

(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
2021年1月28日(28.01.2021)



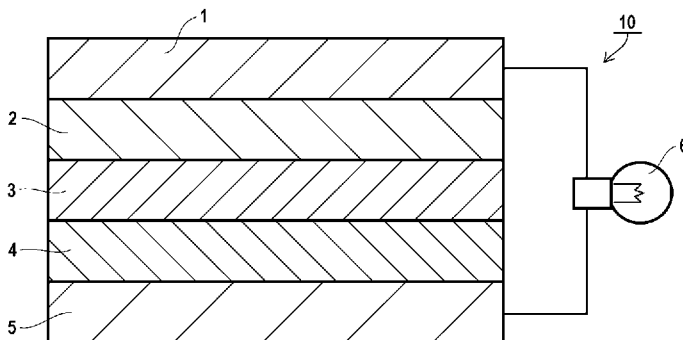
(10) 国際公開番号

WO 2021/014852 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024291
- (22) 国際出願日: 2020年6月22日(22.06.2020)
- (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 2019-133417 2019年7月19日(19.07.2019) 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: 磯島 広 (ISOJIMA Hiroshi); 〒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). 鈴木 秀幸 (SUZUKI Hideyuki); 〒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: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (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,

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

(54) 発明の名称: 無機固体電解質含有組成物、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides: an inorganic solid electrolyte-containing composition which has excellent initial dispersibility and excellent dispersion stability; a sheet for all-solid-state secondary batteries, an electrode sheet for all-solid-state secondary batteries, and an all-solid-state secondary battery, each of which uses this inorganic solid electrolyte-containing composition; a method for producing a sheet for all-solid-state secondary batteries; and a method for producing an all-solid-state secondary battery. An inorganic solid electrolyte-containing composition which contains an inorganic solid electrolyte, a binder and an organic solvent, wherein: at least two binders having different adsorption rates with respect to the inorganic solid electrolyte, namely a binder A and a binder B are contained as the binder; the binder A has an adsorption rate of 15% or more; and the binder B has an adsorption rate of less than 10%. A sheet for all-solid-state secondary batteries, an electrode sheet for all-solid-state secondary batteries, and an all-solid-state secondary battery, each of which uses this inorganic solid electrolyte-containing composition; and a method for producing a sheet for all-solid-state secondary batteries and a method for producing an all-solid-state secondary battery, each method using

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

this inorganic solid electrolyte-containing composition.

(57) 要約: 初期分散性及び分散安定性に優れた無機固体電解質含有組成物、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法を提供する。無機固体電解質とバインダーと有機溶媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、バインダーとして無機固体電解質に対する吸着率が異なる少なくとも2種のバインダーA及びバインダーBを含み、バインダーAの吸着率が15%以上であり、バインダーBの吸着率が10%未満である無機固体電解質含有組成物、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、この無機固体電解質含有組成物を用いる、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。

明 細 書

発明の名称：

無機固体電解質含有組成物、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用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、無機固体電解質含有組成物、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 全固体二次電池は負極、電解質、正極の全てが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性及び信頼性を大きく改善することができる。また長寿命化も可能になるとされる。更に、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べて高エネルギー密度化が可能となり、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0003] このような全固体二次電池において、構成層（無機固体電解質層、負極活物質層及び正極活物質層）のいずれかの層を、無機固体電解質又は活物質と、バインダー（結着剤）とを含有する材料（構成層形成材料）で形成することが、提案されている。例えば、特許文献1には、固体電解質と、非極性溶媒不溶性の第一結着剤と、非極性溶媒可溶性の第二結着剤とを含み、第一結着剤と第二結着剤とのSP値が異なる固体電解質混合液が記載されている。また、特許文献2には、電極活物質、導電剤、（溶解度パラメータが $12\left(\text{cal}/\text{cm}^3\right)^{1/2}$ 未満である）結着剤及び溶解度パラメータが $12\sim 17\left(\text{cal}/\text{cm}^3\right)^{1/2}$ である高分子物質を含有する電極組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6 2 6 2 5 0 3号公報

特許文献2：特許第5 3 5 4 2 0 5号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 固体粒子（無機固体電解質、活物質、導電助剤等）で全固体二次電池の構成層を形成する場合、構成層形成材料は、固体粒子を有機溶媒等に分散させることにより、優れた分散性を示していることが望ましい。ところが、構成層形成材料は、一般に、調製直後は優れた分散性を示すものであっても、経時により固体粒子の再凝集若しくは沈降等が徐々に進行して分散性が低下する傾向にある。特に、全固体二次電池の要求特性の更なる高度化、更には製造条件の柔軟性等の点で、構成層形成材料の初期分散性の改善はもとより、経時における分散性の低下を抑えて高い分散安定性を示すことが求められるようになってきている。このような状況において、従来の構成層形成材料は、初期分散性だけでなく、分散安定性についても十分ではなく、改善の余地がある。

[0006] 本発明は、初期分散性及び分散安定性に優れた無機固体電解質含有組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、全固体二次電池用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

[0007] 本発明者らは、構成層形成材料について、分散質である無機固体電解質とバインダーとの吸着性に着目して種々検討を重ねた結果、無機固体電解質に対する吸着率を互いに異なる特定の値に設定したうえで少なくとも5%の吸着率の差となる2種のバインダーを、無機固体電解質及び有機溶媒に対して、併用することにより、無機固体電解質を有機溶媒に高度に分散させること

ができる（初期分散性に優れる）うえ、経時による無機固体電解質の再凝集若しくは沈降等を抑えて高度な分散性を維持できる（分散安定性に優れる）無機固体電解質含有組成物を調製できることを見出した。更に、この無機固体電解質含有組成物は、優れた、初期分散性及び分散安定性を示すことから、全固体二次電池等の構成層形成材料として好適に使用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。

[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、バインダーと、有機溶媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、

バインダーが、上記無機固体電解質に対する吸着率が異なる少なくとも2種のバインダーA及びバインダーBを含み、

バインダーAの吸着率が15%以上であり、バインダーBの吸着率が10%未満である、無機固体電解質含有組成物。

<2>バインダーAの吸着率が50%以上であり、バインダーBの吸着率が5%未満である、<1>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<3>バインダーA及びバインダーBの少なくとも一方が粒子状である、<1>又は<2>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<4>バインダーAが粒子状である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<5>バインダーAの、非極性溶媒に対する溶解度が1質量%以下である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<6>バインダーBの、非極性溶媒に対する溶解度が2質量%以上である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<7>無機固体電解質含有組成物中の、バインダーAの含有量が、無機固体電解質含有組成物中の、バインダーBの含有量よりも高い、<1>～<6>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<8>バインダーBを形成するポリマーが、フッ素系ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーである、<1>～<7>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<9>バインダーAを形成するポリマーが、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーである、<1>～<8>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<10>有機溶媒が、少なくとも2種の有機溶媒を含む、<1>～<9>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<11>有機溶媒が、ClogP値が1.5以上3未満である有機溶媒を少なくとも1種含む、<1>～<10>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<12>有機溶媒が、ClogP値が3以上6未満である有機溶媒と、ClogP値が1.5以上3未満である有機溶媒とを含む、<1>～<11>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<13>上記有機溶媒の少なくとも1種が、エステル化合物、ケトン化合物又はエーテル化合物から選択される少なくとも1種を含む、<1>～<12>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<14>せん断速度10/sのスラリー粘度 η_{α} と、せん断速度200/sのスラリー粘度 η_{β} との粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$ が400 mPa·s以上である、<1>～<13>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<15>活物質を含有する、<1>～<14>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物。

<16>バインダーAの、上記活物質への吸着率が10%以上である、<15>に記載の無機固体電解質含有組成物。

<17>バインダーBの、集電体に対する剥離強度が0.1 N/mm以上である、<15>又は<16>に記載の無機固体電解質含有組成物。

[0009] <18>上記<1>～<17>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層を有する全固体二次電池用シート。

<19>上記<15>～<17>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物で構成した活物質層を有する全固体二次電池用電極シート。

<20>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、上記<1>～<17>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層である、全固体二次電池。

<21>上記<1>～<17>のいずれか1つに記載の無機固体電解質含有組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。

<22>上記<21>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] 本発明は、初期分散性及び分散安定性に優れ、全固体二次電池等の構成層形成用材料として好適に用いられる無機固体電解質含有組成物を提供できる。また、本発明は、この無機固体電解質含有組成物で構成した層を有する、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供できる。更に、本発明は、この無機固体電解質含有組成物を用いた、全固体二次電池用シート及び全固体二次電池の各製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

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

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書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。

本明細書において、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、本明細書において、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。

本明細書において、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] [無機固体電解質含有組成物]

本発明の無機固体電解質含有組成物は、周期律表第１族若しくは第２族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、バインダーと、有機溶媒とを含有する。

本発明の無機固体電解質含有組成物は、バインダーとして、この組成物が含有する無機固体電解質に対する吸着率が互いに異なる少なくとも２種のバインダーＡ及びバインダーＢを含有している。このバインダーＡ及びバインダーＢは、それぞれ後述する特定の吸着率を有し、かつ両バインダーの吸着率の差が少なくとも５％となっている。

本発明の無機固体電解質含有組成物が含有するバインダーは、無機固体電解質含有組成物中において、無機固体電解質（更には、共存しうる、活物質、導電助剤）等の固体粒子同士（例えば、無機固体電解質同士、無機固体電解質と活物物質、活物物質同士）を結着させ、更には、有機溶媒中に安定して分散させる機能を有する。また、本発明の無機固体電解質含有組成物が含有

するバインダーは、少なくとも無機固体電解質含有組成物で形成した固体電解質層中において、固体粒子同士を結着させ、更には集電体と固体粒子とを結着させる結着剤として、機能する。

[0014] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、固体粒子を有機溶媒に高度に分散させることができ、調製直後（例えば調製後24時間）の分散性（初期分散性）が高い。しかも、固体粒子の経時による再凝集若しくは沈降等を抑えて高い初期分散性を長期に亘って維持できる。

その理由の詳細はまだ明らかではないが、次のように考えられる。すなわち、高い吸着率を示すバインダーAと低い吸着率を示すバインダーBとを少なくとも5%の吸着率の差となる組み合わせで併用することにより、各バインダーに、有機溶媒中における、固体粒子の結着性向上又は分散性改善を機能分化させて発現させることができる。その結果、調製直後だけでなく経時においても、固体粒子の過度な（再）凝集及び沈殿等を抑制できる。これにより、無機固体電解質含有組成物の初期分散性と分散安定性とを両立することができると考えられる。また、本発明の無機固体電解質含有組成物は、構成層としたときに固体粒子を強固に結着させることもできる。しかも、この無機固体電解質含有組成物で活物質層を形成すると、固体粒子同士の結着に加えて、固体粒子と集電体とを強固に結着させることもできる。このような、無機固体電解質含有組成物の初期分散性及び分散安定性の改善、更には固体粒子の結着性等の強化により、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いて形成した構成層を備えた全固体二次電池は優れた電池性能（サイクル特性）を示す。

[0015] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質が有機溶媒中に分散したスラリーであることが好ましい。この無機固体電解質含有組成物（スラリー）は、せん断速度 $10 / \text{s}$ でのスラリー粘度 η_{α} と、せん断速度 $200 / \text{s}$ でのスラリー粘度 η_{β} との粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$ が $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。

本発明において、スラリー粘度 η_{α} は無機固体電解質含有組成物が高粘度

状態にある場合の固体粒子の再凝集若しくは沈降のしにくさを示す指標として、スラリー粘度 $\eta \beta$ は無機固体電解質含有組成物を製膜（特に塗布）する際の無機固体電解質含有組成物の（分散）均一性の維持しやすさを示す指標として、用いる。スラリー粘度 $\eta \alpha$ 及び $\eta \beta$ は実施例に記載の方法により算出される値とする。

この無機固体電解質含有組成物が上記範囲の粘度差を示すことにより、高粘度状態の分散性と製膜時での分散性を更に高めて、全固体二次電池等に優れた電池性能を付与できる。

粘度差 $\eta \alpha - \eta \beta$ は、初期分散性及び分散安定性の更なる改善の点で、500 mPa・s 以上であることが好ましく、700 mPa・s 以上であることがより好ましく、800 mPa・s 以上であることが更に好ましい。粘度差 $\eta \alpha - \eta \beta$ の上限は、特に制限されないが、製膜ムラ抑制の点で、100,000 mPa・s 以下であることが好ましく、2,000 mPa・s 以下であることがより好ましい。

スラリー粘度 $\eta \alpha$ 及びスラリー粘度 $\eta \beta$ は、それぞれ、上記粘度差 $\eta \alpha - \eta \beta$ を満たす範囲で適宜に設定され、特に制限されない。例えば、スラリー粘度 $\eta \alpha$ は、600～20,000 mPa・s であることが好ましく、800～2,500 mPa・s であることがより好ましい。スラリー粘度 $\eta \beta$ は、100～3,000 mPa・s であることが好ましく、200～1,000 mPa・s であることがより好ましい。

スラリー粘度は、無機固体電解質含有組成物の固形分濃度、固体粒子若しくはバインダーの種類若しくは含有量、有機溶媒の種類等、更には分散条件等の、変更若しくは調整により、適宜に設定できる。

[0016] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート又は全固体二次電池の、固体電解質層又は活物質層の形成材料（構成層形成材料）として好ましく用いることができる。

[0017] 本発明の無機固体電解質含有組成物は、特に制限されないが、含水率（水分含有量ともいう。）が、500 ppm 以下であることが好ましく、200

ppm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。無機固体電解質含有組成物の含水率が少ないと、無機固体電解質の劣化を抑制することができる。含水量は、無機固体電解質含有組成物中に含有している水の量（無機固体電解質含有組成物に対する質量割合）を示し、具体的には、 $0.02\mu\text{m}$ 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。

[0018] 以下、本発明の無機固体電解質含有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。

[0019] <無機固体電解質>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質を含有する。

本発明において、無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液、又は、ポリマー中でカチオン及びアニオンに解離若しくは遊離している無機電解質塩（ 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。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。

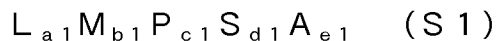
上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。例えば、無機固体電解質としては、（

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。

[0020] (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、目的又は場合に応じて、Li、S及びP以外の他の元素を含んでもよい。

[0021] 硫化物系無機固体電解質としては、例えば、下記式(S1)で示される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。



式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を示し、Liが好ましい。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1:b1:c1:d1:e1は1～12:0～5:1:2～12:0～10を満たす。a1は1～9が好ましく、1.5～7.5がより好ましい。b1は0～3が好ましく、0～1がより好ましい。d1は2.5～10が好ましく、3.0～8.5がより好ましい。e1は0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

[0022] 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。

[0023] 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 (例えば五硫化二リン (P_2S_5))、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム (例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl) 及び上記 M で表される元素の硫化物 (例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2) の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

[0024] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス及び $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 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60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 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、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

[0025] 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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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。

[0026] (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。

[0027] 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。) ; $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (x_d は $1 \leq x_d \leq 3$ を満たし、 y_d は $0 \leq y_d \leq 1$ を満たし、 z_d は $0 \leq z_d \leq 2$ を満たし、 a_d は $0 \leq a_d \leq 1$ を満たし、 m_d は $1 \leq m_d \leq 7$ を満たし、 n_d は $3 \leq n_d \leq 13$ を満たす。) ; $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}_{x_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。) ; $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ (x_f は $1 \leq x_f \leq 5$ を満たし、 y_f は $0 < y_f \leq 3$ を満たし、 z_f は $1 \leq z_f \leq 10$ を満たす。) ; Li_x

${}_g\text{S}_y{}_g\text{O}_z{}_g$ (x_g は $1 \leq x_g \leq 3$ を満たし、 y_g は $0 < y_g \leq 2$ を満たし、 z_g は $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。) ; Li_3BO_3 ; $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$; $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$; $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{T a}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$) ; LISICON ($\text{Lithium super ionic conductor}$) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$; ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$; NASICON ($\text{Natrium super ionic conductor}$) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x_h+y_h}(\text{Al}, \text{Ga})_{x_h}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h}\text{Si}_{y_h}\text{P}_{3-y_h}\text{O}_{12}$ (x_h は $0 \leq x_h \leq 1$ を満たし、 y_h は $0 \leq y_h \leq 1$ を満たす。) ; ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

また Li 、 P 及び O を含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム(Li_3PO_4) ; リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した 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。

[0028] (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 、 $\text{ADVANCED MATERIALS}$, 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 を好ましい。

[0029] (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。

[0030] 無機固体電解質は粒子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く、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。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く、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

無機固体電解質の粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はジイソブチルケトン（DIBK））を用いて 20 mL 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、 1 kHz 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°C 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。

[0031] 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。

固体電解質層を形成する場合、固体電解質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの無機固体電解質の質量（ mg ）（目付量）は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1\sim100\text{ mg}/\text{cm}^2$ とすることができる。

ただし、無機固体電解質含有組成物が後述する活物質を含有する場合、無機固体電解質の目付量は、活物質と無機固体電解質との合計量が上記範囲で

あることが好ましい。

[0032] 無機固体電解質の、無機固体電解質含有組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散性の点で、更には界面抵抗の低減及び結着性の点で、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、無機固体電解質含有組成物が後述する活物質を含有する場合、無機固体電解質含有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。

本明細書において、固形分（固形成分）とは、無機固体電解質含有組成物を、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、後述の有機溶媒以外の成分を指す。

