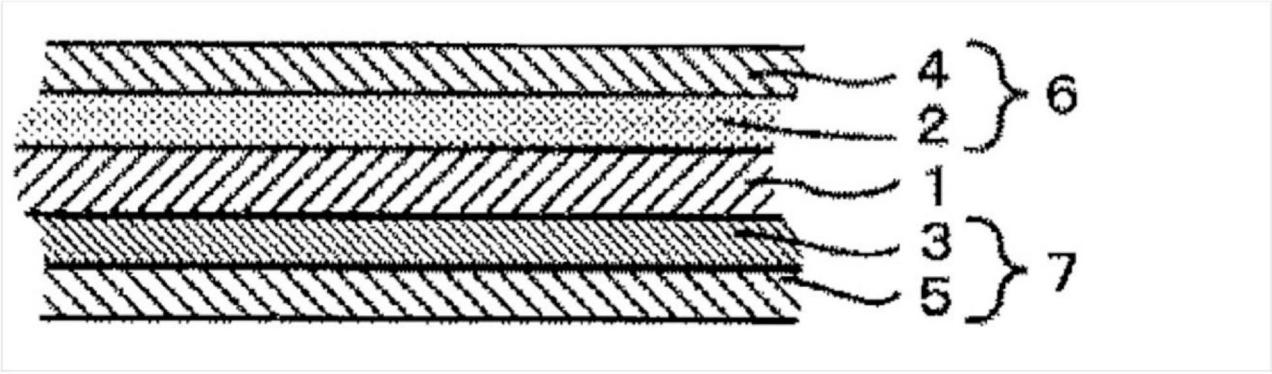


圖1