

(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
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/033600 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070493
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 12 日(12.07.2016)
- (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 2015-167722 2015 年 8 月 27 日(27.08.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小黒 寛樹(OGURO Hiroki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 前田 耕一郎(MAEDA Kouichirou); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 芳洋(FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山 1 丁目 1 4 番 7 号 ヴェルディ乃木坂 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR ALL-SOLID-STATE BATTERIES

(54) 発明の名称: 全固体電池用バインダ組成物

(57) Abstract: This binder composition for all-solid-state batteries is obtained by exchanging a solvent of an aqueous mixture, which contains a particulate fluorine-based polymer and a particulate copolymer containing an alkylene structure unit and a nitrile group-containing monomer unit, with an organic solvent.

(57) 要約: アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる。



WO 2017/033600 A1

明 細 書

発明の名称：全固体電池用バインダ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池用バインダ組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池等の電池は、携帯情報端末や携帯電子機器などの携帯端末に加えて、家庭用小型電力貯蔵装置、電動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車など、様々な用途での需要が増加している。

[0003] 用途が広がるに伴い、電池の更なる安全性の向上が要求されている。安全性を確保するために、液漏れを防止する方法や、可燃性の有機溶媒電解質に代えて、固体電解質を用いる方法が有効である。

[0004] 固体電解質としては、ポリエチレンオキサイドなどを用いる高分子固体電解質が知られている（特許文献1）が、高分子固体電解質は可燃性材料である。また、固体電解質として、無機材料からなる無機固体電解質も提案されている（特許文献2など）。高分子固体電解質に比べ、無機固体電解質は、無機物からなる固体電解質であって不燃性物質であり、通常使用される有機溶媒電解質と比較し安全性が非常に高い。特許文献2に記載されているように、無機固体電解質を用いた高い安全性を備えた全固体電池の開発が進んでいる。

[0005] 全固体電池は、正極及び負極の間に、電解質層として無機固体電解質層を有する。特許文献3及び特許文献4には、固体電解質粒子と溶媒とを含む固体電解質層用スラリー組成物を、正極又は負極の上に塗布し乾燥する方法（塗布法）により固体電解質層を形成した全固体リチウム二次電池が記載されている。塗布法で電極や電解質層を形成する場合には、活物質や電解質を含むスラリー組成物の粘度や流動性が、塗布可能な条件の範囲にあることが必要である。一方、スラリー組成物を塗布したのち溶剤を乾燥してなる電極および電解質層には、電池としての特性を発現させるために活物質や電解質以

外のバインダなどの添加剤が重要である。そのために、特許文献5では、アクリレート系ポリマーをバインダに使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 1 3 4 6 1 7号公報

特許文献2：特開昭5 9－1 5 1 7 7 0号公報

特許文献3：特開2 0 0 9－1 7 6 4 8 4号公報

特許文献4：特開2 0 0 9－2 1 1 9 5 0号公報

特許文献5：国際公開第2 0 1 1／1 0 5 5 7 4号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者の検討によれば、特許文献3や4に記載の全固体リチウム二次電池では、固体電解質層内部や、活物質層内部のイオン伝導性が十分ではないために、電池の容量特性やサイクル特性が不十分な場合があり、また、特許文献5では電池特性の良好な全固体二次電池が提案されているが、より特性の高い電池が求められている。

[0008] 本発明は、電池特性の良い全固体電池を製造することができる全固体電池用バインダ組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、特定の共重合体の水分散液と特定のフッ素系重合体の水分散液とを混合して有機溶媒に溶媒交換することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明によれば、

(1) アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる全固体電池用バインダ組成物、

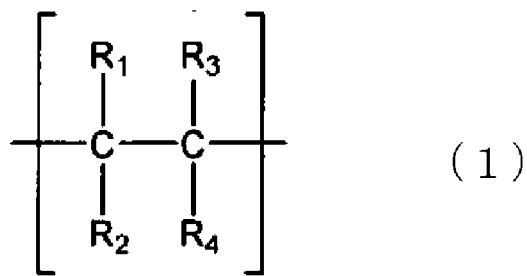
(2) 前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共

重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が、10質量%以上55質量%以下である(1)記載の全固体電池用バインダ組成物、

(3) 前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体のヨウ素価が3mg/100mg以上30mg/100mg以下である(1)又は(2)記載の全固体電池用バインダ組成物、

(4) 前記フッ素系重合体が、一般式(1)

[化1]



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ、 H 、 F 、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 OCF_3 又は Cl であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は少なくとも1つは、 F 、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 又は OCF_3 である。)

で表される構造単位を含む(1)～(3)の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物、

(5) 全固体電池用バインダ組成物を構成する全重合体中の前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が、10質量%以上90質量%以下である(1)～(4)の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物、

(6) 前記有機溶媒が、環状脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類、エステル類から選ばれる少なくとも1種である(1)～(5)の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、電池特性の良い全固体電池を製造することができる全固

体電池用バインダ組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の全固体電池用バインダ組成物について説明する。本発明の全固体電池用バインダ組成物は、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる。

[0013] 本発明の全固体電池用バインダ組成物に用いられる共重合体は、粒子状であってアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む。

[0014] (共重合体)

ここで、共重合体は、繰り返し単位としてアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含有することを必要とし、任意に、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位以外の繰り返し単位（以下、「その他の繰り返し単位」ということがある。）を更に含有する。

[0015] (アルキレン構造単位)

アルキレン構造単位は、一般式： $-C_nH_{2n}-$ 〔但し、 n は2以上の整数〕で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。

[0016] ここで、アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、アルキレン構造単位は直鎖状、すなわち直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。また、アルキレン構造単位の炭素数は4以上である（即ち、上記一般式の n が4以上の整数である）ことが好ましい。

[0017] 共重合体へのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば（1）共役ジエン単量体を含む単量体組成物から共重合体を調製し、当該共重合体に水素添加することで、共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法、（2）1-オレフィン単量体を含む単量体組成物から共重合体を調製する方法が挙げられ、これらの中でも、（1）の方法が共重合体の製造が容易であり好ましい。