[0033] <バインダー>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、少なくとも、無機固体電解質に対する吸着率が15%以上のバインダー（バインダーAともいう。）と、無機固体電解質に対する吸着率が10%未満のバインダー（バインダーBともいう。）とを含んでいればよく、その他のバインダー（例えば、無機固体電解質に対する吸着率が10%以上15%未満のバインダー）を含有していてもよい。本発明において、バインダーA、バインダーB及びその他のバインダーは、それぞれ、1種でもよく、複数種でもよい。

本発明の無機固体電解質含有組成物が含有するバインダー数は、2種以上であればよく、通常、2～4種が好ましく、1種のバインダーAと1種のバインダーBとの2種であることがより好ましい。

[0034] 本発明において、バインダーの吸着率は、有機溶媒中において、バインダーが用いられる無機固体電解質含有組成物中に含有する無機固体電解質に対

してバインダーが吸着する程度を示す指標である。ここで、バインダーの無機固体電解質に対する吸着は、物理的吸着だけでなく、化学的吸着（化学結合形成による吸着、電子の授受による吸着等）も含む。また、有機溶媒は、通常、DIBKを用い、バインダーが用いられる無機固体電解質含有組成物中に含有する有機溶媒と異なってもよい。

したがって、無機固体電解質含有組成物が複数種の無機固体電解質を含有する場合、無機固体電解質含有組成物中の無機固体電解質の組成（種類及び含有量）と同じ組成を有する無機固体電解質に対する吸着率となる。バインダーA又はバインダーBを複数種用いる場合も、同様に、複数種のバインダーについての吸着率とする。

本発明において、バインダーの吸着率は実施例に記載の方法により算出される値とする。

本発明において、無機固体電解質に対する吸着率は、バインダーを形成するポリマーの種類（ポリマー鎖の構造及び組成）、ポリマーが有する官能基の種類若しくは含有量、バインダーの形態（粒子状バインダー若しくは溶解型バインダー）等により、適宜に設定できる。

[0035] （バインダーA）

バインダーAの吸着率は、15%以上であり、25%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、55%以上が更に好ましい。バインダーAが上記吸着率を示すと、無機固体電解質含有組成物中において無機固体電解質に吸着して結着体を形成し、無機固体電解質の結着性を強化できる。一方、吸着率の上限は、特に制限されないが、実際には99.9%であり、分散性の点で、70%以下が好ましい。

バインダーAは、非極性溶媒（通常、DIBK）に対する溶解度について、特に制限されず、非極性溶媒に可溶性でも不溶性でもよい。本発明において、バインダーAは、結着性改善、更には全固体二次電池の抵抗低減の点で、非極性溶媒に対する溶解度が2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。このような溶解度を示すバインダーAは

、非極性溶媒に不溶となり、少なくとも無機固体電解質含有組成物中において後述する粒子状バインダーであることが好ましい。本発明において、バインダーの溶解度は実施例に記載の方法により算出される値とする。

[0036] 本発明の無機固体電解質含有組成物が後述する活物質を含有する場合（無機固体電解質含有組成物で活物質層を形成する場合）バインダーAの、活物質への吸着率は、特に制限されないが、結着性の更なる良化の点で、10%以上であることが好ましく、20～99.9%であることがより好ましく、30～99%であることが更に好ましい。本発明において、バインダーの活物質への吸着率は、有機溶媒中において、バインダーが用いられる無機固体電解質含有組成物中に含有する活物質に対してバインダーが吸着する程度を示す指標である。ここで、バインダーの活物質に対する吸着は、物理的吸着だけでなく、化学的吸着（化学結合形成による吸着、電子の授受による吸着等）も含む。また、有機溶媒は、通常、DIBKを用い、バインダーが用いられる無機固体電解質含有組成物中に含有する有機溶媒と異なってもよい。したがって、無機固体電解質含有組成物が複数種の活物質質を含有する場合、バインダーを複数種用いる場合については、上述の、バインダーの、無機固体電解質に対する吸着率と同様である。本発明において、バインダーの活物質に対する吸着率は実施例に記載の方法により算出される値とする。本発明において、活物質に対する吸着率は、無機固体電解質に対する吸着率と同様にして、適宜に設定できる。

[0037] 本発明の無機固体電解質含有組成物が活物質を含有する場合、バインダーAの、集電体に対する剥離強度は、特に制限されず、適宜に設定される。例えば、後述するバインダーBの、集電体に対する剥離強度と同じ範囲に設定できる。

[0038] バインダーAの、無機固体電解質含有組成物中の含有量は、特に制限されないが、結着性及び分散性の点で、固形分100質量%において、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.2～5.0質量%であることがより好ましく、0.3～4.0質量%であることが更に好ましい。なお、バ

インダー A が粒子状バインダーである場合、その含有量は、上記範囲内で適宜に設定されるが、その下限値は、バインダー A の溶解度を考慮して、無機固体電解質含有組成物中で溶解しない（粒子状を維持できる）含有量であることが好ましい。

無機固体電解質含有組成物において、バインダー A の含有量は、後述するバインダー B の含有量に対して同じでも低くてもよいが、高いことが好ましい。これにより、無機固体電解質含有組成物の結着性及び分散性を改善でき、更に全固体二次電池の抵抗上昇を抑制できる。バインダー A とバインダー B との含有量の差（バインダー A の含有量－バインダー B の含有量）は、特に制限されず、例えば、－5.0～5.0 質量%とすることができ、0.0 質量%以上が好ましく、0.0～4.0 質量%がより好ましく、0.2～2.0 質量%が更に好ましい。

また、バインダー A とバインダー B との含有量の比（バインダー A の含有量／バインダー B の含有量）は、特に制限されないが、例えば、0.5～3.0 であることが好ましく、1.2～1.0 であることがより好ましい。

[0039] （バインダー B）

バインダー B の、無機固体電解質に対する吸着率は、10%未満であり、8%未満が好ましく、5%未満がより好ましく、4%以下が更に好ましく、0%以上3%以下が特に好ましい。バインダー B が上記吸着率を示すと、無機固体電解質含有組成物中において無機固体電解質に吸着しにくく凝集体の過度な形成を抑制して、分散性を高めることができる。

バインダー B は、非極性溶媒（通常、DIBK）に対する溶解度について、特に制限されず、非極性溶媒に可溶性でも不溶性でもよい。本発明において、バインダー B は、分散性及び結着性の点で、非極性溶媒に対する溶解度が2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。一方、この溶解度の上限値は、特に制限されず、例えば、25質量%とすることができ、20質量%以下であることが好ましい。このような溶解度を示すバインダー B は、無機固

体電解質含有組成物中において、後述する溶解型バインダーであることが好ましい。

[0040] 本発明の無機固体電解質含有組成物が後述する活物質を含有する場合、バインダーBの、活物質への吸着率は、特に制限されないが、結着性の点で、0～99.9%であることが好ましく、2～50%であることがより好ましく、3～25%であることが更に好ましい。

本発明の無機固体電解質含有組成物が活物質を含有する場合、バインダーBの、集電体に対する剥離強度は、特に制限されない。例えば集電体との高い密着性が得られる点で、0.1N/mm以上であることが好ましく、0.2N/mm以上であることがより好ましく、0.3N/mm以上であることが更に好ましい。上限は、特に限定されないが、例えば、10N/mm以下であることが实际的であり、2.0N/mm以下であることが好ましい。上記剥離強度の対象となる集電体は、特に制限されず後述するものであればよいが、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス鋼（SUS）箔等が挙げられる。剥離強度は、集電体の種類に関わらず、実施例に記載の方法（銅箔に対する剥離強度）と同様にして算出される値とする。本発明において、剥離強度は無機固体電解質に対する吸着率と同様にして、適宜に設定できる。

[0041] バインダーBの、無機固体電解質含有組成物中の含有量は、特に制限されないが、分散性及び結着性の点で、固形分100質量%において、0.01～15質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましく、0.1～2.0質量%であることが更に好ましい。

本発明において、バインダーA及びバインダーBの合計質量に対する、無機固体電解質と活物質の合計質量（総量）の質量比 $\left[\left(\text{無機固体電解質の質量} + \text{活物質の質量} \right) / \left(\text{バインダーAの質量} + \text{バインダーBの質量} \right) \right]$ 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。

[0042] （バインダーAとバインダーBとの組み合わせ）

バインダーAとバインダーBとの組み合わせは、特に制限されないが、結

着性と分散性との点で、バインダーAの無機固体電解質に対する吸着率とバインダーBの無機固体電解質に対する吸着率との差（バインダーAの吸着率－バインダーBの吸着率）が5%よりも大きくなる組み合わせが好ましい。バインダーAとバインダーBとの組み合わせは、結着性と分散性とをバランスよく両立できる点で、両バインダーの吸着率の差が、10%以上となる組み合わせがより好ましく、45%以上となる組み合わせがより一層好ましく、50%以上となる組み合わせが更に好ましく、55%以上となる組み合わせが特に好ましい。この吸着率の差の上限値は、特に制限されず、例えば、80%とすることができる。各吸着率の差となる組み合わせとしては、上記バインダーAと上記バインダーBとを適宜に組み合わせることができ、例えば、吸着率の差が45%以上となる組み合わせとして、吸着率が50%以上のバインダーAと吸着率が5%未満のバインダーBとの組み合わせが挙げられる。

併用されるバインダーA及びバインダーBの上記溶解度は、適宜に設定され、特に制限されないが、全固体二次電池の抵抗低減の点で、好ましくは、バインダーA及びバインダーBの少なくとも一方が非極性溶媒に不溶性（粒子状バインダー）となるように設定され、より好ましくは、バインダーAが非極性溶媒に不溶性となり、バインダーBが非極性溶媒に可溶性となるように、設定される。

ポリマー種類における、バインダーAとバインダーBとの組み合わせについては後述する。

[0043] （バインダーを形成するポリマー）

バインダーA及びBを形成するポリマーは、無機固体電解質に対する上記吸着率を満たす限り、特に制限されず、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、ポリエーテル、ポリカーボネート等の逐次重合（重縮合、重付加若しくは付加縮合）系ポリマー、更には、フッ素系ポリマー（含フッ素ポリマー）、炭化水素系ポリマー、ビニル系ポリマー、（メタ）アクリルポリマー等の連鎖重合系ポリマーが挙げられる。

バインダーAを形成するポリマーとしては、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーが好ましく、分散性及び結着性の点で、ポリウレタンがより好ましい。バインダーBを形成するポリマーとしては、分散性及び結着性の点で、フッ素系ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーが好ましく、フッ素系ポリマー、炭化水素系ポリマーがより好ましい。バインダーAとバインダーBとの組み合わせは、各バインダーを形成する上記好ましいポリマー同士の組み合わせが挙げられる。

[0044] 本発明において、ポリマーの主鎖とは、ポリマーを構成する、それ以外のすべての分子鎖が、主鎖に対して枝分れ鎖若しくはペンダント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鎖とみなす分子鎖の質量平均分子量にもよるが、典型的には、ポリマーを構成する分子鎖のうち最長鎖が主鎖となる。ただし、ポリマー末端が有する末端基は主鎖に含まない。また、ポリマーの側鎖とは、主鎖以外の分子鎖をいい、短分子鎖及び長分子鎖を含む。

[0045] 以下、バインダーを形成するポリマーについて、説明する。

ー 逐次重合系ポリマー ー

逐次重合系ポリマーは、ポリマーの主鎖に、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合及びカーボネート結合のうちの少なくとも1つの結合を有している。このような結合を有するポリマーとしては、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、ポリエーテル及びポリカーボネートの各ポリマー、又は、これらの共重合体が挙げられる。共重合体は、上記各ポリマーをセグメントとするブロック共重合体、上記各ポリマーのうち2つ以上のポリマーを構成する各構成成分がランダムに結合したランダム共重合体でもよい。

主鎖が含む上記結合は、水素結合を形成することにより、全固体二次電池等の構成層中の固体粒子等の結着性向上に寄与する。これらの結合がポリマー内で水素結合を形成する場合、水素結合は、上記結合同士で形成されてもよく、上記結合と主鎖が有するそれ以外の部分構造とで形成されてもよい。

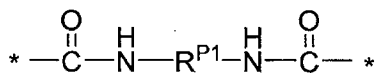
上記結合は、互いに水素結合を形成可能な点で、水素結合を形成する水素原子を有していること（各結合の窒素原子が無置換であること）が好ましい。

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、構成単位（繰り返し単位）中に含まれる態様及び／又は異なる構成単位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。

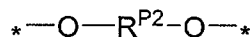
[0046] 上記結合を有する主鎖としては、特に制限されないが、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合、イミド結合及びエステル結合のうちの少なくとも1つのセグメントを有する主鎖が好ましく、ポリアミド、ポリウレア又はポリウレタンからなる主鎖がより好ましく、ポリウレタンからなる主鎖が更に好ましい。具体的には、上記結合を有する主鎖は、下記式（1-1）～（1-4）のいずれかで表される構成成分を2種以上（好ましくは2～8種、より好ましくは2～4種、更に好ましくは3又は4種）組み合わせてなる主鎖、又は下記式（1-5）で表されるカルボン酸二無水物と下記式（1-6）で表される構成成分を導くジアミン化合物とを逐次重合してなる主鎖が好ましい。各構成成分の組み合わせは、ポリマー種に応じて適宜に選択される。ポリカーボネートからなる主鎖としては、 R^{P1} の両端部に酸素原子を導入した下記式（1-2）で表される構成成分若しくは R^{P1} として式（1-3）で表される構成成分を採る下記式（1-2）で表される構成成分と、下記式（1-3）で表される構成成分とを有する主鎖が挙げられる。構成成分の組み合わせにおける1種の構成成分とは、下記のいずれか1つの式で表される構成成分の種類数を意味し、1つの下記式で表される構成成分を2種有していても、2種の構成成分とは解釈しない。

[0047]

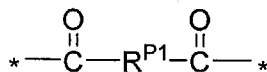
[化1]



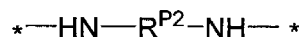
式(I-1)



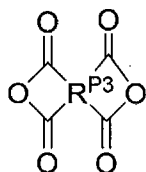
式(I-3)



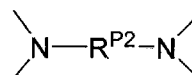
式(I-2)



式(I-4)



式(I-5)



式(I-6)

[0048] 式中、 R^{P1} 及び R^{P2} は、それぞれ分子量又は質量平均分子量が20以上200,000以下の分子鎖を示す。この分子鎖の分子量は、その種類等によるので一義的に決定できないが、例えば、30以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上が更に好ましく、150以上が特に好ましい。上限としては、100,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。分子鎖の分子量は、ポリマーの主鎖に組み込む前の原料化合物について測定する。

R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる上記分子鎖は、特に制限されないが、炭化水素鎖、ポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖が好ましく、炭化水素鎖又はポリアルキレンオキシド鎖がより好ましく、炭化水素鎖、ポリエチレンオキシド鎖又はポリプロピレンオキシド鎖が更に好ましい。

[0049] R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうる炭化水素鎖は、炭素原子及び水素原子から構成される炭化水素の鎖を意味し、より具体的には、炭素原子及び水素原子から構成される化合物の少なくとも2つの原子（例えば水素原子）又は基（例えばメチル基）が脱離した構造を意味する。ただし、本発明において、炭化水素鎖は、例えば下記式(M2)で表される炭化水素基のように、鎖中に酸

素原子、硫黄原子又は窒素原子を含む基を有する鎖も包含する。炭化水素鎖の末端に有し得る末端基は炭化水素鎖には含まれないものとする。この炭化水素鎖は、炭素－炭素不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環及び／又は芳香族環の環構造を有していてもよい。すなわち、炭化水素鎖は、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選択される炭化水素で構成される炭化水素鎖であればよい。

[0050] このような炭化水素鎖としては、上記分子量を満たすものであればよく、低分子量の炭化水素基からなる鎖と、炭化水素ポリマーからなる炭化水素鎖（炭化水素ポリマー鎖ともいう。）との両炭化水素鎖を包含する。

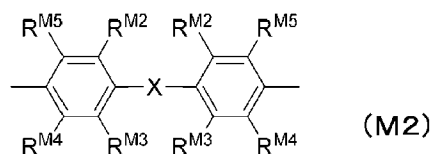
低分子量の炭化水素鎖は、通常の（非重合性の）炭化水素基からなる鎖であり、この炭化水素基としては、例えば、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基が挙げられ、具体的には、アルキレン基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アリーレン基（炭素数は6～22が好ましく、6～14が好ましく、6～10がより好ましい）、又はこれらの組み合わせからなる基が好ましい。R^{P2}としてとりうる低分子量の炭化水素鎖を形成する炭化水素基としては、アルキレン基がより好ましく、炭素数2～6のアルキレン基が更に好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基が特に好ましい。

[0051] 脂肪族の炭化水素基としては、特に制限されず、例えば、下記式（M2）で表される芳香族の炭化水素基の水素還元体、公知の脂肪族ジイソソアネート化合物が有する部分構造（例えばイソホロンからなる基）等が挙げられる。また、後掲する各例示の構成成分が有する炭化水素基も挙げられる。

芳香族の炭化水素基は、例えば、後掲する各例示の構成成分が有する炭化水素基が挙げられ、フェニレン基又は下記式（M2）で表される炭化水素基が好ましい。

[0052]

[化2]



[0053] 式 (M2) 中、Xは、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{O}-$ を示し、結着性の観点で、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。ここで例示した上記アルキレン基及びアルキレン基は、置換基Z、好ましくはハロゲン原子（より好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