[0018] なお、共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなど

の炭素数4以上の共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位（共役ジエン水素化物単位）であることが好ましく、1,3-ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位（1,3-ブタジエン水素化物単位）であることがより好ましい。そして、共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、水層水素化法を用いて行なうことができる。

また、1-オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられる。

これらの共役ジエン単量体や1-オレフィン単量体は、単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0019] そして、共重合体中のアルキレン構造単位の含有割合は、共重合体中の全繰り返し単位（構造単位と単量体単位との合計）を100質量%とした場合に、好ましくは45質量%以上、90質量%以下であり、より好ましくは50質量%以上、80質量%以下、さらに好ましくは60質量%以上、75質量%以下である。

[0020] （ニトリル基含有単量体単位）

ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位である。そして、共重合体は、ニトリル基含有単量体単位を含有しているので、優れた柔軟性および結着力を発揮することができる。従って、本発明の全固体電池用バインダ組成物を用いて製造した全固体電池は、出力特性および充放電サイクル特性に優れる。

[0021] ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブロモアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられ

る。これらの中でも、共重合体の結着力を高める観点からは、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。これらは、単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0022] そして、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、共重合体中の全繰返し単位を100質量%とした場合に好ましくは10質量%以上、55質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上、50質量%以下、さらに好ましくは25質量%以上、40質量%以下である。共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内にあることにより、固体電解質に適度な親和性を有する複合体となり、得られる電池の出力特性や充放電サイクル特性に優れる。また、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記範囲であると、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が高すぎるために、フッ素系重合体との複合化が不十分となる、という現象を抑えることができる。また、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が低すぎるために、固体電解質との親和性が不十分となる、という現象を抑えることができる。

[0023] (その他の繰返し単位)

上述したアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位以外のその他の繰返し単位としては、特に限定されることなく、上述した単量体と共重合可能な既知の単量体に由来する繰返し単位、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位や親水性基含有単量体単位などが挙げられる。また、その他の繰返し単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体由来の芳香族ビニル単量体単位なども挙げられる。

なお、これらの単量体は一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。また、本発明において「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

[0024] ここで、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ)ア

クリル酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、イソペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。

[0025] また、親水性基含有単量体単位を形成し得る親水性基含有単量体としては、親水性基を有する重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、親水性基含有単量体としては、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、水酸基を有する単量体が挙げられる。

[0026] カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

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

[0027] ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマ

レイン酸や、マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの多価カルボン酸エステルが挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボン酸基を有する単量体としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

[0028] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アリル」とは、アリルおよび/またはメタリルを意味する。

[0029] リン酸基を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルを意味する。

[0030] 水酸基を有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒ

ドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_p-\text{H}$ （式中、 p は2～9の整数、 q は2～4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す）で表されるポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'-（メタ）アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-（メタ）アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ（メタ）アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；（メタ）アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ（メタ）アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル類；グリセリンモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、（ポリ）アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノ（メタ）アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ（メタ）アリルエーテルおよびそのハロゲン置換体；（メタ）アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの（メタ）アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

[0031] そして、共重合体中のその他の繰り返し単位の含有割合は、好ましくは25質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、共重合体はその他の繰り返し単位を含有しないことが特に好まし

い。即ち、共重合体は、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位のみで構成されていることが好ましい。

[0032] また、共重合体のヨウ素価は、好ましくは $3 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以上、 $30 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以下であり、より好ましくは $5 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以上、 $20 \text{ mg} / 100 \text{ mg}$ 以下である。共重合体のヨウ素価が上記範囲内であれば、高電位に対して共重合体が化学構造的に安定であり、長期サイクルにおいても電極構造を維持することができるので、充放電サイクル特性に優れる電池を提供し得る。また、共重合体のヨウ素価が上記範囲であると、ヨウ素価が高すぎるために酸化電位での安定性が不十分となる、という現象を抑えることができる。なお、ヨウ素価は、JIS K 6235 ; 2006 に準拠して求めることができる。

[0033] (共重合体の調製方法)

なお、上述した共重合体の調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、任意に連鎖移動剤の存在下において重合して共重合体を得た後、得られた共重合体を水素化（水素添加）することで調製することができる。

[0034] ここで、共重合体の調製に用いる単量体組成物中の各単量体の含有割合は、共重合体中の各繰返し単位の含有割合に準じて定めることができる。

そして、重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

[0035] これらの中でも、共重合体がそのまま水系の溶媒に分散した状態で得られることなどから、乳化重合法が好ましい。ここで、水系の溶媒とは水を含む溶媒であり、可燃性がなく、上記共重合体の分散液が容易に得られる観点から、水が好ましい。

[0036] なお、本発明の効果を損なわず、さらに上記共重合体の分散状態が確保可能な範囲において、主溶媒として水を使用し、水以外の水系の溶媒を混合し

て用いても良い。水以外の水系の溶媒としては、ケトン類、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、エーテル類が挙げられる。

[0037] なお、乳化重合は、常法に従い行うことができる。また、乳化重合するに際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤又は連鎖移動剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。

[0038] 乳化剤としては、所望のポリマーが得られる限り任意のものをを用いることができ、たとえば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらのなかでも、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤が好ましく使用できる。

[0039] 乳化剤の量は、所望のポリマーが得られる限り任意であり、モノマー組成物100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0040] また、重合反応に際して用いる重合開始剤としては、所望のポリマーが得られる限り任意のものをを用いることができ、例えば、過硫酸ナトリウム（NaPS）、過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム（KPS）等が挙げられる。

[0041] また、重合させる際に、その重合系には、分子量調整剤又は連鎖移動剤が含まれていてもよい。分子量調整剤又は連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ステアリルメルカプタン等のアルキルメルカプタン；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物；ターピノレン；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェ

ノール等のフェノール系化合物；アリルアルコール等のアリル化合物；ジクロロメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物；チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジフェニルエチレン、 α -メチルスチレンダイマー；などが挙げられる。中でも、副反応抑制という観点から、アルキルメルカプタンが好ましく、*t*-ドデシルメルカプタンがより好ましい。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0042] 連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤の使用量は、単量体組成物中の単量体の合計100質量部当たり、0.1質量部以上とすることが好ましく、0.15質量部以上とすることがより好ましく、0.6質量部以下とすることが好ましく、0.5質量部以下とすることがより好ましい。

[0043] なお、重合に際しては、シード粒子を採用してシード重合を行ってもよい。また、重合条件も、重合方法および重合開始剤の種類などにより任意に選択することができる。

[0044] 更に、重合体の水素化方法は、特に制限はないが、例えば、国際公開第2013/080989号および特開2013-8485号公報に記載の水層水素化法が好ましく、水層直接水素化法がより好ましい。

[0045] 水層直接水素化法においては、水層の不飽和重合体の濃度（分散液状態での濃度）は、凝集を防止するために40質量%以下とすることが好ましい。

また、用いる水素化触媒としては、水で分解しにくい化合物であれば特に限定されない。水素化触媒の具体例として、パラジウム触媒では、ギ酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、オレイン酸、フタル酸などのカルボン酸のパラジウム塩；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのパラジウム塩素化物；ヨウ化パラジウムなどのヨウ素化物；硫酸パラジウム・二水和物などが挙げられる。これらの中でもカルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウムおよびヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムが特に好ましい。水

素化触媒の使用量は、適宜定めればよいが、水素化する不飽和重合体の量に対して、水素化触媒の金属量換算で、好ましくは5～6000ppm、より好ましくは10～4000ppmである。

[0046] 水層直接水素化法における反応温度は、好ましくは0～300℃、より好ましくは20～150℃、特に好ましくは30～100℃である。反応温度が上記範囲であると、反応温度が低すぎるために反応速度が低下する、という現象を抑えることができ、また、反応温度が高すぎるためにニトリル基の水素添加反応などの副反応が起こる、という現象を抑えることができる。水素圧力は、好ましくは0.1～30MPa、より好ましくは0.5～20MPaである。反応時間は反応温度、水素圧、目標の水素化率などを勘案して選定される。

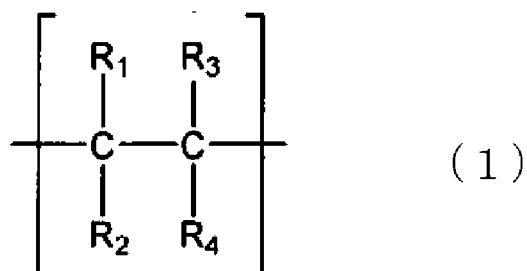
[0047] 水層直接水素化法においては、反応終了後、分散液中の水素化触媒を除去する。その方法として、例えば、活性炭、イオン交換樹脂等の吸着剤を添加して攪拌下で水素化触媒を吸着させ、次いで分散液をろ過又は遠心分離する方法を採ることができる。

[0048] 本発明において用いられるアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体は、粒子状であって、水系の溶媒に分散した状態（水分散液）で用いられる。

[0049] (フッ素系重合体)

本発明に用いられるフッ素系重合体は、下記一般式(1)で表される構造単位を含む。

[化2]



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ、H、F、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、C

$\text{F}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 OCF_3 又は Cl であり、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ は少なくとも1つは、 F 、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 又は OCF_3 である。）

[0050] これらの中でも、フッ化ビニリデン重合体、ヘキサフルオロプロピレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等が好ましく、フッ化ビニリデン重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体がより好ましい。

[0051] （フッ素系重合体の調製方法）

上述したフッ素系重合体の調製方法は、特に限定はないが乳化重合法が好ましい。乳化重合法は、モノマー、乳化剤、水系の溶媒、重合開始剤および任意で用いられる連鎖移動剤を使用して、フッ素系重合体を得る方法である。ここで、水系の溶媒とは水を含む溶媒であり、可燃性がなく、上記重合体の分散液が容易に得られる観点から、水が好ましい。

[0052] なお、本発明の効果を損なわず、さらに上記重合体の分散状態が確保可能な範囲において、主溶媒として水を使用し、水以外の水系の溶媒を混合して用いても良い。水以外の水系の溶媒としては、ケトン類、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、エーテル類が挙げられる。

[0053] 乳化剤は、ミセルを形成するとともに、生成するフッ素系重合体を安定に分散することができるものであればよく、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等のいずれを用いても良く、複数種類を併用しても良い。

[0054] また、乳化重合において用いられる界面活性剤は、過フッ素化、部分フッ素化、および非フッ素化界面活性剤など、フッ化ビニリデン重合体の重合に従来から使用されるものが好適である。それらのうち、パーフルオロアルキルスルホン酸およびその塩、パーフルオロアルキルカルボン酸およびその塩、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するフッ素系界面活性剤を使用することが好ましく、パーフルオロアルキルカルボン酸および

その塩を用いることがより好ましい。

[0055] また、乳化重合において用いられる界面活性剤のうち、非フッ素化界面活性剤としては、例えば、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸塩、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、およびそれらの塩、ポリエチレングリコールおよび／またはポリプロピレングリコールおよびそれらのブロックコポリマー、アルキルホスホネートおよびシロキサン系界面活性剤などが挙げられるがそれらに限定されない。

[0056] なお、フッ素系重合体の調製に連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤の使用量は、単量体組成物中の単量体の合計100質量部当たり、0.1質量部以上とすることが好ましく、0.15質量部以上とすることがより好ましく、0.6質量部以下とすることが好ましく、0.5質量部以下とすることがより好ましい。

[0057] また、乳化重合に際しては、反応系に無機塩を添加し、無機塩の存在下で共重合を行ってもよく、特に、界面活性剤と無機塩とを併用すると、重合時における凝集物の生成を効果的に抑制することができ、粒径分布を狭くすることが可能となる。無機塩としては、特に限定されないが、具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩；塩化カルシウム、硫酸バリウムなどのアルカリ土類金属塩；硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどが挙げられる。これらのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、リン酸水素ナトリウムがより好ましい。無機塩の使用量は、単量体混合物100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.05～0.5質量部である。無機塩の使用量が上記範囲であると、無機塩の使用量が少なすぎるために、その添加効果が発現し難くなる、という現象を抑えることができ、また、無機塩の使用量が多すぎるために、重合時に凝集物が生じやすくなる、という現象を抑えることができ