$\text{R}^{\text{M}2} \sim \text{R}^{\text{M}5}$ は、それぞれ、水素原子又は置換基を示し、水素原子が好ましい。 $\text{R}^{\text{M}2} \sim \text{R}^{\text{M}5}$ 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、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、 $-\text{OR}^{\text{M}6}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M}6})_2$ 、 $-\text{SR}^{\text{M}6}$ ($\text{R}^{\text{M}6}$ は置換基を示し、好ましくは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を示す。)、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）が挙げられる。 $-\text{N}(\text{R}^{\text{M}6})_2$ としては、アルキルアミノ基（炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましい）又はアリールアミノ基（炭素数は、6～40が好ましく、6～20がより好ましい）が挙げられる。

[0054] 炭化水素ポリマー鎖は、重合性の炭化水素が（少なくとも2つ）重合してなるポリマー鎖であって、上述の低分子量の炭化水素鎖よりも炭素原子数が大きい炭化水素ポリマーからなる鎖であれば特に制限されないが、好ましくは30個以上、より好ましくは50個以上の炭素原子から構成される炭化水素ポリマーからなる鎖である。炭化水素ポリマーを構成する炭素原子数の上限は、特に制限されず、例えば3,000個とすることができる。この炭化水素ポリマー鎖は、主鎖が、上記炭素原子数を満たす、脂肪族炭化水素で構成される炭化水素ポリマーからなる鎖が好ましく、脂肪族飽和炭化水素若しくは脂肪族不飽和炭化水素で構成される重合体（好ましくはエラストマー）からなる鎖であることがより好ましい。重合体としては、具体的には、主鎖

に二重結合を有するジエン系重合体、及び、主鎖に二重結合を有しない非ジエン系重合体が挙げられる。ジエン系重合体としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーエチレンーブタジエン共重合体、イソブチレンとイソプレンの共重合体（好ましくはブチルゴム（IIR））、ブタジエン重合体、イソプレン重合体及びエチレンープロピレンージエン共重合体等が挙げられる。非ジエン系重合体としては、エチレンープロピレン共重合体及びスチレンーエチレンーブチレン共重合体等のオレフィン系重合体、並びに、上記ジエン系重合体の水素還元物が挙げられる。

[0055] 炭化水素鎖となる炭化水素は、その末端に反応性基を有することが好ましく、縮重合可能な末端反応性基を有することがより好ましい。縮重合又は重付加可能な末端反応性基は、縮重合又は重付加することにより、上記各式の R^{P1} 又は R^{P2} に結合する基を形成する。このような末端反応性基としては、イソシネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及び酸無水物等が挙げられ、中でもヒドロキシ基が好ましい。

末端反応性基を有する炭化水素ポリマーとしては、例えば、いずれも商品名で、NISSO-PBシリーズ（日本曹達社製）、クレイソールシリーズ（巴工業社製）、PolyVEST-HTシリーズ（エボニック社製）、poly-bdシリーズ（出光興産社製）、poly-ipシリーズ（出光興産社製）、EPOL（出光興産社製）及びポリテールシリーズ（三菱化学社製）等が好適に用いられる。

[0056] ポリアルキレンオキシド鎖（ポリアルキレンオキシ鎖）としては、公知のポリアルキレンオキシドからなる鎖が挙げられる。アルキレンオキシ基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、2又は3であること（ポリエチレンオキシド鎖又はポリプロピレンオキシド鎖）が更に好ましい。ポリアルキレンオキシド鎖は、1種のアルキレンオキシドからなる鎖でもよく、2種以上のアルキレンオキシドからなる鎖（例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる鎖）でもよい。

ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖としては、公知のポリカーボネー

ト又はポリエステルからなる鎖が挙げられる。

ポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖又はポリエステル鎖は、それぞれ、末端にアルキル基（炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましい）を有することが好ましい。

R^{P1} 及び R^{P2} としてとりうるポリアルキレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖の末端は、 R^{P1} 及び R^{P2} として上記各式で表される構成成分に組み込み可能な通常の化学構造に適宜に変更することができる。例えば、実施例で合成したポリウレタン1～6のように、ポリアルキレンオキシド鎖の末端酸素原子は取り除かれて上記構成成分の R^{P1} 又は R^{P2} として組み込まれる。

[0057] 分子鎖が含むアルキル基の内部若しくは末端に、エーテル基（ $-O-$ ）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、カルボニル基（ $>C=O$ ）、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）を有していてもよい。

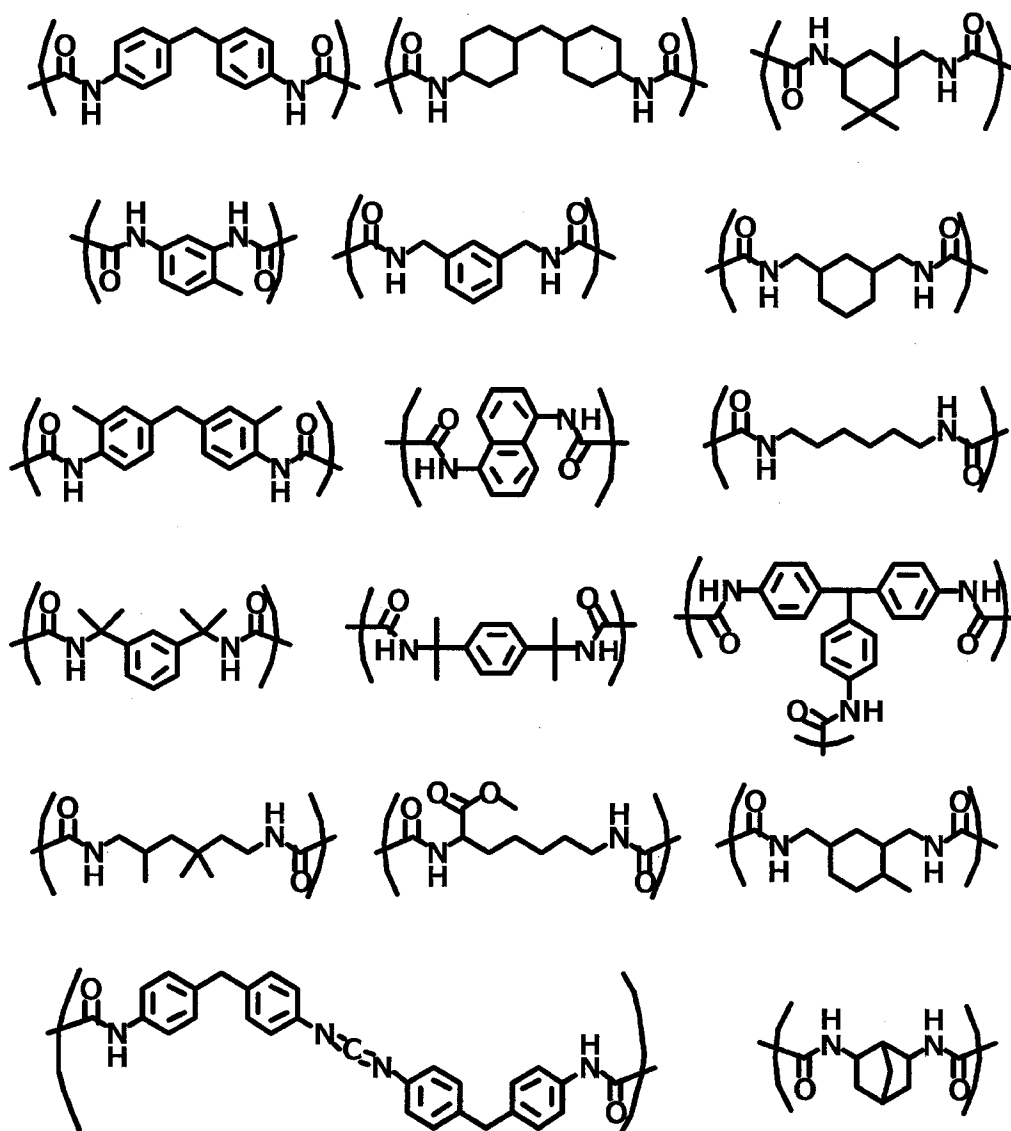
上記各式において、 R^{P1} 及び R^{P2} は2価の分子鎖であるが、少なくとも1つの水素原子が $-NH-CO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-N<$ で置換されて、3価以上の分子鎖となってもよい。

[0058] R^{P1} は、上記分子鎖の中でも、炭化水素鎖であることが好ましく、低分子量の炭化水素鎖であることがより好ましく、脂肪族若しくは芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が更に好ましく、芳香族の炭化水素基からなる炭化水素鎖が特に好ましい。

R^{P2} は、上記分子鎖の中でも、低分子量の炭化水素鎖（より好ましくは脂肪族の炭化水素基）、又は低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖が好ましく、低分子量の炭化水素鎖及び低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖をそれぞれ含む態様がより好ましい。この態様においては、式（1-3）、式（1-4）及び式（1-6）のいずれかで表される構成成分は、 R^{P2} が低分子量の炭化水素基鎖である構成成分と、 R^{P2} が低分子量の炭化水素鎖以外の分子鎖である構成成分の少なくとも2種を含む。

[0059] 上記式（１－１）で表される構成成分の具体例を以下に示す。また、上記式（１－１）で表される構成成分を導く原料化合物（ジイソシアネート化合物）としては、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号に記載の、式（Ｍ１）で表されるジイソシアネート化合物及びその具体例、更にはポリメリック４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。なお、本発明において、式（１－１）で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例及び上記文献に記載のものに限定されない。

[0060] [化3]



[0061] 上記式（１－２）で表される構成成分を導く原料化合物（カルボン酸若しくはその酸クロリド等）は、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８

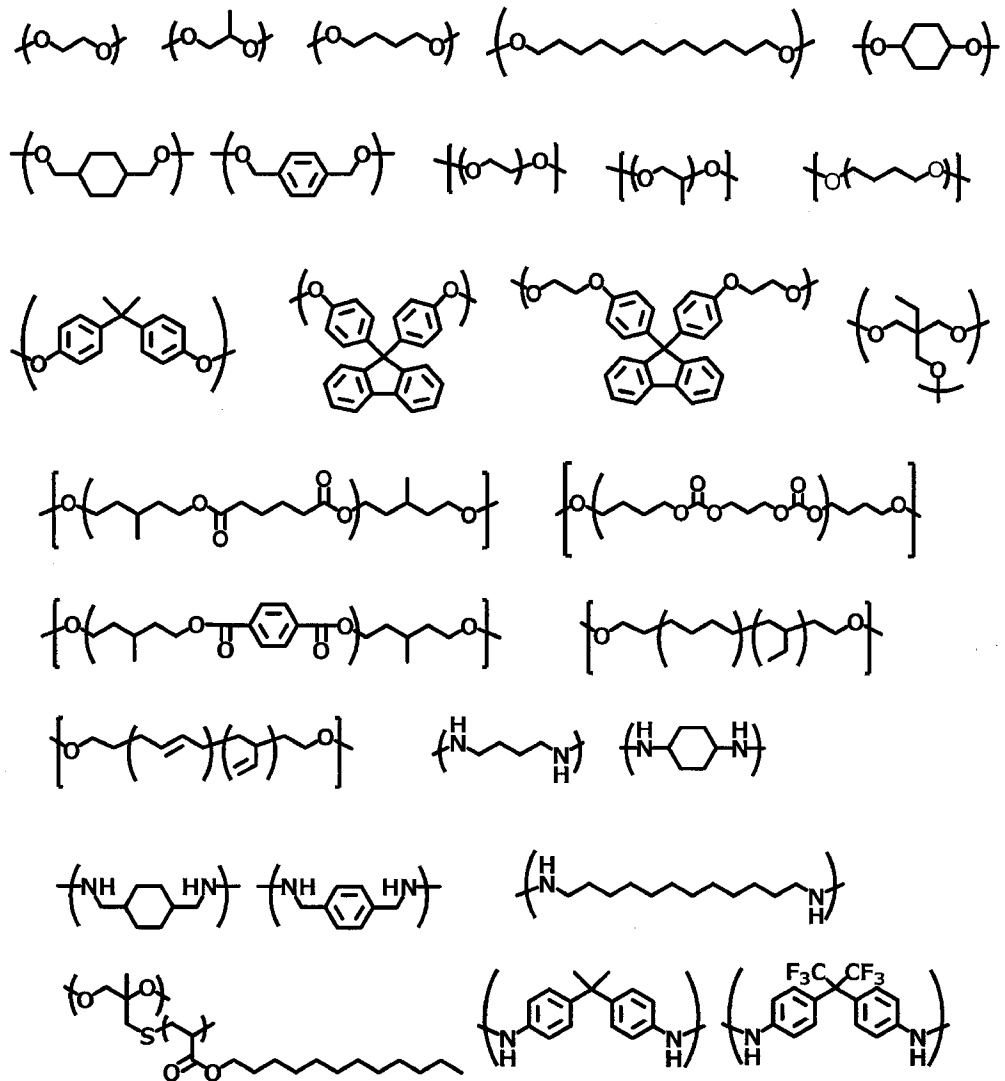
／０２０８２７号の段落〔００７４〕に記載の、カルボン酸又は酸クロリドの化合物及びその具体例が挙げられる。

[0062] 上記式（１－３）又は式（１－４）で表される構成成分の具体例を以下に示す。また、上記式（１－３）又は式（１－４）で表される構成成分を導く原料化合物（ジオール化合物又はジアミン化合物）としては、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第２０１８／０２０８２７号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられ、更にジヒドロキシオキサミドも挙げられる。なお、本発明において、式（１－３）又は式（１－４）で表される構成成分及びこれを導く原料化合物は下記具体例及び上記文献に記載のものに限定されない。

なお、下記具体例において、構成成分中に繰り返し構造を有する場合、その繰り返し数は１以上の整数であり、上記分子鎖の分子量又は炭素原子数を満たす範囲で適宜に設定される。

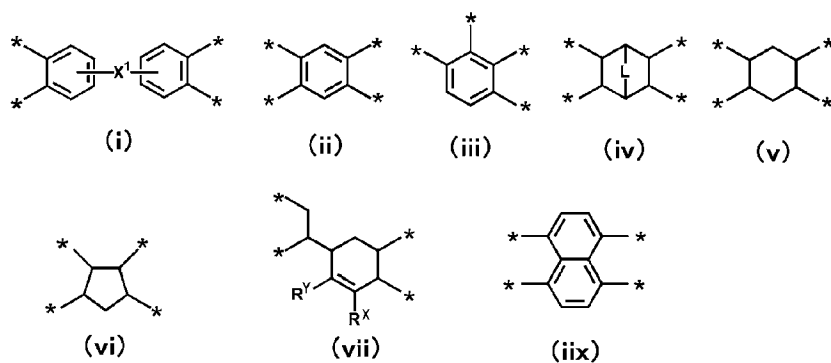
[0063]

[化4]



[0064] 式(1-5)において、 R^{P3} は芳香族若しくは脂肪族の連結基(4価)を示し、下記式(i)～(ix)のいずれかで表される連結基が好ましい。

[0065] [化5]



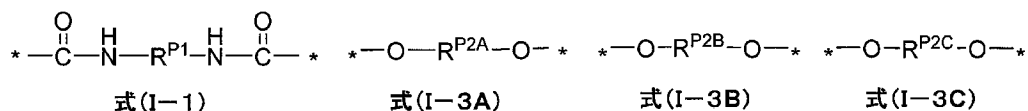
[0066] 式 (i) ~ (iix) 中、 X^1 は単結合又は 2 価の連結基を示す。2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン）が好ましい。プロピレンとしては、1, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロパンジイルが好ましい。L は $-CH_2=CH_2-$ 又は $-CH_2-$ を示す。 R^x 及び R^y はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。各式において、* は式 (1-5) 中のカルボニル基との結合部位を示す。 R^x 及び R^y として採りうる置換基としては、特に制限されず、後述する置換基 Z が挙げられ、アルキル基（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）又はアリール基（炭素数は 6 ~ 22 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 10 が更に好ましい）が好ましく挙げられる。

[0067] 上記式 (1-5) で表されるカルボン酸二無水物、及び上記式 (1-6) で表される構成成分を導く原料化合物（ジアミン化合物）は、それぞれ、特に制限されず、例えば、国際公開第 2018/020827 号及び国際公開第 2015/046313 号に記載の各化合物及びその具体例が挙げられる。

[0068] R^{P1} 、 R^{P2} 及び R^{P3} は、それぞれ、置換基を有していてもよい。この置換基としては、特に制限されず、例えば、後述する置換基 Z が挙げられ、 R^{M2} として採りうる上記置換基が好適に挙げられる。

[0069] バインダーを構成するポリマーは、式 (1-3) 又は式 (1-4)、好ましくは式 (1-3) で表される構成成分として、 R^{P2} が低分子量の炭化水素基からなる鎖（バインダー A を形成するポリマーである場合、官能基として、好ましくはエーテル基若しくはカルボニル基を有する基又はその両方、より好ましくはカルボキシ基を含む基を有する）である構成成分（好ましくは下記式 (1-3A) で表される構成成分）と、 R^{P2} が分子鎖として上記ポリアルキレンオキシド鎖である構成成分（好ましくは下記式 (1-3B) で表される構成成分）とを有していることが好ましく、更に R^{P2} が分子鎖として上記の炭化水素ポリマー鎖である構成成分（好ましくは下記式 (1-3C) で表される構成成分）の少なくとも 3 種を有していることがより好ましい。

[0070] [化6]



[0071] 式(1-1)において、 $\text{R}^{\text{P}1}$ は上述の通りである。式(1-3A)において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{A}}$ は低分子量の炭化水素基からなる鎖（好ましくは脂肪族の炭化水素基）を示し、バインダーAを形成するポリマーである場合、官能基として、好ましくは後述する官能基群(1)から選択される少なくとも1つの基、より好ましくはエーテル基若しくはカルボニル基又はその両方を含む基、更に好ましくはカルボキシ基を有している。例えば2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸等のビス(ヒドロキシメチル)酢酸化合物が挙げられる。式(1-3B)において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{B}}$ はポリアルキレンオキシド鎖を示す。式(1-3C)において、 $\text{R}^{\text{P}2\text{C}}$ は炭化水素ポリマー鎖を示す。 $\text{R}^{\text{P}2\text{A}}$ としてとりうる低分子量の炭化水素基からなる鎖、 $\text{R}^{\text{P}2\text{B}}$ としてとりうるポリアルキレンオキシド鎖及び $\text{R}^{\text{P}2\text{C}}$ としてとりうる炭化水素ポリマー鎖は、それぞれ、上記式(1-3)における $\text{R}^{\text{P}2}$ としてとりうる脂肪族の炭化水素基、ポリアルキレンオキシド鎖及び炭化水素ポリマー鎖と同義であり、好ましいものも同じである。

なお、バインダーを構成するポリマー中における上記各式で表される構成成分の含有量は後述する。

[0072] 逐次重合系ポリマーは、上記各式で表される構成成分以外の構成成分を有していてもよい。このような構成成分は、上記各式で表される構成成分を導く原料化合物と逐次重合可能なものであれば特に制限されない。

[0073] 逐次重合系ポリマー中の上記各式(1-1)～式(1-6)で表される構成成分の(合計)含有率は、特に限定されないが、5～100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く、80～100質量%であることが更に好ましい。この含有率の上限値は、上記100質量%にかかわらず、例えば、90質量%以下とすることもできる。

逐次重合系ポリマー中の、上記各式で表される構成成分以外の構成成分の

含有量は、特に限定されないが、50質量%以下であることが好ましい。

[0074] 逐次重合系ポリマーが上記式(1-1)～式(1-6)のいずれかで表される構成成分を有する場合、その含有量は、特に制限されず、以下の範囲に設定できる。

すなわち、逐次重合系ポリマー中の、式(1-1)若しくは式(1-2)で表される構成成分、又は式(1-5)で表されるカルボン酸二無水物由来の構成成分の含有量は、特に制限されず、10～50モル%であることが好ましく、20～50モル%であることがより好ましく、30～50モル%であることが更に好ましい。

逐次重合系ポリマー中の、式(1-3)、式(1-4)又は式(1-6)で表される構成成分の含有量は、特に制限されず、10～50モル%であることが好ましく、20～50モル%であることがより好ましく、30～50モル%であることが更に好ましい。

[0075] 式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が低分子量の炭化水素基からなる鎖である構成成分（例えば上記式(1-3A)で表される構成成分）の、逐次重合系ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、例えば、0～50モル%であることが好ましく、1～30モル%であることがより好ましく、2～20モル%であることが更に好ましく、4～10モル%であることが更に好ましい。

式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が分子鎖として上記ポリアルキレンオキシド鎖である構成成分（例えば上記式(1-3B)で表される構成成分）の、逐次重合系ポリマー中の含有量は、特に制限されないが、例えば、0～50モル%であることが好ましく、10～45モル%であることがより好ましく、20～43モル%であることが更に好ましい。

式(1-3)又は式(1-4)で表される構成成分のうち、 R^{P2} が分子鎖として上記炭化水素ポリマー鎖である構成成分（例えば上記式(1-3C)で表される構成成分）の、逐次重合系ポリマー中の含有量は、特に制限され

ないが、例えば、0～50モル%であることが好ましく、1～45モル%であることがより好ましく、3～40モル%であることが更に好ましく、3～30モル%であることが更に好ましく、3～20モル%であることが更に好ましく、3～10モル%であることが更に好ましい。

[0076] なお、逐次重合系ポリマーが各式で表される構成成分を複数有する場合、各構成成分の上記含有量は合計含有量とする。

[0077] 逐次重合系ポリマーは、主鎖が有する結合の種類に応じて公知の方法により原料化合物を選択し、原料化合物を重付加又は縮重合等して、合成することができる。合成方法としては、例えば、国際公開第2018/151118号を参照できる。

[0078] 逐次重合系ポリマーとしてとりうる、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミドの各ポリマーとしては、実施例で合成したもの他に、例えば、国際公開第2018/020827号及び国際公開第2015/046313号、更には特開2015-088480号公報に記載の各ポリマー等を挙げることができる。

[0079] ー 連鎖重合系ポリマー ー

バインダーを形成するポリマーとして好適な連鎖重合系のポリマーは、非芳香族性の炭素-炭素二重結合を有する1種又は2種以上のモノマーが連鎖重合してなるポリマーである。中でも、上述の、含フッ素ポリマー、炭化水素系ポリマー、ビニル系ポリマー又は(メタ)アクリルポリマーが好ましく、(メタ)アクリルポリマーがより好ましい。

[0080] 含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(PTFE)、ポリビニレンジフルオリド(PVdF)、ポリビニレ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(PVdF-HFP)が挙げられる。この共重合体において、PVdFとHFPとの共重合比[PVdF:HFP](質量比)は、特に限定されないが、分散安定性の点で、9:1～5:5が好ましく、9:1～7:3がより好ましい。

[0081] 炭化水素系ポリマーとしては、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）等が挙げられる。本発明において、炭化水素系ポリマーは、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。

ビニル系ポリマーとしては、（メタ）アクリル化合物（M1）以外のビニル系モノマーを例えば50モル%以上含有するポリマーが挙げられる。ビニル系モノマーとしては、後述するビニル化合物等が挙げられる。ビニル系ポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニル、又はこれらを含む共重合体等が挙げられる。

このビニル系ポリマーは、ビニル系モノマー由来の構成成分以外に、後述する（メタ）アクリルポリマーを形成する（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分、更には後述するマクロモノマーに由来する構成成分（MM）を有することが好ましい。ビニル系モノマー由来の構成成分の含有量は、

（メタ）アクリルポリマーにおける（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分の含有量と同じであることが好ましい。（メタ）アクリル化合物（M1）由来の構成成分の含有量は、ポリマー中、50モル%未満であれば特に制限されないが、0～40モル%であることが好ましく、5～35モル%であることがより好ましい。構成成分（MM）の含有量は（メタ）アクリル

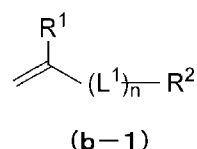
ポリマーにおける含有量と同じであることが好ましい。

[0082] (メタ) アクリルポリマーとしては、(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及び(メタ) アクリルニトリル化合物から選択される少なくとも1種の(メタ) アクリル化合物(M1)を(共)重合して得られるポリマーが好ましい。また、(メタ) アクリル化合物(M1)とその他の重合性化合物(M2)との共重合体からなる(メタ) アクリルポリマーも好ましい。その他の重合性化合物(M2)としては、特に制限されず、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、アリル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、イタコン酸ジアルキル化合物等のビニル化合物が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「ビニル系モノマー」が挙げられる。

(メタ) アクリルポリマー中におけるその他の重合性化合物(M2)の含有量は、特に制限されないが、例えば50モル%未満とすることができる。

[0083] (メタ) アクリルポリマーの構成成分を導く(メタ) アクリル化合物(M1)及びビニル化合物(M2)としては、下記式(b-1)で表される化合物が好ましい。

[0084] [化7]



[0085] 式中、R¹は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基(炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ましく、1~6が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~24が好ましく、2~12がより好ましく、2~6が特に好ましい)、アルキニル基(炭素数2~24が好ましく、2~12がより好ましく、2~6が特に好ましい)、又はアリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましい)を表す。中でも水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0086] R^2 は、水素原子又は置換基を示す。 R^2 として採りうる置換基は、特に限定されないが、アルキル基（炭素数1～30が好ましく、1～24がより好ましく、1～12が特に好ましく、分岐鎖でもよいが直鎖が好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい）、シアノ基、ヒドロキシ基、スルファニル基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい）が挙げられる。

酸素原子を含有する脂肪族複素環基は、エポキシ基含有基、オキセタン基含有基、テトラヒドロフリル基含有基などが好ましい。

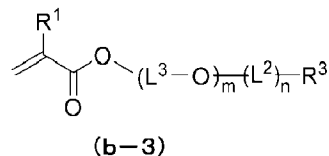
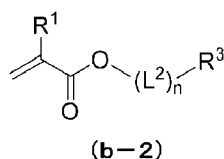
[0087] L^1 は、連結基であり、特に限定されないが、例えば、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基、炭素数2～6（好ましくは2～3）のアルケニレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ $-NR^N-$ ）、カルボニル基、リン酸連結基（ $-O-P(OH)(O)-O-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-P(OH)(O)-O-$ ）、又はそれらの組み合わせに係る基等が挙げられ、 $-CO-O-$ 基、 $-CO-N(R^N)-$ 基（ R^N は上述の通り。）が好ましい。上記連結基は任意の置換基を有していてもよい。連結基を構成する原子の数及び連結原子数は後述する通りである。任意の置換基としては、後記置換基Zが挙げられ、例えば、アルキル基又はハロゲン原子などが挙げられる。

[0088] n は0又は1であり、1が好ましい。ただし、 $-(L^1)_n-R^2$ が1種の置換基（例えばアルキル基）を示す場合、 n を0とし、 R^2 を置換基（アルキル基）とする。

[0089] 上記（メタ）アクリル化合物（M1）としては、下記式（b-2）又は（b-3）で表される化合物も好ましい。

[0090]

[化8]



[0091] R^1 、 n は上記式 (b-1) と同義である。

R^3 は、 R^2 と同義である。

L^2 は、連結基であり、上記 L^1 と同義である。

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

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

[0092] 上記式 (b-1) ～ (b-3) において、重合性基を形成する炭素原子であって R^1 が結合していない炭素原子は無置換炭素原子 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) として表しているが、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 としてとりうる上記基が挙げられる。

また、式 (b-1) ～ (b-3) において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を損なわない範囲で置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば後述する置換基Z及び官能基群 (I) から選択される基が挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、スルファニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基等が挙げられる。

[0093] バインダーを構成するポリマーが連鎖重合系のポリマー、好ましくは付加重合系のポリマーである場合、質量平均分子量が1,000以上のマクロモノマーに由来する構成成分 (MM) を有することが好ましい。

[0094] マクロモノマーの質量平均分子量（上記測定方法による）は、2,000以上であることが好ましく、3,000以上であることがより好ましい。上限としては、500,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましい。

下であることがより好ましく、30,000以下であることが特に好ましい。バインダーを構成するポリマーが上記範囲の質量平均分子量をもつマクロモノマー由来の構成成分（MM）を有することで、更に良好に有機溶媒、特に非極性溶媒に均一に分散できる。なお、構成成分（MM）の質量平均分子量は、バインダーを構成するポリマーを合成するときに組み込むマクロモノマーの質量平均分子量を測定することで同定することができる。

[0095] マクロモノマーのSP値は、特に限定されないが、10以下であることが好ましく、9.5以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、5以上であることが实际的である。SP値は有機溶剤に分散する特性を示す指標となる。ここで、マクロモノマーを特定の分子量以上とし、好ましくは上記SP値以上とすることで、固体粒子との結着性を向上させ、かつ、これにより溶剤との親和性を高め、安定に分散させることができる。

—SP値の定義—

本発明において、SP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求める（H. L. Hoy JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY Vol. 42, No. 541, 1970, 76-118、及びPOLYMER HANDBOOK 4th、59章、VII 686ページ Table 5、Table 6及びTable 6中の下記式参照）。また、SP値については単位を省略して示しているが、その単位は $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ である。なお、構成成分（MM）のSP値は、マクロモノマーのSP値とほぼ変わらず、それにより評価してもよい。

本発明において、ポリマーのSP値（ SP_p ）は、ポリマーを構成する各繰り返し単位のSP値を、それぞれ、 SP_1 、 SP_2 ・・・、各繰り返し単位の質量分率を W_1 、 W_2 ・・・とした場合、下記式で算出される値とする。

$$SP_p^2 = (SP_1^2 \times W_1) + (SP_2^2 \times W_2) + \dots$$

[0096]

[化9]

$$\delta_t = \frac{F_t + \frac{B}{\bar{n}}}{V}; B = 277$$

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

$$F_t = \sum n_i F_{t,i} \quad V = \sum n_i V_i$$

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

上記式中、 $F_{t,i}$ は各構成単位のもル引力関数を示し、 V_i は各構成単位のもル体積を示し、 $\Delta_{T,i}^{(P)}$ は各構成単位の補正值を示し、 n_i は各構成単位の数を示す。

[0097] マクロモノマーは、質量平均分子量が1,000以上のものであれば特に限定されないが、エチレン性不飽和結合を有する基等の重合性基に結合する重合鎖を有するマクロモノマーが好ましい。マクロモノマーが有する重合鎖は、ポリマーの主鎖に対して側鎖（グラフト鎖）を構成する。

[0098] 上記重合鎖は有機溶媒への分散性を更に良化する働きを有する。これにより、固体粒子間の界面抵抗の抑制と結着性の良化との両立が更に図られる。

[0099] マクロモノマーが有する重合性基は、特に限定されず、詳細は後述するが、例えば各種のビニル基、（メタ）アクリロイル基を挙げることができ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0100] マクロモノマーが有する重合鎖は、特に限定されず、通常のポリマー成分を適用することができる。例えば、（メタ）アクリル樹脂の鎖、ポリビニル樹脂の鎖、ポリシロキサン鎖、ポリアルキレンエーテル鎖、炭化水素鎖等が挙げられ、（メタ）アクリル樹脂の鎖又はポリシロキサン鎖が好ましい。

（メタ）アクリル樹脂の鎖は、（メタ）アクリル酸化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物及び（メタ）アクリロニトリル化合物から選ばれる（メタ）アクリル化合物に由来する構成成分を含むことが好ましく、2種以上

の（メタ）アクリル化合物の重合体であってもよい。（メタ）アクリル化合物は上記（メタ）アクリル化合物（M1）と同義である。ポリシロキサン鎖は、特に限定されないが、アルキル基若しくはアリール基を有するシロキサンの重合体が挙げられる。炭化水素鎖としては、上述した炭化水素系ポリマーからなる鎖が挙げられる。

[0101] 上記マクロモノマーは下記式（b-11）で表される重合性基を有することが好ましい。下記式中、 R^{11} は R^1 と同義である。*は結合位置である。

[0102] [化10]



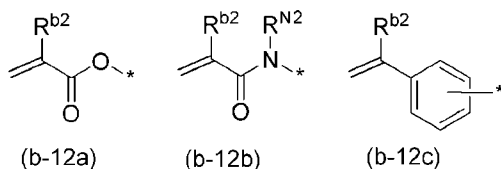
(b-11)

[0103] マクロモノマーは、上記重合性基と上記重合鎖とを連結する連結基を有することが好ましい。この連結基は、通常、マクロモノマーの側鎖に組み込まれる。連結基は、特に限定されないが、上述の式（b-1）における連結基 L^1 で説明した基等が挙げられる。

本発明において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることが更に好ましく、1～6であることが特に好ましい。連結基の連結原子数は10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ最少の原子数をいう。例えば、 $-CH_2-C(=O)-O-$ の場合、連結基を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は3となる。

[0104] 上記マクロモノマーとしては、下記式（b-12a）～（b-12c）のいずれかで表される重合性部位を有することが好ましい。

[0105] [化11]



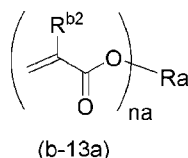
[0106] R^{b2} は R^1 と同義である。 $*$ は結合位置である。 R^{N2} は後述する R^{N1} と同義である。式(b-12c)のベンゼン環には任意の置換基Zが置換していてもよい。

$*$ の結合位置の先に存在する構造部としては、マクロモノマーとしての分子量を満たせば特に限定されないが、(好ましくは連結基を介して結合してもよい)上記重合鎖が好ましい。このとき、連結基及び重合鎖はそれぞれ置換基Zを有していてもよく、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子)などを有していてもよい。

上記式(b-11)で表される重合性基及び上記式(b-12a)～(b-12c)のいずれかで表される重合性部位において、重合性基を形成する炭素原子であって R^{11} 又は R^{b2} が結合していない炭素原子は無置換炭素原子として表しているが、上述のように、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 としてとりうる上記基が挙げられる。

[0107] 上記マクロモノマーは、下記式(b-13a)で表される化合物であることが好ましい。

[0108] [化12]



[0109] R^{b2} は、 R^1 と同義である。

n_a は特に限定されないが、好ましくは1～6の整数であり、より好ましくは1又は2であり、更に好ましくは1である。

[0110] R_a は、 n_a が1のときは置換基、 n_a が2以上のときは連結基を表す。

R_a としてとりうる置換基としては、特に限定されないが、上記重合鎖が好ましく、(メタ)アクリル樹脂の鎖又はポリシロキサン鎖がより好ましい。

R_a は、式(b-13a)中の酸素原子(—O—)に直接結合していても

よく、連結基を介して結合していてもよい。この連結基としては、特に限定されないが、上述の、重合性基と重合鎖とを連結する連結基が挙げられる。

[0111] R^a が連結基であるとき、その連結基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1～30のアルカン連結基、炭素数3～12のシクロアルカン連結基、炭素数6～24のアリール連結基、炭素数3～12のヘテロアリール連結基、エーテル基、スルフィド基、ホスフィニデン基 ($-PR-$: R は水素原子若しくは炭素数1～6のアルキル基)、シリレン基 ($-Si(R^{Si})_2-$: R^{Si} は水素原子若しくは炭素数1～6のアルキル基)、カルボニル基、イミノ基 ($-NR^{N1}-$: R^{N1} は水素原子又は置換基を示し、好ましくは水素原子、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)、又はその組み合わせであることが好ましい。