る。また、無機塩の添加方法としては、特に限定されず、反応系に一括で、分割して、または連続的に添加することができる。

[0058] 乳化重合に用いられる重合開始剤としては、水溶性過酸化物または水溶性アゾ系化合物等が用いられるほか、アスコルビン酸－過酸化水素などのレッドックス開始剤系が用いられる。

[0059] 本発明において用いられるフッ素系重合体は、粒子状であって、水系の溶媒に分散した状態（水分散液）で用いられる。

[0060] （水系混合物）

本発明の全固体電池用バインダ組成物を得る際に用いる水系混合物は、上記にて得られたアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体の水分散液と、粒子状のフッ素系重合体の水分散液とを混合することにより得られる。即ち、水系混合物の溶媒は、水などの水系の溶媒である。

[0061] （全固体電池用バインダ組成物）

本発明の全固体電池用バインダ組成物は、水系混合物の溶媒である水系の溶媒を有機溶媒に溶媒交換することにより得られる。ここで、溶媒交換は、公知の方法により行うことができる。例えば、ロータリーエバポレーターに水系混合物及び有機溶媒を入れ、減圧して所定の温度にて溶媒交換及び脱水操作を行うことができる。

[0062] この全固体電池用バインダ組成物に含まれるアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体は、有機溶媒に溶解した状態であり、フッ素系重合体は有機溶媒に溶解せず粒子状である。具体的には、フッ素系重合体は、個々の粒子が複数個凝集して二次粒子を形成しており、この二次粒子には、有機溶媒に溶解した状態のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体を取り込まれ、フッ素系重合体とアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体との複合体（重合体複合化物）が形成されている。

[0063] 即ち、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状

の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる全固体電池用バインダ組成物は、粒子状のフッ素系重合体と、前記粒子状のフッ素系重合体に結合した、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体と、を含んでなる。

[0064] 本発明の全固体電池用バインダ組成物は、強度に優れ、固体電解質との親和性が高い。また、本発明の全固体電池用バインダ組成物を用いると、固体電解質粒子や活物質などを点結着することができる。そのため、内部抵抗を小さくすることができ、得られる全固体電池は出力特性に優れる。さらに、本発明の全固体電池用バインダ組成物は拘束力が高いため、固体電解質層の劣化を抑制することができる。そのため、得られる全固体電池は充放電サイクル特性に優れる。

[0065] 本発明の全固体電池用バインダ組成物を構成する全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合は、好ましくは10質量%以上、90質量%以下であり、より好ましくは15質量%以上、75質量%以下、さらに好ましくは20質量%以上、60質量%以下である。全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が上記範囲内であれば、高電位に対して共重合体が化学構造的に安定であり、長期サイクルにおいても電極構造を維持することができるので、充放電サイクル特性に優れる電池を提供し得る。また、全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が上記範囲であると、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が高すぎるために、重合体複合化物の強度が不十分となる、という現象を抑えることができる。また、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が低すぎるために、重合体複合化物の結着力が不十分となる、という現象を抑えることができる。

[0066] (有機溶媒)

溶媒交換に用いることのできる有機溶媒としては、シクロペンタン、シク

ロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が好ましく、トルエン、キシレンがより好ましい。なお、これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して用いることができる。

[0067] (全固体電池)

本発明の全固体電池用バインダ組成物を、少なくとも正極活物質層、負極活物質層、又は固体電解質層の少なくとも一層、好ましくは全ての層においてバインダとして用いることにより、正極活物質層を有する正極、負極活物質層を有する負極、これらの正負極活物質層間に固体電解質層とを有する全固体電池が得られる。正極は集電体上に正極活物質層を有し、負極は集電体上に負極活物質層を有する。以下において、固体電解質層、正極活物質層、及び負極活物質層について説明する。

[0068] (固体電解質層)

固体電解質層は、固体電解質粒子及びバインダを含む固体電解質層用スラリー組成物を、後述する正極活物質層または負極活物質層の上に塗布し、乾燥することにより形成される。固体電解質層用スラリー組成物は、固体電解質粒子、バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

[0069] (固体電解質粒子)

固体電解質は粉碎工程を経たものを用いるため粒子状であるが、完全な球形ではなく不定形である。一般に微粒子の大きさは、レーザー光を粒子に照射し散乱光を測定する方法などにより測定されるが、この場合の粒子径は1個の粒子としては形状を球形と仮定した値である。複数の粒子をまとめて測定した場合、相当する粒子径の粒子の存在割合を粒度分布としてあらわすことができる。固体電解質層を形成する固体電解質粒子は、この方法で測定した値で、平均粒子径として示されることが多い。

[0070] 固体電解質粒子の平均粒子径は、分散性及び塗工性の良好な固体電解質層

用スラリー組成物を得ることができる観点から、好ましくは0.3～1.3 μm である。なお、固体電解質粒子の平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる個数平均粒子径である。

[0071] 固体電解質粒子は、リチウムイオンの伝導性を有していれば特に限定されないが、結晶性の無機リチウムイオン伝導体、又は非晶性の無機リチウムイオン伝導体を含むことが好ましい。

[0072] 結晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、 Li_3N 、 LiSiCON ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)、ペロブスカイト型 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 LiPON ($\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$)、 Thio-LiSiCON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)などが挙げられる。

[0073] 非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、S（硫黄原子）を含有し、かつ、イオン伝導性を有するもの（硫化物固体電解質材料）であれば特に限定されるものではない。ここで、本発明の全固体電池用バイндаが用いられる全固体電池が、全固体リチウム二次電池である場合、用いられる硫化物固体電解質材料として、 Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。このような原料組成物を用いて硫化物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および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。メカニカルミリング法によれば、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。

[0074] 上記第13族～第15族の元素としては、例えばAl、Si、Ge、P、As、Sb等を挙げることができる。また、第13族～第15族の元素の硫化物としては、具体的には、 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 等を挙げることができる。中でも、第14族または第15族の硫化物を用いることが好ましい。特に、 Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 材料または

$\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることがより好ましい。これらは、 Li イオン伝導性が優れているからである。

[0075] また、硫化物固体電解質材料は、架橋硫黄を有することが好ましい。架橋硫黄を有することで、イオン伝導性が高くなるからである。さらに、硫化物固体電解質材料が架橋硫黄を有する場合、通常、正極活物質との反応性が高く、高抵抗層が生じやすい。しかし、本発明においては、フッ素系重合体とアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の複合体を含むバインダ組成物を用いるため、高抵抗層の発生を抑制できるという本発明の効果を十分に発揮することができる。なお、「架橋硫黄を有する」ことは、例えば、ラマン分光スペクトルによる測定結果、原料組成比、NMRによる測定結果等を考慮することでも判断することができる。

[0076] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料または $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料における Li_2S のモル分率は、より確実に架橋硫黄を有する硫化物固体電解質材料を得ることができる観点から、例えば50～74%の範囲内、中でも60～74%の範囲内であることが好ましい。

[0077] また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、その硫化物ガラスを熱処理して得られる結晶化硫化物ガラスであっても良い。硫化物ガラスは、例えば、上述した非晶質化法により得ることができる。結晶化硫化物ガラスは、例えば、硫化物ガラスを熱処理することにより得ることができる。

[0078] 特に、硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ で表される結晶化硫化物ガラスであることが好ましい。 Li イオン伝導度が特に優れているからである。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を合成する方法としては、例えば、 Li_2S および P_2S_5 を、モル比70：30で混合し、ボールミルで非晶質化することで、硫化物ガラスを合成し、得られた硫化物ガラスを150℃～360℃で熱処理することにより、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を合成することができる。

[0079] (バインダ)

バインダとしては、上記した全固体電池用バインダ組成物以外に、その他

の重合体を含有していてもよい。その他の重合体をバインダとして用いる場合、その他の重合体は、固体電解質層用スラリー組成物の調製時に、上記した全固体電池用バインダ組成物と混合してもよい。

[0080] ここで、上記した全固体電池用バインダ組成物と共にバインダとして機能し得るその他の重合体としては、特に限定されることなく、ブチルアクリレートやエチルアクリレートなどのアクリレート系重合体などが挙げられる。

[0081] (有機溶媒)

有機溶媒としては、上記した全固体電池用バインダ組成物において例示したものをを用いることができる。

[0082] 固体電解質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、分散剤、レベリング剤及び消泡剤の機能を有する成分を含んでいてもよい。これらの成分は、電池反応に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。

[0083] (分散剤)

分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は、用いる固体電解質粒子に応じて選択される。固体電解質層用スラリー組成物中の分散剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質粒子100質量部に対して10質量部以下である。

[0084] (レベリング剤)

レベリング剤としてはアルキル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤を混合することにより、固体電解質層用スラリー組成物を後述する正極活物質層又は負極活物質層の表面に塗工する際に発生するはじきを防止でき、正負極の平滑性を向上させることができる。固体電解質層用スラリー組成物中のレベリング剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質粒子100質量部に対して10質量部以下である。

[0085] (消泡剤)

消泡剤としてはミネラルオイル系消泡剤、シリコン系消泡剤、ポリマー系消泡剤が例示される。消泡剤は、用いる固体電解質粒子に応じて選択される。固体電解質層用スラリー組成物中の消泡剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には、固体電解質粒子100質量部に対して10質量部以下である。

[0086] (正極活物質層)

正極活物質層は、正極活物質、固体電解質粒子及び正極用バインダを含む正極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。正極活物質層用スラリー組成物は、正極活物質、固体電解質粒子、正極用バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

[0087] (正極活物質)

正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な化合物である。正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

[0088] 無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0089] 有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。

[0090] 本発明で用いる正極活物質の平均粒子径は、負荷特性、充放電サイクル特性などの電池特性の向上の観点、また、充放電容量が大きい全固体二次電池を得ることができ、かつ正極活物質層用スラリー組成物の取扱い、および正極を製造する際の取扱いが容易である観点から、通常 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0091] (固体電解質粒子)

固体電解質粒子は、固体電解質層において例示したものと同一ものを用いることができる。

[0092] 正極活物質と固体電解質粒子との重量比率は、好ましくは正極活物質：固体電解質粒子＝ $90 : 10 \sim 50 : 50$ 、より好ましくは正極活物質：固体電解質粒子＝ $60 : 40 \sim 80 : 20$ である。正極活物質の重量比率がこの範囲であると、正極活物質の重量比率が少なすぎるために、電池内の正極活物質量が低減する結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。また、固体電解質粒子の重量比率がこの範囲であると、固体電解質粒子の重量比率が少なすぎるために、導電性が十分に得られず正極活物質を有効に利用することができない結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。

[0093] (正極用バインダ)

正極用バインダとしては、固体電解質層において例示したものと同一ものを用いることができる。

[0094] 正極活物質層用スラリー組成物中の正極用バインダの含有量は、電池反応を阻害せずに、電極から正極活物質が脱落するのを防ぐことができる観点から、固形分相当で正極活物質 100 質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量部、より好ましくは $0.2 \sim 4$ 質量部である。

[0095] 正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分は、上記の固体電解質層で例示するものと同様のものを用いることができる。正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量は、固体電

解質の分散性を保持しながら、良好な塗料特性を得ることができる観点から、正極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 20～80 質量部、より好ましくは 30～70 質量部である。

[0096] 正極活物質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、導電剤、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含んでいてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0097] (導電剤)

導電剤は、導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。

[0098] (補強材)

補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。

[0099] (負極活物質層)

負極活物質層は負極活物質を含む。

[0100] (負極活物質)

負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素の同素体が挙げられる。前記炭素の同素体からなる負極活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することも出来る。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。金属材料の場合は金属箔または金属板をそのまま電極として用いることができるが、粒子状でも良い。