[0112] 上述のマクロモノマー以外のマクロモノマーとしては、例えば、特開2015-88486号公報に記載の「マクロモノマー(X)」が挙げられる。

[0113] (メタ)アクリルポリマーは、(メタ)アクリル化合物(M1)由来の構成成分、ビニル化合物(M2)由来の構成成分、マクロモノマーに由来する構成成分(MM)、これらの構成成分を導く化合物と共重合可能な他の構成成分を含むことができ、(メタ)アクリル化合物(M1)由来の構成成分を含み、更にマクロモノマーに由来する構成成分(MM)を含むことが好ましく、ビニル化合物(M2)由来の構成成分及び他の構成成分を含んでいてもよい。

[0114] (メタ)アクリル化合物(M1)に由来する構成成分の、(メタ)アクリルポリマー中の含有量は、特に限定されないが、1～99.9モル%であることが好ましく、5～99モル%であることがより好ましく、10～99モル%であることが特に好ましい。

構成成分(MM)の、(メタ)アクリルポリマー中の含有量は、特に限定されないが、0～60モル%であることが好ましく、0.2～50モル%であることがより好ましく、0.5～40モル%であることが更に好ましい。上記範囲の含有量であると、無機固体電解質含有組成物の分散性と固体粒子

間等の結着性とイオン伝導性とを高い水準で発揮できる。

ビニル化合物（M2）に由来する構成成分の、（メタ）アクリルポリマー中の含有量は、特に限定されないが、0～30モル％であることが好ましく、0～20モル％であることがより好ましく、0～10モル％であることが特に好ましい。

（メタ）アクリルポリマーが後述する官能基を有する場合、上記構成成分のいずれが官能基を有していてもよく、官能基を有する構成成分の含有量は、後述する通りであるが、上記含有量も満たす。

[0115] — 官能基 —

バインダーを形成するポリマーは、特にバインダーAを形成するポリマーとして適用される場合、無機固体電解質等の固体粒子の表面への濡れ性又は吸着性を高めるための官能基を有することが好ましい。このような官能基としては、固体粒子の表面において水素結合等の物理的相互作用を示す基及び固体粒子の表面に存在する基と化学結合を形成し得る基が挙げられ、具体的には、下記官能基群（I）から選択される基を少なくとも1つ有することがより好ましい。ただし、固体粒子の表面への濡れ性又は吸着性をより効果的に発現する観点からは、官能基同士で結合を形成することが可能な2種以上の基を有さないことが好ましい。

<官能基群（I）>

カルボキシ基、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、ヒドロキシ基、スルファニル基、イソシアナト基、アルコキシシリル基及び3環以上の縮環構造を有する基

[0116] スルホン酸基及びリン酸基は、その塩でもよく、例えば、ナトリウム塩及びカルシウム塩が挙げられる。

アルコキシシリル基は、少なくとも一つのアルコキシ基（炭素数は1～12が好ましい。）でSi原子が置換されたシリル基であればよく、Si原子上のその他の置換基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。アルコキシシリル基としては、例えば、後述の置換基Zにおけるアルコキシシ

リル基の記載が好ましく適用できる。

3環以上の縮環構造を有する基は、コレステロール環構造を有する基、又は3環以上の芳香族環が縮環した構造を有する基が好ましく、コレステロール残基又はピレニル基がより好ましい。

[0117] カルボキシ基、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、リン酸基 ($-\text{PO}_4\text{H}_2$)、ヒドロキシ基及びアルコキシシリル基は無機固体電解質又は正極活物質との吸着性が高く、3環以上の縮環構造を有する基は負極活物質等との吸着性が高い。アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、スルファニル基及びイソシアナト基は無機固体電解質との吸着性が高い。

[0118] バインダーを形成するポリマーは、上記官能基群 (I) から選択される官能基を、ポリマーを形成するいずれの構成成分に有していてもよく、またポリマーの主鎖又は側鎖のいずれに有していてもよい。

バインダーAを形成するポリマー中における官能基群 (I) から選択される官能基の含有量は、特に制限されないが、例えば、上記官能基群 (I) から選択される官能基を有する構成成分の、バインダーを形成するポリマーを構成する全構成成分中の割合は、0.01～50モル%が好ましく、0.02～49モル%が好ましく、0.1～40モル%がより好ましく、1～30モル%が更に好ましく、3～25モル%が特に好ましい。

一方、バインダーを形成するポリマーは、バインダーBを形成するポリマーとして適用される場合、上述の範囲の吸着率を満たす限り、上記官能基を有していてもよく、有さないことが好ましい。バインダーBを形成するポリマー中における官能基群 (I) から選択される官能基の含有量は、特に制限されないが、上記官能基群 (I) から選択される官能基を有する構成成分の、バインダーを形成するポリマーを構成する全構成成分中の割合は、20モル%以下が好ましく、5モル%以下が好ましく、1モル%以下がより好ましく、0.7モル%以下が更に好ましい。

[0119] バインダーを形成するポリマー (各構成成分及び原料化合物) 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。

— 置換基Z —

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等、本明細書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、本明細書においてアリールオキシ基というときにはアリーロイルオキシ基を含む意味である。）、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)、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($-NH_2$)、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、アリー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、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ、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、 $-P(R^P)_2$ ）、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。

[0120] （バインダー又はバインダーを形成するポリマーの物性若しくは特性等）

バインダーを形成するポリマーは、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、全固体二次電池の使用開始時にポリマーが上記範囲の質量平均分子量であることである。

[0121] バインダー（ポリマー）は、有機溶媒に対して可溶であってもよく、有機溶媒に対して不溶（の粒子）であってもよい。

本発明において、有機溶媒に対して不溶であるとは、実施例に記載の方法により算出される、非極性溶媒に対する溶解度が1質量%以下であることを意味し、有機溶媒に対して可溶であるとは、実施例に記載の方法により算出される、非極性溶媒に対する溶解度が1質量%を越えていること、好ましくは2質量%以上であることを意味する。

バインダーは、無機固体電解質含有組成物中において、例えば有機溶媒に溶解して存在していてもよく（溶解して存在するバインダーを溶解型バインダーという。）、有機溶媒に溶解せず固体状で存在（好ましくは分散）していてもよい（固体状で存在するバインダーを粒子状バインダーという。）。

本発明において、バインダーAは、無機固体電解質含有組成物中、更には固体電解質層又は活物質層（塗布乾燥層）において粒子状バインダーであることが、分散性及び電池特性の点、更には電池抵抗の点で、好ましい。一方、バインダーBは、無機固体電解質含有組成物中において溶解型バインダーであることが、分散性の点で、好ましい。

[0122] バインダーが粒子状バインダーである場合、その形状は、特に制限されず、扁平状、無定形等であってもよいが、球状若しくは顆粒状が好ましい。粒子状バインダーの粒子径は、特に制限されないが、1000nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることが更に好ましい。下限値は1nm以上であり、5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることが更に好ましい。粒子状バインダーの平均粒径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様に測定できる。

なお、全固体二次電池の構成層における粒子状バインダーの粒子径は、例

例えば、電池を分解して粒子状バインダーを含有する構成層を剥がした後、その構成層について測定を行い、予め測定していた粒子状バインダー以外の粒子の粒子径の測定値を排除することにより、測定することができる。

粒子状バインダーの粒子径は、例えば、有機溶媒の種類、ポリマー中の構成成分の含有量及び含有量等により、調整できる。

[0123] バインダー（ポリマー）の水分濃度は、100ppm（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。

バインダーを形成するポリマーは、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。

[0124] バインダーを形成するポリマーの質量平均分子量は、特に制限されない。例えば、15,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましく、50,000以上が更に好ましい。上限としては、5,000,000以下が実質的であるが、4,000,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましい。

バインダーBを形成するポリマーの質量平均分子量は、特に制限されず上記範囲にあることが好ましいが、上記範囲のうち、分散性及び結着性の点で、20,000～5,000,000がより好ましく、50,000～4,000,000が更に好ましく、200,000～3,000,000が特に好ましい。

[0125] 一分子量の測定－

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

(条件1)

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

キャリア：10mM LiBr／N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

(条件2)

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel 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：1.0ml/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0126] バインダーを形成するポリマーの具体例としては実施例で合成したもの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。

[0127] <有機溶媒>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上記の各成分を分散又は溶解させる分散媒として、有機溶媒を含有する。

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、各種溶媒が挙げられ、具体例としては、アルコール化合物、エーテル化合物、アミド化合物、アミン化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、ニトリル化合物、エステル化合物等が挙げられる。

有機溶媒としては、非極性有機溶媒（疎水性の有機溶媒）でも極性有機溶

媒（親水性の有機溶媒）でもよいが、優れた分散性を発現できる点で、非極性有機溶媒が好ましい。非極性有機溶媒とは、一般に水に対する親和性が低い性質をいうが、本発明においては、 $\log P$ 値が1.5～6の有機溶媒であることが好ましく、例えば、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、香族化合物、脂肪族化合物等が挙げられる。

[0128] 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。

[0129] エーテル化合物としては、アルキレングリコール（トリエチレングリコール等）、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、ジプロピレングリコール、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メチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、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、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。

[0130] 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。

[0131] アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

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

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

脂肪族化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、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、酢酸ブチル、酢酸プロピル、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、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、ピバル酸プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ブチル、ピバル酸イソブチルなどが挙げられる。

[0132] 本発明においては、中でも、エーテル化合物、ケトン化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル化合物が好ましく、エステル化合物、ケトン化合物又はエーテル化合物がより好ましい。

[0133] 上記有機溶媒は、1種を単独で含有していてもよいが、2種以上を含有していることが、初期分散性、特に分散安定性の点で、好ましい。無機固体電

解質含有組成物に含有される有機溶媒の種類数は、2～4種がより好ましく、2種又は3種が更に好ましい。有機溶媒が2種以上の化合物（有機溶媒）で構成される場合、その組み合わせは特に制限されないが、これらは互いに相分離せずに相溶することが好ましい。

例えば、炭化水素化合物を含むことが好ましい態様の1つである。炭化水素化合物は上述の芳香族化合物と脂肪族化合物のうち炭化水素で構成された化合物である。この態様において、有機溶媒中に占める炭化水素化合物の割合は、25質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上がより一層好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましく、90質量%以上が最も好ましい。有機溶媒は炭化水素化合物からなることも好ましい態様の1つである。

[0134] 有機溶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。

[0135] 有機溶媒を構成する化合物は、 $CL \log P$ 値が1以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2以上であることが更に好ましく、3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、10以下であることが实际的であり、6以下であることが好ましい。

本発明において、 $CL \log P$ 値とは、1-オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $L \log P$ を計算によって求めた値である。 $CL \log P$ 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知のものをを用いることができるが、特に断らない限り、PerkinElmer社のChemDrawを用いて構造を描画し、算出した値とする。

有機溶媒を2種以上含有する場合、有機溶媒の $CL \log P$ 値は、各有機溶媒の $CL \log P$ 値と質量分率との積の和とする。

[0136] このような有機溶媒を上記したものの中から挙げると、トルエン（ $CL \log P = 2.5$ ）、キシレン（ $CL \log P = 3.12$ ）、ヘキサン（ $CL \log P = 3.9$ ）、ヘプタン（ $CL \log P = 4.4$ ）、オクタン（ CL

o g P = 4.9)、シクロヘキサン (C L o g P = 3.4)、シクロオクタン (C L o g P = 4.5)、デカリン (C L o g P = 4.8)、ジイソブチルケトン (D I B K、C L o g P = 3.0)、ジブチルエーテル (D B E、C L o g P = 2.57)、酪酸ブチル (C L o g P = 2.8)、トリブチルアミン (C L o g P = 4.8)、メチルイソブチルケトン (M I B K、C I o g P = 1.31)、エチルシクロヘキサン (E C H、C I o g P = 3.4) 等がある。

[0137] 本発明において、有機溶媒は、C I o g P 値が 1.5 以上 3 未満である有機溶媒 B を少なくとも 1 種含むことが好ましい態様の 1 つである。これにより、初期分散性、特に分散安定性を更に良化でき、しかも無機固体電解質の分解（劣化）を抑制できる。このような有機溶媒 B は、上記各化合物から C I o g P 値を満たす溶媒を適宜に選択することができ、例えば、D B E、酪酸ブチルが挙げられる。

有機溶媒中に占める有機溶媒 B の割合は、10 質量%以上が好ましく、20 質量%以上がより好ましく、30 質量%以上がより一層好ましく、50 質量%以上が更に好ましい。上限値は、特に制限されず、100 質量%とすることもでき、99.9 質量%以下が好ましく、99 質量%以下がより好ましい。

[0138] 本発明において、有機溶媒は、C I o g P 値が 3 以上 6 未満である有機溶媒 A と、C I o g P 値が 1.5 以上 3 未満である有機溶媒 B とをそれぞれ少なくとも 1 種ずつ含むことが、初期分散性、特に分散安定性の改善、更には無機固体電解質の劣化抑制の点で、好ましい。

有機溶媒 A としては、上記各化合物から C I o g P 値を満たす溶媒を適宜に選択することができるが、非極性溶媒、具体的にはエステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物等が好ましい。有機溶媒 B としては上述の通りである。

有機溶媒 A 及び有機溶媒 B を含む溶媒全体としての C I o g P 値は、特に制限されないが、有機溶媒を構成する化合物の上記 C I o g P 値と同義であ

り、好ましい範囲も同じである。

有機溶媒中に占める有機溶媒 A の割合は、0.1 質量%以上が好ましく、0.5 質量%以上がより好ましく、1 質量%以上が更に好ましく、5 質量%以上が特に好ましい。上限値は、特に制限されず、95 質量%以下が好ましく、80 質量%以下がより好ましい。有機溶媒中に占める有機溶媒 B の割合は、上限が100質量%とならないこと以外は、上述の、有機溶媒中に占める有機溶媒 B の割合と同じである。また、有機溶媒 A の含有量と有機溶媒 B の含有量との質量比（有機溶媒 A の含有量：有機溶媒 B の含有量）は、特に制限されないが、例えば、1：99～99：1であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましい。

[0139] 有機溶媒は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることが更に好ましい。

[0140] 本発明において、無機固体電解質含有組成物中の、有機溶媒の含有量は、特に制限されず適宜に設定することができる。例えば、無機固体電解質含有組成物中、20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましく、40～60質量%が特に好ましい。

[0141] <活物質>

本発明の無機固体電解質含有組成物には、周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有することもできる。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）を含有する無機固体電解質含有組成物を電極層用組成物（正極層用組成物又は負極層用組成物）ということがある。

[0142] （正極活物質）

正極活物質は、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。

[0143] （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（ニッケルマンガコバルト酸リチウム[NMC]）及びLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂（マンガ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、LiMn₂O₄（LMO）、LiCoMnO₄、Li₂FeMn₃O₈、Li₂CuMn₃O₈、Li₂CrMn₃O₈及びLi₂NiMn₃O₈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、LiFePO₄及びLi₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類並びにLi₃V₂(PO₄)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、 LiCoO_2 又はNMCがより好ましい。

[0144] 正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。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測定できる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機又は分級機が用いられる。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などが好適に用いられる。粉砕時には水又はメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も行うことができる。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、風力分級機など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。

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。

[0145] 正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積 (cm^2) 当たりの正極活物質の質量 (mg) (目付量) は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

[0146] 正極活物質の、無機固体電解質含有組成物中における含有量は特に制限されず、固形分100質量%において、10～97質量%が好ましく、30～95質量%がより好ましく、40～93質量%が更に好ましく、50～90質量%が特に好ましい。

[0147] (負極活物質)

負極活物質は、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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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負極活物質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。

[0151] 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）も好ましく挙げられる。具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （チタン酸リチウム $[\text{LTO}]$ ）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。

[0152] 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が挙げられる。

[0153] 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、充放電による膨張収縮が大きくなるため固体粒子の結着性が低下するが、本発明では上述のバインダーA及びBを併用することにより高い結着性を達成できる。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）、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（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 を挙げることでもある。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の体積平均粒子径は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。負極活物質粒子の体積平均粒子径は、上記無機固体電解質の平均粒径と同様に測定できる。所定の粒子径にするには、正極活物質と同様に、通常の粉

砕機若しくは分級機が用いられる。

[0157] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積 (cm^2) 当たりの負極活物質の質量 (mg) (目付量) は特に制限されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができ、例えば、 $1 \sim 100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることができる。

[0158] 負極活物質の、無機固体電解質含有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。

[0159] 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。

[0160] (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。

[0161] <導電助剤>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、導電助剤を適宜含有してもよく、特に負極活物質としてのケイ素原子含有活物質は導電助剤と併用されることが好ましい。

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

[0162] 導電助剤は、1種を含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。

導電助剤の形状は、特に制限されないが、粒子状が好ましい。

本発明の無機固体電解質含有組成物が導電助剤を含む場合、無機固体電解質含有組成物中の導電助剤の含有量は、0～10質量%が好ましい。

[0163] <リチウム塩>

本発明の無機固体電解質含有組成物は、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の段落0082～0085記載のリチウム塩が好ましい。