[0101] この場合、負極活物質層は、負極活物質、固体電解質粒子及び負極用バインダを含む負極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。負極活物質層用スラリー組成物は、負極

活物質、固体電解質粒子、負極用バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。なお、負極活物質層用スラリー組成物中の固体電解質粒子、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分は、上記の正極活物質層で例示するものと同様のものを用いることができる。

[0102] 負極活物質が粒子状の場合、負極活物質の平均粒子径は、初期効率、負荷特性、充放電サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常1～50 μm 、好ましくは15～30 μm である。

[0103] 負極活物質と固体電解質粒子との重量比率は、好ましくは負極活物質：固体電解質粒子＝90：10～50：50、より好ましくは負極活物質：固体電解質粒子＝60：40～80：20である。負極活物質の重量比率がこの範囲であると、負極活物質の重量比率が少なすぎるために、電池内の負極活物質量が低減する結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。また、固体電解質粒子の重量比率がこの範囲であると、固体電解質粒子の重量比率が少なすぎるために、導電性が十分に得られず負極活物質を有効に利用することができない結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。

[0104] (負極用バインダ)

負極活物質が粒子状の場合、負極用バインダとしては、固体電解質層において例示したものと同一のものを用いることができる。

[0105] 負極活物質が粒子状の場合、負極活物質層用スラリー組成物中の負極用バインダの含有量は、電池反応を阻害せずに、電極から電極活物質が脱落するのを防ぐ観点から、負極活物質100質量部に対して、固形分相当で好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.2～4質量部である。

[0106] (集電体)

正極活物質層及び負極活物質層の形成に用いる集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有する観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス

鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。集電体は、上述した正・負極活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、集電体と正・負極活物質層との接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0107] (固体電解質層用スラリー組成物の製造)

固体電解質層用スラリー組成物は、上述した固体電解質粒子、バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合して得られる。

[0108] (正極活物質層用スラリー組成物の製造)

正極活物質層用スラリー組成物は、上述した正極活物質、固体電解質粒子、正極用バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合して得られる。

[0109] (負極活物質層用スラリー組成物の製造)

負極活物質層用スラリー組成物は、上述した負極活物質、固体電解質粒子、負極用バインダ、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合して得られる。

[0110] 上記のスラリー組成物の混合法は特に限定はされないが、例えば、攪拌式、振とう式、および回転式などの混合装置を使用した方法が挙げられる。また、ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、サンドミル、ロールミル、および遊星式混練機などの分散混練装置を使用した方法が挙げられ、固体電解質粒子の凝集を抑制できるという観点からプラネタリーミキサー、ボールミル又はビーズミルを使用した方法が好ましい。

[0111] (全固体電池の製造)

全固体電池における正極は、上記の正極活物質層用スラリー組成物を集電体上に塗布、乾燥して正極活物質層を形成して製造される。全固体電池における負極は、金属箔を用いる場合はそのまま用いることができる。負極活物質が粒子状である場合は、上記の負極活物質層用スラリー組成物を、正極の集電体とは別の集電体上に塗布、乾燥して負極活物質層を形成して製造される。次いで、形成した正極活物質層または負極活物質層の上に、固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥して固体電解質層を形成する。そして、固体電解質層を形成しなかった電極と、上記の固体電解質層を形成した電極とを貼り合わせることで、全固体電池素子を製造する。

[0112] 正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法は特に限定されず、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常5～300 μm 、好ましくは10～250 μm になる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く有機溶媒が揮発するように調整する。更に、乾燥後の電極をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやカレンダープレスなどの方法が挙げられるが、限定されるものではない。

[0113] 乾燥温度は、有機溶媒が十分に揮発する温度で行う。具体的には、正・負極用バインダの熱分解なく良好な活物質層を形成することが可能となる観点から、50～250℃が好ましく、さらには80～200℃が好ましい。乾燥時間については、特に限定されることはないが、通常10～60分の範囲で行われる。

[0114] 固体電解質層用スラリー組成物を、正極活物質層又は負極活物質層へ塗布

する方法は特に限定されず、上述した正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法と同様の方法により行われるが、薄膜の固体電解質層を形成できるという観点からグラビア法が好ましい。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される固体電解質層の厚さが通常 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ になる程度の量である。乾燥方法、乾燥条件及び乾燥温度も、上述の正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物と同様である。

[0115] 更に、上記の固体電解質層を形成した電極と固体電解質層を形成しなかった電極とを貼り合わせた積層体を、加圧してもよい。加圧方法としては特に限定されず、例えば、平板プレス、ロールプレス、CIP (Cold Isostatic Press) などが挙げられる。加圧プレスする圧力としては、電極と固体電解質層との各界面における抵抗、更には各層内の粒子間の接触抵抗が低くなり良好な電池特性を示す観点から、好ましくは $5 \sim 700 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $7 \sim 500 \text{ MPa}$ である。

[0116] 正極活物質層または負極活物質層のどちらに固体電解質層用スラリー組成物を塗布するかは特に限定されないが、使用する電極活物質の粒子径が大きい方の活物質層に固体電解質層用スラリー組成物を塗布することが好ましい。電極活物質の粒子径が大きいと、活物質層表面に凹凸が形成されるため、スラリー組成物を塗布することで、活物質層表面の凹凸を緩和することができる。そのため、固体電解質層を形成した電極と固体電解質層を形成しなかった電極とを貼り合わせて積層する際に、固体電解質層と電極との接触面積が大きくなり、界面抵抗を抑制することができる。

[0117] 得られた全固体電池素子を、電池形状に応じてそのままの状態又は巻く、折るなどして電池容器に入れ、封口して全固体電池が得られる。また、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを電池容器に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

実施例

[0118] 以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。各特性は、以下の方法により評価する。なお、本実施例における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ、「質量部」および「質量%」である。

[0119] <ヨウ素価の測定>

ヨウ素価は、J I S K 6 2 3 5 (2 0 0 6) に従って求めた。

[0120] <電池特性：出力特性>

5セルの全固体二次電池を0.1Cの定電流法によって4.3Vまで充電しその後0.1Cにて3.0Vまで放電し、0.1C放電容量aを求めた。その後0.1Cにて4.3Vまで充電しその後5Cにて3.0Vまで放電し、5C放電容量bを求めた。5セルの平均値を測定値とし、5C放電容量bと0.1C放電容量aの電気容量の比(b/a (%))で表される容量保持率を求め、以下の基準で評価した。この値が大きいほど出力特性に優れることを示す。

A：容量保持率が90%以上

B：容量保持率が80%以上90%未満

C：容量保持率が70%以上80%未満

D：容量保持率が70%未満

[0121] <電池特性：充放電サイクル特性>

得られた全固体二次電池を用いて、それぞれ25℃で0.5Cの定電流定電圧充電法という方式で、4.2Vになるまで定電流で充電、その後定電圧で充電し、また0.5Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。充放電サイクルは50サイクルまで行い、初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比を容量維持率として求めた。この値が大きいほど充放電サイクル特性に優れることを示す。

A：容量維持率が85%以上

B：容量維持率が70%以上85%未満

C：容量維持率が50%以上70%未満

D：容量維持率が50%未満

[0122] (実施例1)

＜アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の調製＞

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水240部、乳化剤としてのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル35部、連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.25部をこの順で入れ、内部を窒素置換した後、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン65部を圧入し、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.25部を添加して、反応温度40℃で重合反応させた。そして、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンとの共重合体を得た。なお、重合転化率は85%であった。

[0123] 得られた共重合体に対してイオン交換水を添加し、全固形分濃度を12質量%に調整した溶液を得た。得られた溶液400mL（全固形分48g）を、容積1Lの攪拌機付きオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流して溶液中の溶存酸素を除去した後、水素化反応用触媒としての酢酸パラジウム75mgを、パラジウム（Pd）に対して4倍モルの硝酸を添加したイオン交換水180mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃で加温し、6時間水素化反応（第一段階の水素化反応）を行った。

[0124] 次に、オートクレーブを大気圧にまで戻し、更に、水素化反応用触媒としての酢酸パラジウム25mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加したイオン交換水60mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素化反応（第二段階の水素化反応）を行った。

[0125] その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレーターを用いて固形分濃度が40%となるまで濃縮して、アルキレン構造単位お

よびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の水分散液を得た。なお、この共重合体のヨウ素価は、 $7\text{ mg} / 100\text{ mg}$ であった。

[0126] <フッ素系重合体の調製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水330部、リン酸水素ナトリウム0.2部をこの順で入れ、内部を窒素置換した後、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩1部、酢酸エチル0.25質量部、フッ化ビニリデン36.7部を入れ、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.06部を添加して、 80°C で重合反応させた。この時の初期圧は 3.2 MPa であった。圧力が 2.5 MPa まで低下した時点から圧力が維持されるようにフッ化ビニリデン63.3部を連続的に入れた。圧力が 1.5 MPa まで下がったところで重合反応を終了とし、フッ化ビニリデン重合体(PVDF)を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の水分散液の固形分濃度は 18.5% であった。

[0127] <バインダ組成物の調製>

得られたアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の水分散液21.9部と、得られたフッ素系重合体としてのPVDFの水分散液87.9部の混合液に、キシレン500部を添加し、ロータリーエバポレーターでウオーターバスの温度を 80°C で減圧し、溶媒交換及び脱水操作を行った。

[0128] 脱水操作により、水分濃度 42 ppm 、固形分濃度 $8.0\text{ wt}\%$ のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体並びにフッ素系重合体を含む複合体のキシレン分散液を得た。全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の割合は 35% であった。

[0129] <正極活物質層用スラリー組成物の製造>

正極活物質としてコバルト酸リチウム（平均粒子径： $11.5\text{ }\mu\text{m}$ ）100部と、固体電解質粒子として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S} / \text{P}_2\text{S}_5 = 70\text{ mol}\% / 30\text{ mol}\%$ 、個数平均粒子径： $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ）1

50部と、導電剤としてアセチレンブラック13部と、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体並びにフッ素系重合体を含む複合体のキシレン分散液を固形分相当で3部、ブチルアクリレートとエチルアクリレートを60/40で共重合した $M_w = 150000$ のポリマー1部とを加え、さらに有機溶媒としてキシレンで固形分濃度78%に調整した後にプラネタリーミキサーで60分間混合した。さらにキシレンで固形分濃度74%に調整した後に10分間混合して正極活物質層用スラリー組成物を調製した。

[0130] <負極活物質層用スラリー組成物の製造>

負極活物質としてグラファイト（平均粒子径： $20\mu\text{m}$ ）100部と、固体電解質粒子として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70\text{mol}\% / 30\text{mol}\%$ 、個数平均粒子径： $0.4\mu\text{m}$ ）50部と、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体並びにフッ素系重合体を含む複合体のキシレン分散液を固形分相当で3部、ブチルアクリレートとエチルアクリレートを60/40で共重合した $M_w = 150000$ のポリマー1部を混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度60%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して負極活物質層用スラリー組成物を調製した。

[0131] <固体電解質層用スラリー組成物の製造>

固体電解質粒子として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 70\text{mol}\% / 30\text{mol}\%$ 、個数平均粒子径： $1.2\mu\text{m}$ 、累積90%の粒子径： $2.1\mu\text{m}$ ）100部と、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体並びにフッ素系重合体を含む複合体のキシレン分散液を固形分相当で3部と、ブチルアクリレートとエチルアクリレートを60/40で共重合した $M_w = 150000$ のポリマー1部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度30%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して固体電解質層用スラリー組成物を調製した。

[0132] <全固体二次電池の製造>

集電体表面に上記正極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、20分）させて厚さが50μmの正極活物質層を形成して正極を製造した。また、別の集電体表面に上記負極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、20分）させて厚さが30μmの負極活物質層を形成して負極を製造した。

[0133] 次に、上記正極活物質層の表面に、上記固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110℃、10分）させて厚さが18μmの固体電解質層を形成した。