本発明の無機固体電解質含有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。

[0164] ＜分散剤＞

本発明の無機固体電解質含有組成物は、上述のバインダーが分散剤としても機能するため、この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。

[0165] ＜他の添加剤＞

本発明の無機固体電解質含有組成物は、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、上記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。

[0166] （無機固体電解質含有組成物の調製）

本発明の無機固体電解質含有組成物は、無機固体電解質、上記バインダー、有機溶媒、更には適宜に、リチウム塩、任意の他の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより、混合物として、好ましくはスラリー

一として、調製することができる。

混合方法は特に制限されず、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。混合する環境は特に制限されないが、乾燥空気下又は不活性ガス下等が挙げられる。

本発明の活物質層形成用組成物は、固体粒子の（再）凝集を抑えて、長期に亘って高度に分散した固体粒子を含有した分散液とすることができる。

[0167] [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す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ことがある。

[0168] 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。

本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、基材上に、本発明の無機固体電解質含有組成物で構成した層、通常固体電解質層と、保護層とをこの順で有するシートが挙げられる。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、本発明の無機固体電解質含有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厚さは、後述する全固体二次電池において説明する各層の厚

さと同じである。

[0169] 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。

[0170] 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、本発明の無機固体電解質含有組成物（電極層用組成物）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厚さは、後述する全固体二次電池において説明する各層の厚さと同じである。本発明の電極シートは上述の他の層を有してもよい。

[0171] 本発明の全固体二次電池用シートは、固体電解質層及び活物質層の少なくとも1層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成され、この層における固体粒子同士が強固に結着している。また、全固体二次電池用電極シートにおいて本発明の無機固体電解質含有組成物で形成された活物質層は、集電体とも強固に結着している。本発明においては、固体粒子間の界面抵抗の上昇を効果的に抑えることもできる。したがって、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として好適に用いられる。

本発明の全固体二次電池用シートを用いて全固体二次電池を製造すると、優れた電池性能を示す。

[0172] [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、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。例えば、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）して無機固体電解質含有組成物からなる層（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。ここで、塗布乾燥層とは、本発明の無機固体電解質含有組成物を塗布し、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、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いてなり、本発明の無機固体電解質含有組成物から有機溶媒を除去した組成からなる層）をいう。活物質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。

[0173] 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。

[0174] [全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、この正極活物質層に対向する負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間に配置された固体電解質層とを有する。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。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成されることが好ましく、全ての層が本発明の無機固体電解質含有組成物で形成される態様も好ましい。本発明の無機固体電解質含有組成物で形成された活物質層又は固体電解質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、本発明の無機固体電解質含有組成物の固形分におけるものと同じである。なお、活物質層又は固体電解質層が本発明の無機固体電解質含有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。

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、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも1層の厚さが、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

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。

[0175] <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。

[0176] 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。

[0177] 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、負極に蓄積されたリチウムイオン（ 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。

[0178] 図1に示す層構成を有する全固体二次電池を2032型コインケースに入れる場合、この全固体二次電池を全固体二次電池用電極シートと称し、この全固体二次電池用電極シートを2032型コインケースに入れて作製した電池を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

[0179] （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無機固体電解質含有組成物で形成されている。この全固体二次電池10は優れた電池性能を示す。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。

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。

[0180] 本発明において、上述のバインダーA及びBを無機固体電解質又は活物質等の固体粒子と組み合わせて用いると、上述のように、固体粒子の結着性を高めて、固体粒子同士の接触不良、集電体からの固体粒子の剥がれを抑えることができる。更に、固体粒子間の界面抵抗の上昇、固体粒子と集電体の界

面抵抗の上昇を抑えることもできる。そのため、本発明の全固体二次電池は優れた電池性能を示す。

[0181] 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。

[0182] 正極集電体 5 及び負極集電体 1 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。

[0183] 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、1～500 μm 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。

[0184] 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、部材等を適宜

介在若しくは配設してもよい。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。

[0185] [全固体二次電池の製造]

全固体二次電池は、常法によって、製造できる。具体的には、全固体二次電池は、本発明の無機固体電解質含有組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。しかも、本発明の無機固体電解質含有組成物は分散安定性に優れているから、無機固体電解質含有組成物の調製と各層の成膜とを時間的に連続して（組成物の調製直後に）実施しなくても、電池性能の劣化を抑えた全固体二次電池を製造できる。このように、本発明は、優れた電池性能を示し、好適には小さな電気抵抗を示す全固体二次電池を柔軟な製造条件で製造できる。以下、詳述する。

[0186] 本発明の全固体二次電池は、本発明の無機固体電解質含有組成物を、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。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料（正極層用組成物）として、正極活物質を含有する無機固体電解質含有組成物を塗布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無機固体電解質含有組成物を塗布して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極用材料（負極層用組成物）として、負極活物質を含有する無機固体電解質含有組成物を塗布して、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。

[0187] 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、負極用材料（負極層用組成物）として、負極活物質を含有する無機固体電解質含有組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、無機固体電解質含有組成物を基材上に塗布して、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。

[0188] 固体電解質層等は、例えば基板若しくは活物質層上で、無機固体電解質含有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、正極層用組成物、無機固体電解質含有組成物及び負極層用組成物のいずれか1つに本発明の無機固体電解質含有組成物を用いればよく、いずれも、本発明の無機固体電解質含有組成物を用いることが好ましい。

[0189] <各層の形成（成膜）>

無機固体電解質含有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。

このとき、無機固体電解質含有組成物は、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、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、非加圧でも良好なイオン伝導度を得ることができる。

[0190] 上記のようにして、本発明の無機固体電解質含有組成物を塗布乾燥すると、固体粒子が強固に結着し、更に固体粒子間の界面抵抗が小さな、塗布乾燥層を形成することができる。

[0191] 無機固体電解質含有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、塗布した無機固体電解質含有組成物は、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。一方、無機固体電解質とバインダーが共存する場合、バインダ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、一般的には上述のバインダーの融点を越えない温度である。

加圧は塗布溶媒又は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。

[0192] 加圧中の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厚さ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。

[0193] <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。

[0194] [全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に制限はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源などが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、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。

实施例

[0195] 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。

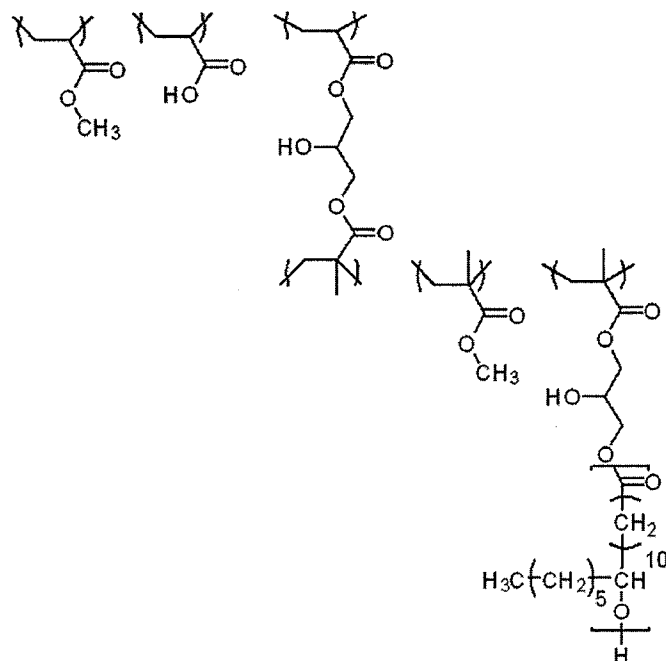
[0196] 1. 実施例及び比較例に用いるポリマーの合成、及びバインダー分散液等の調製

アクリルポリマー A 1、A 2 及び B、ポリウレタン 1 ～ 6 を以下に示す。

ただし、各ポリマーにおける構成成分の含有率（モル％）は表 1 又は表 2 に示す。なお、ビニル系ポリマーは、アクリルポリマー A 1 のアクリル酸メチル構成成分を酢酸ビニル構成成分に変更したものであるので記載を省略する。

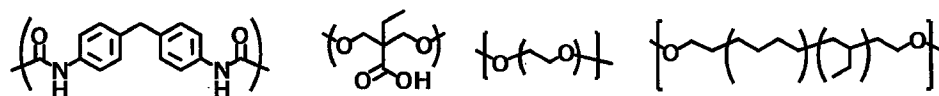
[0197] [化13]

アクリルポリマーA1、A2及びB

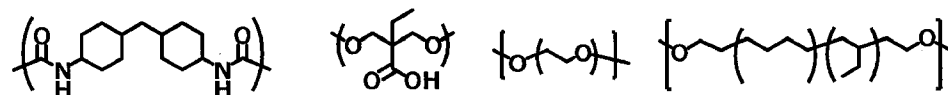


[0198] [化14]

ポリウレタン1～3及び5



ポリウレタン4及び6



[0199] [合成例1：アクリルポリマーA1の合成、及びアクリルポリマーA1からなるバインダー分散液の調製]

還流冷却管、ガス導入コックを付した2 L三口フラスコに、下記マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を7.2 g、アクリル酸メチル（MA）を12.4 g、アクリル酸（AA）を6.7 g、ヘプタン（和光純薬工業社製）を207 g、アゾイソブチロニトリル1.4 gを添加し、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、100℃に昇温した。別容器にて調製した液（マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を846 g、アクリル酸メチルを222.8 g、アクリル酸を75.0 g、ヘプタン300.0 g、アゾイソブチロニトリル2.1 gを混合した液）を4時間かけて滴下した。滴下完了後、アゾイソブチロニトリル0.5 gを添加した。その後100℃で2時間攪拌した後、室温まで冷却し、ろ過することでアクリルポリマーA1の分散液を得た。固形成分濃度は39.2%であった。

[0200] （マクロモノマーM-1の合成例）

12-ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業社製）の自己縮合体（GPCポリスチレンスタンダード数平均分子量：2,000）にグリシジルメタクリレート（東京化成工業社製）を反応させマクロモノマーとしてそれをメタクリル酸メチルとグリシジルメタクリレート（東京化成工業社製）と1：0.99：0.01（モル比）の割合で重合したポリマーにアクリル酸（富士フィルム和光純薬社製）を反応させたマクロモノマーM-1を得た。この

マクロモノマーM-1のSP値は9.3、数平均分子量は11,000であった。マクロモノマーのSP値及び数平均分子量は上記方法により算出した値である。

[0201] [合成例2：アクリルポリマーA2の合成、及びアクリルポリマーA2からなるバインダー分散液の調製]

合成例1において、MAの量を12.4gから12.6g、別容器におけるMAの量を222.8gから256.2gに変更し、AAの量を6.7gから6.8g、別容器におけるAAの量を75.0gから47.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、アクリルポリマーA2からなるバインダーの分散液を調整した。

[0202] [合成例3：アクリルポリマーBの合成、及びアクリルポリマーBからなるバインダー分散液の調製]

合成例1において、MAの量を12.4gから12.7g、別容器におけるMAの量を222.8gから272.9gに変更し、AAの量を、6.7gから6.9g、別容器におけるAAの量を75.0gから33.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、アクリルポリマーBからなるバインダーの分散液を調整した。

[0203] [合成例4：ビニル系ポリマーの合成、及びビニル系ポリマーからなるバインダー分散液の調製]

合成例1において、アクリル酸メチルの代わりに酢酸ビニル（VA、富士フィルム和光純薬社製）を同モル数で用いたこと以外は、合成例1と同様にして、ビニル系ポリマーからなるバインダーの分散液を調整した。

[0204] [合成例5：ポリウレタン1の合成、及びポリウレタン1からなるバインダー分散液の調製]

200mL 3つ口フラスコに、ポリエチレングリコール（商品名：ポリエチレングリコール200、富士フィルム和光純薬社製）4.46gと、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（東京化成社製）0.17g、NIS S O-P B G I-1000（商品名、日本曹達社製）6.69gとを加え、

THF（テトラヒドロフラン）74 gに溶解した。この溶液に、ジフェニルメタンジイソシアネート（富士フィルム和光純薬社製）6.98 gを加えて60℃で攪拌し、均一に溶解させた。得られた溶液に、ネオスタンU-600（商品名、日東化成社製）560 mgを添加して60℃で5時間攪拌し、ポリウレタン1の20質量% THF溶液（ポリマー溶液）を得た。

次に、上記で得られたポリマー溶液に対してTHF 74 gを加えた溶液に、150 rpmで攪拌しながら、ヘプタン222 gを10分間かけて滴下し、ポリウレタン1の乳化液を得た。窒素ガスをフローしながらこの乳化液を85℃で120分加熱した。得られた残留物後にヘプタン50 gを加えて更に85℃で60分加熱した。この操作を4回繰り返し、THFを除去した。こうして、ポリウレタン1からなるバインダーのヘプタン分散液を得た。

[0205] [合成例6～10：ポリウレタン2～6の合成、及びポリウレタン2～6からなるバインダー分散液の調製]

合成例5において、構成成分a～dを導く化合物及び構成成分a～dの含有率を、表2に記載の化合物及び含有率となるように変更したこと以外は、合成例5と同様にして、ポリウレタン2～6をそれぞれ合成した。次いで、合成例5と同様にして、各ポリウレタンからなるバインダーの分散液を調製した。なお、ポリウレタン4はヘプタンに溶解しており溶液として得た。

[0206] 合成した各ポリマーの組成（構成成分の含有率）、質量平均分子量及び各バインダーの粒子径を表1及び表2に示す。

各ポリマーの質量平均分子量は上記方法（条件2）により測定した。また、各バインダーの粒子径は上記方法により測定した。なお、ポリウレタン4については表2の「粒子径」欄に「溶解」と表記した。

[0207] 表1において、構成成分A1及びA2は（メタ）アクリル酸エステル化合物（M1）若しくはビニル化合物（M2）に由来する構成成分であり、構成成分A3はマクロモノマーに由来する構成成分である。

[0208]

[表1]

表 1

連鎖重合系ポリマー	構成成分A1		構成成分A2			構成成分A3			質量平均 分子量	粒子径 (μm)
		含有率 (モル%)		官能基	含有率 (モル%)		官能基	含有率 (モル%)		
アクリル系ポリマー-A1	MA	70.1	AA	-COOH	29.1	M-1	-OH	0.8	19,000	0.19
アクリル系ポリマー-A2	MA	80.1	AA	-COOH	19.1	M-1	-OH	0.8	20,000	0.19
アクリル系ポリマー-B	MA	85.0	AA	-COOH	14.2	M-1	-OH	0.8	32,000	0.25
ビニル系ポリマー	VA	70.1	AA	-COOH	29.1	M-1	-OH	0.8	28,000	0.22

[0209] <表の略号>

表中、構成成分 A 1 ～ A 3 欄には、各構成単位を導く化合物名を下記の略号で示した。

— 構成成分 A 1 —

MA : アクリル酸メチル VA : 酢酸ビニル

— 構成成分 A 2 —

AA : アクリル酸

— 構成成分 A 3 —

M-1 : 上記合成例 1 で合成したマクロモノマー M-1

[0210] 表 2 において、構成成分 a は上記式 (1-1) で表される構成成分に相当する。構成成分 b ～ d は、それぞれ、上記式 (1-3A)、式 (1-3B) 又は式 (1-3C) で表される構成成分に相当する。

[0211] [表2]

表 2

逐次重合系 ポリマー	構成成分a		構成成分b			構成成分c		構成成分d		質量平均 分子量	粒子径 (μm)
		含有率 (モル%)		官能基	含有率 (モル%)		含有率 (モル%)		含有率 (モル%)		
ウレタン1	MDI	50	DMBA	-COOH	2	PEG200	40	GI-1000	8	57,000	0.15
ウレタン2	MDI	50	DMBA	-COOH	6	PEG200	40	GI-1000	4	60,000	0.18
ウレタン3	MDI	50	DMBA	-COOH	6	PEG200	40	GI-1000	4	70,000	0.16
ウレタン4	HI2MDI	50	DMBA	-COOH	6	PEG200	40	GI-1000	4	45,000	溶解
ウレタン5	MDI	50	DMBA	-COOH	0.5	PEG200	40	GI-1000	9.5	51,000	0.11
ウレタン6	HI2MDI	20	DMBA	-COOH	6	PEG200	70	GI-1000	4	55,000	0.12

[0212] <表の略号>

表中、構成成分 a ～ d 欄には、各構成単位を導く化合物名を下記の略号で示した。

— 構成成分 a —

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート HI2MDI : ジシクロヘキシ

ルメタン-4, 4'-ジイソシアナート（東京化成工業社製）

— 構成成分 b —

D M B A : 2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸

— 構成成分 c —

P E G 2 0 0 : ポリエチレングリコール 2 0 0 （商品名、数平均分子量 2 0 0）

— 構成成分 d —

G I - 1 0 0 0 : 水添ポリブタジエンポリオール N I S S O - P B G I - 1 0 0 0 （商品名、数平均分子量 1 5 0 0）

[0213] 2. 実施例及び比較例に用いるポリマーの準備

以下のポリマーは市販品を用いた。各ポリマーを溶媒：D I B K に溶解して濃度 3. 0 質量%のバインダー溶液を調製した。なお、P V d F ポリマーは上記溶媒に溶解せず、分散液として調製した。

P V d F : ポリビニリデンジフルオリド（商品名）（質量平均分子量 1 8 0, 0 0 0、S i g m a A l d r i c h 社製）

S B R : 水添スチレンブタジエンゴム（D Y N A R O N 1 3 2 1 P （商品名）、質量平均分子量 2 3 0, 0 0 0、J S R 社製）