[0134] 正極活物質層の表面に積層された固体電解質層と、上記負極の負極活物質層とを貼り合わせ、プレスして全固体二次電池を得た。プレス後の全固体二次電池の固体電解質層の厚さは11μmであった。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0135] （実施例2）

アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の調製において、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルを25部、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエンを75部用いたこと以外は、実施例1と同様に共重合体の調製を行った。この共重合体のヨウ素価は、8mg/100mgであった。さらに、バインダ組成物の調製において、全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の割合を25%としたこと以外は、実施例1と同様にバインダ組成物の調製を行った。上記以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池の製造を行った。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0136] （実施例3）

アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の調製において、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルを40部、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエンを60部用いたこと以外は、実

施例 1 と同様に共重合体の調製を行った。この共重合体のヨウ素価は、7 mg / 100 mg であった。さらに、バインダ組成物の調製において、全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の割合を 45 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にバインダ組成物の調製を行った。上記以外は、実施例 1 と同様にして、全固体二次電池の製造を行った。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0137] (比較例 1)

バインダ組成物の調製において、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の水分散液に代えて、水素化 SBR (H-SBR) の水分散液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にバインダ組成物の調製を行った。なお、H-SBR のヨウ素価は、6 mg / 100 mg であった。得られたバインダ組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、全固体二次電池の製造を行った。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0138] (比較例 2)

バインダ組成物の調製において、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の水分散液を用いず、フッ素系重合体の水分散液のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にバインダ組成物の調製を行った。得られたバインダ組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、全固体二次電池の製造を行った。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0139] (比較例 3)

バインダ組成物の調製において、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の水分散液に代えて、水素化ニトリルブタジエン共重合体 (ヨウ素価 : 7 mg / 100 mg) のキシレン溶液を固形分で 8.76 部用いたこと以外は、実施例 1 と同様にバインダ組成物の調製を行った。得られたバインダ組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、

全固体二次電池の製造を行った。この電池を用いて出力特性及び充放電サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0140] [表1]

アルキレン構造単位および ニトリル基含有単量体単位 を含む粒子状の共重合体	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ニトリル基含有単量体単位の割合	35%	25%	40%	0% (H-SBR)	—	35% (キシレン溶液)
ヨウ素価	7mg/100mg	8mg/100mg	7mg/100mg	6m/100mg	—	7mg/100mg
粒子状のフッ素系重合体	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
全重合体中のアルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の割合	35%	25%	45%	35% (H-SBRの割合)	0%	35%
有機溶媒	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン
溶媒交換 (溶媒交換前のポリマーの状態 (アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体又はH-SBR/PVDF))	粒子状ポリマー ／粒子状ポリマー	粒子状ポリマー ／粒子状ポリマー	粒子状ポリマー ／粒子状ポリマー	粒子状ポリマー ／粒子状ポリマー	— ／粒子状ポリマー	ポリマー溶液 ／粒子状ポリマー
評価	A	B	B	C	C	D
出力特性	A	B	B	C	C	D
充放電サイクル特性	A	B	B	C	C	D

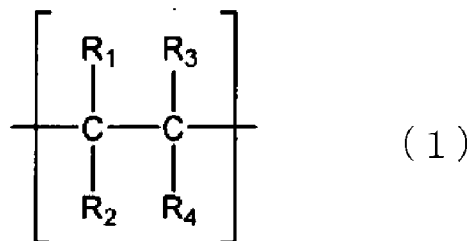
[0141] 表1に示すように、アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる全固体電池用バインダ組成物を用

いて製造した全固体二次電池は、出力特性及び充放電サイクル特性のいずれもが良好であった。

請求の範囲

- [請求項1] アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む粒子状の共重合体と、粒子状のフッ素系重合体と、を含む水系混合物の溶媒が、有機溶媒に溶媒交換されてなる全固体電池用バインダ組成物。
- [請求項2] 前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が、10質量%以上55質量%以下である請求項1記載の全固体電池用バインダ組成物。
- [請求項3] 前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体のヨウ素価が3mg/100mg以上30mg/100mg以下である請求項1又は2記載の全固体電池用バインダ組成物。
- [請求項4] 前記フッ素系重合体が、一般式(1)

[化3]



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ、H、F、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 $CF_2CF_2CF_3$ 、 $OCF_2CF_2CF_3$ 、 OCF_3 又はClであり、 $R_1 \sim R_4$ は少なくとも1つは、F、 CF_3 、 CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 $CF_2CF_2CF_3$ 、 $OCF_2CF_2CF_3$ 又は OCF_3 である。)

で表される構造単位を含む請求項1～3の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物。

- [請求項5] 全固体電池用バインダ組成物を構成する全重合体中の前記アルキレン構造単位およびニトリル基含有単量体単位を含む共重合体の含有割合が、10質量%以上90質量%以下である請求項1～4の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物。
- [請求項6] 前記有機溶媒が、環状脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エー

テル類、エステル類から選ばれる少なくとも１種である請求項１～５の何れかに記載の全固体電池用バインダ組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)n

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, H01M4/139, H01M10/0562, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-234277 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2006-253157 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2005-123047 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; examples (Family: none)	1-6

☒ 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
23 September 2016 (23.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0309860 A1 (HUANG, Xiaosong), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; examples & CN 102810657 A	1-6
A	US 2013/0131200 A1 (HUANG, Xiaosong), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; examples (Family: none)	1-6
A	US 5558954 A (MORRISON, Robert L.), 24 September 1996 (24.09.1996), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)n

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））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/139, H01M10/0562, H01M10/052

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-234277 A（松下電器産業株式会社）2007.09.13, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2006-253157 A（日立マクセル株式会社）2006.09.21, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2005-123047 A（日立マクセル株式会社）2005.05.12, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

23.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神野 将志

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3345

C (続き) . 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	US 2012/0309860 A1 (HUANG, Xiaosong) 2012.12.06, claims, examples & CN 102810657 A	1-6
A	US 2013/0131200 A1 (HUANG, Xiaosong) 2013.05.23, claims, examples (ファミリーなし)	1-6
A	US 5558954 A (MORRISON, Robert L.) 1996.09.24, claims, examples (ファミリーなし)	1-6