S E B S : スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（商品名、質量平均分子量 1 0 0, 0 0 0、S i g m a A l d r i c h 社製）

P V D F - H F P （6 : 4）: ポリビニレ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（（商品名）、共重合比 [P V d F : H F P] （質量比）= 6 : 4、質量平均分子量 2 8 0, 0 0 0、S i g m a A l d r i c h 社製）

P V D F - H F P （8 : 2）: ポリビニレ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（（商品名）、共重合比 [P V d F : H F P] （質量比）= 8 : 2、質量平均分子量 3 0 0, 0 0 0、S i g m a A l d r i c h 社製）

[0214] 調製した各バインダーについて、下記合成例 11 で合成した無機固体電解質に対する吸着率、表 3（下記表 3-1～表 3-3 を纏めて表 3 という。）に示す活物質（組成物の調製に用いた活物質）に対する吸着率、非極性溶媒（DIBK）に対する溶解度、更に銅箔に対する剥離強度を、下記方法により、測定した。その結果を表 3 に示す。

[0215] [合成例 11：硫化物系無機固体電解質の合成]

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

具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°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 $>99.98\%$ ）2.42 g 及び五硫化二リン（ P_2S_5 、Aldrich 社製、純度 $>99\%$ ）3.90 g 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。

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 66 g 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。フリッチュ社製遊星ボールミル 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 510 rpm 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。）6.20 g を得た。 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスの粒子径は $2.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0216] [バインダーの無機固体電解質に対する吸着率 A_{SE} の測定]

表3に示す各無機固体電解質含有組成物の調製に用いた無機固体電解質（LPS）0.5gとバインダー0.26gを15mLのバイアル瓶に入れ、ミックスローターで攪拌しながら、DIBKを25g添加し、更に室温、80rpmで30分攪拌した。攪拌後の分散液を孔径1μmのフィルターでろ過し、ろ液2gを乾燥し、乾固したバインダーの質量BX（無機固体電解質に吸着しなかったバインダーの質量）を計測した。

こうして得たバインダーの質量BX及び用いたバインダーの質量0.26gから、下記式により、バインダーの無機固体電解質に対する吸着率を算出した。

バインダーの吸着率 A_{SE} は、上記測定を2回行って得られた吸着率の平均値とする。

$$\text{吸着率 (\%)} = [(0.26 - BX \times 25 / 2) / 0.26] \times 100$$

なお、成膜した無機固体電解質層から取り出した無機固体電解質及びバインダーを用いて吸着率 A_{SE} を測定したところ同様の値が得られた。

[0217] [バインダーAの吸着率 A_{SE} 及びバインダーBの吸着率 A_{SE} の吸着率の差]

各無機固体電解質含有組成物に併用する表3に示すバインダーA及びバインダーBについて、上述のようにして、測定した両バインダーの吸着率 A_{SE} から吸着率の差（バインダーAの吸着率 A_{SE} －バインダーBの吸着率 A_{SE} ）を算出した。その結果を表3に示す。

[0218] [バインダーの活物質に対する吸着率 A_{AM} の測定]

表3に示す各無機固体電解質含有組成物（電極層用組成物）の調製に用いた活物質1.6gとバインダー0.08gを15mLのバイアル瓶に入れ、ミックスローターで攪拌しながら、DIBKを8g添加し、更に室温、80rpmで30分攪拌した。攪拌後の分散液を孔径1μmのフィルターでろ過し、ろ液2gを乾燥し、乾固したバインダーの質量（活物質に吸着しなかったバインダーの質量）質量BYを計測した。

こうして得たバインダーの質量BY及び用いたバインダーの質量0.08gから、下記式により、バインダーの活物質に対する吸着率を算出した。

バインダーの吸着率 A_{AM} は、上記測定を 2 回行って得られた吸着率の平均値とする。

$$\text{吸着率 (\%)} = [(0.08 - BY \times 8 / 2) / 0.08] \times 100$$

なお、成膜した活物質層から取り出した活物質及びバインダーを用いて吸着率 A_{AM} を測定したところ同様の値が得られた。

[0219] [非極性溶媒に対する溶解度の測定]

各バインダーをガラス瓶内に規定量秤量し、DIBK 100 g を添加し、25℃の温度下、ミックスローター上において 80 rpm の回転速度で 24 時間攪拌した。こうして得られた 24 時間攪拌後の混合液の透過率を以下条件により測定した。

この試験（透過率測定）をバインダー溶解量を変更して行い、透過率が 99.8% となる上限濃度 X（質量%）をバインダーの非極性溶媒に対する溶解度とする。

<透過率測定条件>

動的光散乱（DLS）測定

装置：大塚電子製 DLS 測定装置 DLS-8000

レーザ波長、出力：488 nm / 100 mW

サンプルセル：NMR 管

[0220] [集電体（銅箔）に対する剥離強度（90° 剥離試験）の測定]

銅箔（商品名：C1100、宝泉社製）上に、各バインダーを有機溶媒（DIBK）に溶解させた溶液（固形分濃度：10 質量%）を滴下した後に乾燥（温度：100℃、時間：180 分）して、厚さ 50 μm の乾燥膜（幅：10 mm、長さ：50 mm）を作製した。

引っ張り試験機（ZTS-50N、イマダ社製）を用いて、得られた乾燥膜を銅箔の塗布面に対して角度 90° の方向に 30 mm / s の速度で引き剥がした際の平均の引き剥がし力を剥離強度（単位：N / mm）とした。

[0221] [実施例 1]

実施例 1 では、調製若しくは準備したバインダーを用いて、無機固体電解

質含有組成物、負極層用組成物及び正極層用組成物を調製して、その初期分散性及び分散安定性を評価した。

[0222] <負極用組成物（スラリー）No. 5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、合成例11で合成したLPS2.80 g、有機溶媒としてキシレン12.3 gを投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25℃、回転数300 rpmで2時間混合した。その後、活物質としてSi（商品名、Silicon Powder 1~5 µm、Alfa Aesar社製）7.00 g、導電助剤としてアセチレンブラック（商品名、AB粉状、デンカ社製）0.500 g、バインダーAとして合成例1で調製したアクリルポリマーA1からなるバインダー分散液を固形分換算で0.105 gと、バインダーBとして合成例3で調製したアクリルポリマーBからなるバインダー分散液を固形分換算で0.052 gとを、容器に投入し、同様に、遊星ボールミルP-7に容器をセットして、温度25℃、回転数200 rpmで15分間混合して、負極用組成物No. 5を調製した。

[0223] <負極用組成物（スラリー）No. 1~4、6~27の調製>

上記負極用組成物No. 5の調製において、バインダーA及びバインダーBとして表3に記載のポリマーからなるバインダー分散液又はバインダー溶液を用い、更に表3に示す活物質及び有機溶媒に適宜変更したこと以外は、負極用組成物No. 5の調製と同様にして、負極用組成物No. 1~4、6~27をそれぞれ調製した。

ただし、2種の有機溶媒を用いた負極用組成物No. 22、23及び25において、有機溶媒の使用割合（質量比）を表3の「種類」欄の括弧内に「／」を用いて示す。

[0224] <正極用組成物No. 28及び30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160個投入し、合成例11で合成したLPS2.00 g、有機

溶媒としてDIBK（ジイソブチルケトン）12.3gを、投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度25℃、回転数300rpmで2時間混合した。その後、更に、活物質として、NMC（ $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、正極用組成物No. 28）又はNCA（ $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、正極用組成物No. 30）7.10g、アセチレンブラック0.240g、バインダーAとして合成例7で調製したウレタン3からなるバインダー分散液を固形分換算で0.095gと、バインダーBとしてPVdF-HFP（フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、PVdF：HFP=8：2（質量比）（アルケマ社製））0.047gとを容器に投入し、同様に、遊星ボールミルP-7にセットし、温度25℃、回転数200rpmで15分間混合を続けた。こうして、正極層用組成物（スラリー）No. 28及び30をそれぞれ調製した。

<正極用組成物No. 29及び31の調製>

正極用組成物No. 28及び30の調製において、バインダーBを用いず、LPSの使用量を2.047g（固形分全量に対して0.5%増）に変更したこと以外は、正極用組成物No. 28及び30の調製と同様にして、正極用組成物No. 29及び31をそれぞれ調製した。

[0225] <無機固体電解質含有組成物No. 32の調製>

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180個投入し、合成例11で合成したLPS2.00g、有機溶媒としてDIBK（ジイソブチルケトン）12.3gを投入した。その後、バインダーAとして合成例7で調製したウレタン3からなるバインダー分散液を固形分換算で0.020gと、バインダーBとしてPVdF-HFP（フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、PVdF：HFP=8：2（質量比）（アルケマ社製））0.010gとを容器に投入し、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7にセットした。温度25℃、回転数200rpmで15分間混合して、無機固体電解質含有組成物No. 32を調製した。

＜無機固体電解質含有組成物 N o . 3 3 の調製＞

無機固体電解質含有組成物 N o . 3 2 の調製において、バインダー B を用いず、L P S の使用量を 2 . 0 1 g（固形分全量に対して 0 . 5 % 増）に変更したこと以外は、無機固体電解質含有組成物 N o . 3 2 の調製と同様にし、無機固体電解質含有組成物 N o . 3 3 を調製した。

[0226] [粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$ の算出]

調製した各組成物（スラリー）について、スラリー粘度 η_{α} 及び η_{β} を下記方法により測定して、粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$ を算出した。その結果（単位は $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。）を表 3 に示す。

具体的には、E 型粘度計（TV-35、東機産業社製）、標準コーンロータ（1" 34' × R24）、サンプル（スラリー）1.1 mL をアプライして、回転数 1 ~ 100 rpm の範囲で粘度を測定した。温度 22℃ において、せん断速度 10 / s（回転数 2.5 rpm）で測定した粘度をスラリー粘度 η_{α} とし、同様にせん断速度 200 / s（回転数 50 rpm）で測定した粘度をスラリー粘度 η_{β} とした。

こうして求めたスラリー粘度 η_{α} とスラリー粘度 η_{β} との粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$ を算出した。

[0227]

[表3-1]

表 3-1

No.	形態	活物質	無機固体 電解質	ポリマー	バインダーA					
					形態	吸着率 A _{SE}	吸着率 A _{AM}	溶解度	剥離 強度 (N/mm)	含有量
1	負極	Si	LPS	-	-	-	-	-	-	-
2	負極	Si	LPS	アクリルA1/ ウレタン1	粒子/ 粒子	16%/ 16%	31%/ 55%	0.01%/ 0.01%	0.2/ 0.2	1%
3	負極	Si	LPS	アクリルA2	粒子	13%	20%	0.01%	0.2	1%
4	負極	Si	LPS	アクリルA1	粒子	16%	31%	0.01%	0.2	1%
5	負極	Si	LPS	アクリルA1	粒子	16%	31%	0.01%	0.2	1%
6	負極	Si	LPS	ウレタン1	粒子	16%	55%	0.01%	0.2	1%
7	負極	Si	LPS	ウレタン1	粒子	16%	55%	0.01%	0.2	1%
8	負極	Si	LPS	ウレタン2	粒子	28%	58%	0.01%	0.2	1%
9	負極	Si	LPS	ウレタン2	粒子	28%	58%	0.01%	0.2	1%
10	負極	Si	LPS	ウレタン2	粒子	28%	58%	0.01%	0.2	1%
11	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
12	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
13	負極	Si	LPS	ウレタン4	溶解	54%	76%	30%	0.2	1%
14	負極	Si	LPS	ウレタン4	溶解	54%	76%	30%	0.2	1%
15	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
16	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
17	負極	Si	LPS	ビニル系	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
18	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
19	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
20	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
21	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
22	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
23	負極	Si	LPS	ウレタン6	粒子	57%	80%	2%	0.2	1%
24	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
25	負極	Si	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
26	負極	Sn	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
27	負極	Sn	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
28	正極	NMC	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
29	正極	NMC	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
30	正極	NCA	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
31	正極	NCA	LPS	ウレタン3	粒子	57%	80%	0.01%	0.2	1%
32	SE	-	LPS	ウレタン3	粒子	57%	-	0.01%	0.2	1%
33	SE	-	LPS	ウレタン3	粒子	57%	-	0.01%	0.2	1%

[0228]

[表3-2]

表 3-2

No.	バインダーB						
	ポリマー	形態	吸着率 A _{SE}	吸着率 A _{AM}	溶解度	剥離 強度 (N/mm)	含有量
1	SBR/ PVdF	溶解/ 粒子	0%/0%	2%/2%	5.0%/ 0.01%	0.5/0.5	0.5%/ 1%
2	-	-	-	-	-	-	-
3	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
4	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
5	アクリルB	粒子	4%	10%	0.02%	0.5	0.5%
6	アクリルB	粒子	4%	10%	0.02%	0.5	0.5%
7	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
8	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
9	-	-	-	-	-	-	-
10	SEBS	溶解	11%	5%	5.0%	0.5	0.5%
11	SEBS	溶解	9%	5%	5.0%	0.5	0.5%
12	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
13	SBR	溶解	0%	2%	5.0%	0.5	0.5%
14	ウレタン5	粒子	3%	5%	0.01%	0.5	0.5%
15	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
16	PVdF-HFP(6:4)	溶解	2%	8%	5.0%	0.5	0.5%
17	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
18	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
19	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
20	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
21	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
22	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
23	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
24	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
25	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
26	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
27	-	-	-	-	-	-	-
28	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
29	-	-	-	-	-	-	-
30	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	7%	5.0%	0.5	0.5%
31	-	-	-	-	-	-	-
32	PVdF-HFP(8:2)	溶解	0%	-	5.0%	0.5	0.5%
33	-	-	-	-	-	-	-

[0229]

[表3-3]

表 3-3

No.	有機溶媒		吸着率 の差	スラリー粘度 η_{α}	スラリー粘度 η_{β}	粘度差 $\eta_{\alpha} - \eta_{\beta}$
	種類	ClogP値				
1	キシレン	3.12	—	580	280	300
2	キシレン	3.12	—	620	200	420
3	キシレン	3.12	13%	620	300	320
4	キシレン	3.12	16%	720	300	420
5	キシレン	3.12	12%	730	300	430
6	キシレン	3.12	12%	720	300	420
7	キシレン	3.12	16%	720	300	420
8	キシレン	3.12	28%	720	300	420
9	キシレン	3.12	28%	680	300	380
10	キシレン	3.12	17%	800	300	500
11	キシレン	3.12	48%	800	300	500
12	キシレン	3.12	57%	770	300	470
13	キシレン	3.12	54%	770	300	470
14	キシレン	3.12	51%	900	300	600
15	キシレン	3.12	57%	1090	300	790
16	キシレン	3.12	55%	1130	300	830
17	キシレン	3.12	57%	1090	300	790
18	DIBK	3.0	57%	1090	300	790
19	MIBK	1.31	57%	1090	300	790
20	DBE	2.57	57%	1090	300	790
21	ECH	3.4	57%	1090	300	790
22	ECH/DBE (30/70)	2.8 (3.4/2.57)	57%	1130	300	830
23	ECH/DBE (30/70)	2.8 (3.4/2.57)	57%	1090	300	790
24	Hep	4.4	57%	1090	300	790
25	Hep/DIBK (30/70)	3.6 (4.4/3.0)	57%	1090	300	790
26	DIBK	3.0	57%	940	300	640
27	DIBK	3.0	57%	670	300	370
28	DIBK	3.0	57%	790	300	490
29	DIBK	3.0	57%	650	300	350
30	DIBK	3.0	57%	800	300	500
31	DIBK	3.0	57%	630	300	330
32	DIBK	3.0	57%	790	300	490
33	DIBK	3.0	57%	620	300	320

[0230] <表の略号>

表中、「—」は該当する成分を有していないことを示す。

「含有量」及び「溶解度」の単位は「質量%」である。

「吸着率の差」は、無機固体電解質に対する、バインダーAの吸着率 A_{SE}

とバインダーBの吸着率 A_{SE} の差を示す。

「形態」欄中の、「負極」は負極用組成物を、「正極」は正極用組成物を、「SE」は無機固体電解質含有組成物を、それぞれ表す。

Si : Silicon Powder (商品名、粒子径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、Alfa Aesar社製)

Sn : スズ粉末 (粒子径 $3.5 \mu\text{m}$ 、Alfa Aesar社製)

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

NCA : $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム)

LPS : 合成例11で合成したLi-P-S系ガラス

アクリルA1 : 合成例1で合成したアクリルポリマーA1

アクリルA2 : 合成例2で合成したアクリルポリマーA2

アクリルB : 合成例3で合成したアクリルポリマーB

ビニル系 : 合成例4で合成したビニル系ポリマー

ウレタン1~6 : 合成例5~10で合成したポリウレタン1~6

SBR : スチレンブタジエンゴム

PVdF : ポリビニレンジフルオリド

SEBS : スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体

PVDF-HFP (6-4) : ポリビニレ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 (共重合比 [PVdF : HFP] (質量比) = 6 : 4)

PVDF-HFP (8-2) : ポリビニレ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 (共重合比 [PVdF : HFP] (質量比) = 8 : 2)

バインダーA及びバインダーBの「形態」欄には、バインダーの無機固体電解質含有組成物中での状態を示す。具体的には、バインダーが有機溶媒に固体状で分散している (粒子状バインダーである) 場合を「粒子状」と表記

し、有機溶媒に溶解している（溶解型バインダーである）場合を「溶解」と表記する。

また、バインダー A 又は B として 2 種のバインダーを含有する場合、「／」を用いて併記した。

D I B K : ジイソブチルケトン

M I B K : メチルイソブチルケトン

D B E : ジブチルエーテル

E C H : エチルシクロヘキサン

H e p : ヘプタン

なお、「有機溶媒」欄において、2 種の有機溶媒を含有する場合、有機溶媒の略号「／」を用いて併記した。C l o g P 値は、2 種の有機溶媒全体としての値とともに、各有機溶媒の値を「／」を用いて併記した。

[0231] [組成物の初期分散性の評価]

調製した各組成物について、初期分散性を評価した。

各組成物を、内径 5 mm の沈降管に入れて、25℃で24時間静置した後に、組成物から分離した清澄（上澄み）と組成物（清澄分離後に分散状態を維持している状態）との界面の距離 X を測定した。具体的には、沈降管の底面から清澄層の表面（投入した組成物の表面）までの距離を 100 とした場合に、底面から上記界面までの距離 X を百分率で算出し、下記評価基準のいずれに含まれるかで評価した。結果を表 4 に示す。本試験において、初期分散性は評価ランク「E」以上が合格である。

— 評価ランク —

A A : 98%以上、100%以下

A : 95%以上、98%未満

B : 90%以上、95%未満

C : 85%以上、90%未満

D : 80%以上、85%未満

E : 75%以上、80%未満

F : 70%以上、 75%未満

G : 70%未満

[0232] [組成物の分散安定性の評価]

調製した各組成物について、分散安定性を評価した。

分散安定性は、各組成物を、内径5mmの沈降管に入れて、25℃で72時間静置した後に、組成物から分離した清澄（上澄み）と組成物（清澄分離後に分散状態を維持している状態）との界面の距離Xを測定し、初期分散性と同じ評価基準で、評価した。結果を表4に示す。本試験において、分散安定性は評価ランク「E」以上が合格である。

[0233] [実施例2]

実施例2では、実施例1で調製した各組成物を用いて、全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートを作製し、全固体二次電池を製造した。

[0234] 1. 全固体二次電池の製造1

上記の各組成物（スラリー）を調製直後に用いて全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートを作製し、これを用いて、以下のようにして、固体電解質層及び活物質層として組成物調製直後塗工層を備えた全固体二次電池をそれぞれ製造した。

[0235] <全固体二次電池用負極シートNo. 1～27の作製>

上記で得られた調製直後の負極層用組成物No. 1～27を、それぞれ、厚さ20μmの銅箔上に、上記ベーカー式アプリーター（商品名：SA-201ベーカー式アプリーター、テスター産業社製）により塗布し、100℃1時間加熱して負極層用組成物を乾燥し、負極活物質層／銅箔の積層構造を有する全固体二次電池用負極シートNo. 1～27をそれぞれ作製した。負極活物質層の厚さは100μmであった。

[0236] <全固体二次電池用正極シートNo. 28～31の作製>

厚さ20μmのアルミニウム箔上にアプリーター（商品名：SA-201ベーカー式アプリーター、テスター産業社製）により調製直後の正極層

用組成物N o. 28～31をそれぞれ塗布し、100℃で1時間加熱乾燥して、正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートN o. 28～31をそれぞれ作製した。正極活物質層の厚さは100μmであった。

[0237] <全固体二次電池用固体電解質シートN o. 32及び33の作製>

厚さ20μmのアルミニウム箔上にアプリケーター（商品名：SA-201ベーカー式アプリケーター、テスター産業社製）により調製直後の無機固体電解質含有組成物N o. 32及び33をそれぞれ塗布し、100℃で1時間加熱乾燥して、固体電解質層を形成し、全固体二次電池用固体電解質シートN o. 32及び33をそれぞれ作製した。固体電解質層の厚さは30μmであった。

[0238] <全固体二次電池用負極シート（N o. 1～27）評価用電池の製造>

作製した各全固体二次電池用負極シートを直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのポリエチレンテレフタレート（PET）製の円筒に入れた。円筒内の負極活物質層側に合成例11で合成したLPSを30mg入れ、円筒の両端開口から直径10mmのステンレス鋼（SUS）棒を挿入した。全固体二次電池用負極シートの集電体側と、LPSをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。LPS側のSUS棒を一旦外し、直径9mmの円盤状のインジウム（In）シート（厚さ20μm）と、直径9mmの円盤状のリチウム（Li）シート（厚さ20μm）を、この順で円筒内のLPSの上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、銅箔（厚さ20μm）－負極活物質層（厚さ80μm）－固体電解質層（厚さ200μm）－対極層（In/Liシート、厚さ30μm）の構成を有する全固体二次電池（ハーフセル）を得た。

[0239] <全固体二次電池用正極シート（N o. 28～31）評価用電池の製造>

作製した各全固体二次電池用正極シートを直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのPET製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層側に合成例11で合成したLPSを30mg入れ、円筒の両端開口から直径10mm

mのSUS棒を挿入した。全固体二次電池用正極シートの集電体側と、LPSをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。LPS側のSUS棒を一旦外し、直径9mmの円盤状のInシート（厚さ20μm）と、直径9mmの円盤状のLiシート（厚さ20μm）を、この順で円筒内のLPSの上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、アルミニウム箔（厚さ20μm）－正極活物質層（厚さ80μm）－固体電解質層（厚さ200μm）－対極層（In/Liシート、厚さ30μm）の構成を有する全固体二次電池（ハーフセル）を得た。

[0240]（全固体二次電池用固体電解質シート（No. 32及び33）評価用電池の製造）

全固体二次電池用正極シート（No. 28）を直径10mmの円盤状に打ち抜き、内径10mmのPET製の円筒に入れた。円筒内の正極活物質層側に作製した各全固体二次電池用固体電解質シートを直径10mmの円盤状に打ち抜いて円筒内に入れ、円筒の両端開口から10mmのSUS棒を挿入した。全固体二次電池用正極シートの集電体側と、全固体二次電池用固体電解質シートのアルミニウム箔側とをSUS棒により、350MPaの圧力を加えて加圧した。全固体二次電池用固体電解質シート側のSUS棒を一旦外して全固体二次電池用固体電解質シートのアルミニウム箔を静かに剥離し、その後、全固体二次電池用負極シート（No. 22）を直径10mmの円盤状に打ち抜き、円筒内の全固体二次電池用固体電解質シートの固体電解質層上に挿入した。外していたSUS棒を円筒内に再度挿入し、50MPaの圧力をかけた状態で固定した。このようにして、アルミニウム箔（厚さ20μm）－正極活物質層（厚さ80μm）－固体電解質層（厚さ25μm）－負極活物質層（厚さ80μm）－銅箔（厚さ20μm）の構成を有する全固体二次電池（フルセル）を得た。

[0241] 2. 全固体二次電池の製造2

実施例1で調製した各組成物（スラリー）を、温度25℃、露点－50℃

の環境下に72時間静置した後に用いて作製した全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートを用いて、上記全固体二次電池の製造1と同様にして、固体電解質層及び活物質層として組成物経時後塗工層を備えた全固体二次電池をそれぞれ製造した。

[0242] [全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートの結着性試験（90°剥離試験）]

実施例1で調製した各組成物を調製直後に用いて作製した全固体二次電池用固体電解質シート及び全固体二次電池用電極シートについて、固体電解質層又は活物質層の結着性を評価した。

具体的には、各シートの固体電解質層又は活物質層の表面にテープ（幅：1cm、長さ：5cm、商品名：ポリイミドテープ、日東電工社製）を張り付け（圧力0.1MPaで5分加圧圧着）、引っ張り試験機（ZTS-50N、イマダ社製）を用いて、このテープを固体電解質層又は活物質層の表面に対して角度90°の方向に30mm/sの速度で引き剥がした際の平均の引き剥がし力を剥離強度（単位：N/mm）とした。

測定した剥離強度を下記評価基準にあてはめて、固体電解質層又は活物質層の結着性を評価した。本試験において、剥離強度が0.1N/mm以上（評価レベルA及びB）であると、固体電解質層又は活物質層中の固体粒子の結着性、更には活物質層と集電体との結着性に優れるといえることができる。本発明においては、剥離強度が0.15N/mm以上（評価レベルA）であるとより好ましい。

－評価基準－

A：0.15N/mm以上

B：0.1N/mm以上、0.15N/mm未満

C：0.05N/mm以上、0.1N/mm未満

D：0.05N/mm未満

[0243] [電池性能の評価]

上記で作製した全固体二次電池を用い、30℃の環境下、充電電流値0.

13 mA 及び放電電流値 0.13 mA の条件で 4.3 V ~ 3.0 V の充放電を 1 回行った（初期化した）。

その後、サイクル試験として、25℃の環境下、充放電電流値 0.39 mA の条件で 4.3 V ~ 3.0 V の充放電を繰り返した。1 回の充放電を 1 サイクルとする。

1 サイクル目の放電容量と 20 サイクル目の放電容量とを測定し、下記式により放電容量維持率を求め、この放電容量維持率を下記評価基準にあてはめて、全固体二次電池のサイクル特性を評価した。

本試験においては、調製直後の組成物を用いて製造した全固体二次電池においても、72 時間静置後の組成物を用いて製造した全固体二次電池においても、評価レベル「F」以上が合格である。

放電容量維持率（％）＝（20 サイクル目の放電容量／1 サイクル目の放電容量）×100

[0244] ー評価基準ー

AA：80％以上、100％以下

A：70％以上、80％未満

B：60％以上、70％未満

C：50％以上、60％未満

D：40％以上、50％未満

E：30％以上、40％未満

F：20％以上、30％未満

G：20％未満

[0245]

[表4]

表 4

No.	分散性		結着性	サイクル特性		備考
	初期 (24H後)	安定性 (72H後)		調製 直後	72時間 静置後	
1	D	F	D	F	G	比較例
2	G	G	C	G	G	比較例
3	E	G	D	E	G	比較例
4	E	E	B	D	D	本発明
5	E	E	B	D	F	本発明
6	D	D	A	D	D	本発明
7	E	E	B	C	E	本発明
8	D	E	B	B	D	本発明
9	G	G	B	G	G	比較例
10	D	G	B	B	G	比較例
11	B	D	A	B	D	本発明
12	B	C	B	A	B	本発明
13	C	D	B	D	E	本発明
14	C	E	B	D	F	本発明
15	A	A	A	A	A	本発明
16	AA	A	A	A	A	本発明
17	B	B	A	A	C	本発明
18	A	A	A	AA	A	本発明
19	C	D	B	C	F	本発明
20	AA	A	A	AA	AA	本発明
21	A	B	A	A	C	本発明
22	AA	AA	A	AA	AA	本発明
23	A	B	B	AA	A	本発明
24	B	C	B	D	E	本発明
25	A	B	A	A	E	本発明
26	A	A	A	B	B	本発明
27	F	G	B	D	G	比較例
28	A	A	A	A	A	本発明
29	D	F	C	F	G	比較例
30	A	A	A	A	A	本発明
31	D	G	D	E	G	比較例
32	A	A	A	A	A	本発明
33	C	F	C	B	G	比較例

[0246] 表4に示す結果から次のことが分かる。

すなわち、本発明で規定する2種のバインダーを含有しない無機固体電解質含有組成物は、分散安定性に劣り、初期分散性も十分ではない場合もある。そのため、全固体二次電池の電池性能（特に72時間放置後の電池特性）

、更には結着性も満足できるものではない。

これに対して、本発明で規定する２種のバインダーを含有する無機固体電解質含有組成物は初期分散性だけでなく、分散安定性にも優れる。また、これらの無機固体電解質含有組成物を用いて作製した各シートは固体粒子同士の結着、更には活物質層と集電体との結着性が強固であり、これらのシートを構成層として備えた全固体二次電池は高い電池性能（放電容量維持率）を示すことが分かる。

特に、調製後 7 2 時間静置した組成物を用いて形成した固体電解質層又は活物質を備えていても、調製直後の組成物を用いて形成した固体電解質層又は活物質を備えた全固体二次電池に対して電池特性の低下を効果的に抑制できることから、組成物の分散安定性（劣化防止）に優れ、上記分散安定性試験の結果と合致することが分かる。

符号の説明

- [0247] 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

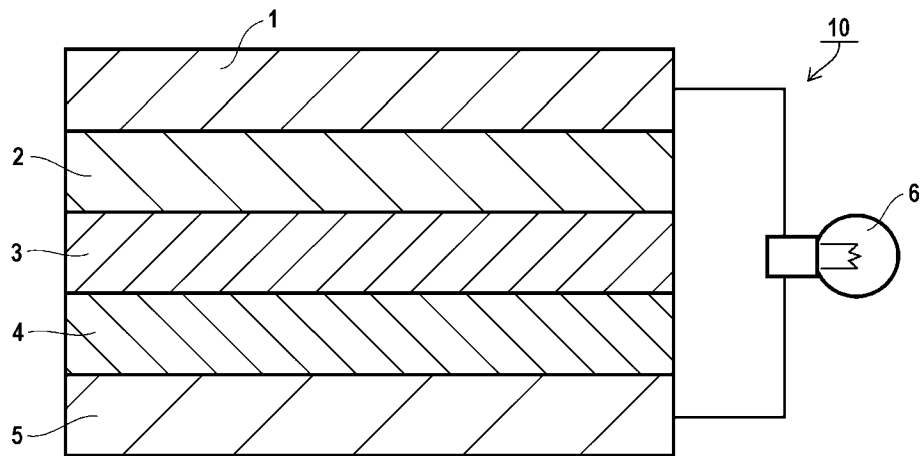
請求の範囲

- [請求項1] 周期律表第1族若しくは第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、バインダーと、有機溶媒とを含有する無機固体電解質含有組成物であって、
- 前記バインダーが、前記無機固体電解質に対する吸着率が異なる少なくとも2種のバインダーA及びバインダーBを含み、
- 前記バインダーAの吸着率が15%以上であり、前記バインダーBの吸着率が10%未満である、無機固体電解質含有組成物。
- [請求項2] 前記バインダーAの吸着率が50%以上であり、前記バインダーBの吸着率が5%未満である、請求項1に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項3] 前記バインダーA及び前記バインダーBの少なくとも一方が粒子状である、請求項1又は2に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項4] 前記バインダーAが粒子状である、請求項1～3のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項5] 前記バインダーAの、非極性溶媒に対する溶解度が1質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項6] 前記バインダーBの、非極性溶媒に対する溶解度が2質量%以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項7] 前記無機固体電解質含有組成物中の、前記バインダーAの含有量が、前記無機固体電解質含有組成物中の、前記バインダーBの含有量よりも高い、請求項1～6のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項8] 前記バインダーBを形成するポリマーが、フッ素系ポリマー、炭化水素系ポリマー、ポリウレタン又は(メタ)アクリルポリマーである、請求項1～7のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。

- [請求項9] 前記バインダーAを形成するポリマーが、ポリウレタン又は（メタ）アクリルポリマーである、請求項1～8のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項10] 前記有機溶媒が、少なくとも2種の有機溶媒を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項11] 前記有機溶媒が、 ClogP 値が1.5以上3未満である有機溶媒を少なくとも1種含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項12] 前記有機溶媒が、 ClogP 値が3以上6未満である有機溶媒と、 ClogP 値が1.5以上3未満である有機溶媒とを含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項13] 前記有機溶媒の少なくとも1種が、エステル化合物、ケトン化合物又はエーテル化合物から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項14] せん断速度 $10/s$ のスラリー粘度 η_α と、せん断速度 $200/s$ のスラリー粘度 η_β との粘度差 $\eta_\alpha - \eta_\beta$ が $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である、請求項1～13のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項15] 活物質を含有する、請求項1～14のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項16] 前記バインダーAの、前記活物質への吸着率が10%以上である、請求項15に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項17] 前記バインダーBの、集電体に対する剥離強度が 0.1 N/mm 以上である、請求項15又は16に記載の無機固体電解質含有組成物。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有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19] 請求項15～17のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物で構成した活物質層を有する全固体二次電池用電極シート。

- [請求項20] 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1～17のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物で構成した層である、全固体二次電池。
- [請求項21] 請求項1～17のいずれか1項に記載の無機固体電解質含有組成物を製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法。
- [請求項22] 請求項21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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

FI: H01M10/0562, H01M10/052, H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62Z

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)

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/136089 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01.09.2016 (2016-09-01)	1-22
A	WO 2012/063827 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 18.05.2012 (2012-05-18)	1-22
A	WO 2019/097903 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 23.05.2019 (2019-05-23)	1-22

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01.09.2020	Date of mailing of the international search report 08.09.2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024291

WO 2016/136089 A1 01.09.2016 US 2017/0352917 A1
CN 107251308 A
KR 10-2017-0107079 A

WO 2012/063827 A1 18.05.2012 (Family: none)

WO 2019/097903 A1 23.05.2019 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/139; H01M4/13; H01M4/62 Z														
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）） H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2016/136089 A1（富士フイルム株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01）	1-22												
A	WO 2012/063827 A1（株式会社村田製作所）18.05.2012（2012 - 05 - 18）	1-22												
A	WO 2019/097903 A1（富士フイルム株式会社）23.05.2019（2019 - 05 - 23）	1-22												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 参考文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.09.2020	国際調査報告の発送日 08.09.2020													
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） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

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/JP2020/024291

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/136089	A1	01.09.2016	US	2017/0352917	A1	
				CN	107251308	A	
				KR	10-2017-0107079	A	
WO	2012/063827	A1	18.05.2012	(ファミリーなし)			
WO	2019/097903	A1	23.05.2019	(ファミリーなし)			