



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114531927 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202080066902.9

(22) 申请日 2020.09.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114531927 A

(43) 申请公布日 2022.05.24

(30) 优先权数据
2019-177551 2019.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/036472 2020.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/060541 JA 2021.04.01

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 安田浩司 望月宏显

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 张志楠 庞东成

(51) Int.Cl.
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107534181 A, 2018.01.02
JP 2016212990 A, 2016.12.15
审查员 李胤

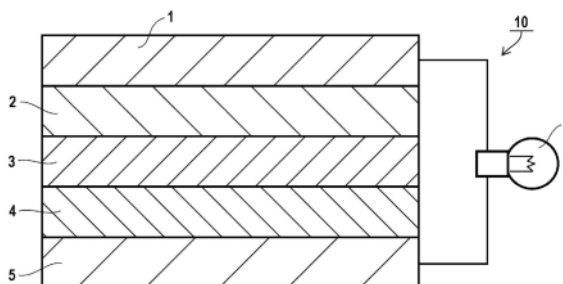
权利要求书2页 说明书53页 附图1页

(54) 发明名称

全固态二次电池、组合物、片材以及制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种含有无机固体电解质及具有至少一个特定官能团的特定化合物(SA)的含有无机固体电解质的组合物、使用该含有无机固体电解质的组合物的全固态二次电池用片材、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池、以及全固态二次电池用片材及全固态二次电池的制造方法。



1. 一种不含有有机电解质盐的、全固态二次电池用含有无机固体电解质的组合物,其含有:具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、活性物质及选自下述(A)~(C)中的至少一种化合物(SA),

其中,

在所述含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中,所述无机固体电解质与所述活性物质的合计含量为50质量%以上,

所述活性物质为正极活性物质或负极活性物质,当所述活性物质为正极活性物质时,其在所述含有无机固体电解质的组合物中的含量为30~95质量%;当所述活性物质为负极活性物质时,其在所述含有无机固体电解质的组合物中的含量为30~80质量%,

(A):由下述式(1)表示的化合物

式(1) R-A-X

式(1)中,R表示包含氟化烷基和不具有氟原子的烷基的基团,A表示不包含芳香环结构的2价连接基团,X表示由下述官能团组(I)表示的官能团,

(B):全氟聚醚、聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯,所述全氟聚醚、聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的磷酸基或烷氧基甲硅烷基;

(C):有机聚硅氧烷,所述有机聚硅氧烷具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团

<官能团组(I)>

酸性基团、具有碱性氮原子的基团、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基、羟基或(甲基)丙烯酰氧基。

2. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[SA]/[SE]为0.0003~0.11,

所述[SA]/[SE]为所述含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中的、所述无机固体电解质的含量[SE]与所述化合物(SA)的总含量[SA]的比例。

3. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

所述有机聚硅氧烷(C)具有所述官能团组(I)所包含的官能团之中的羧基、环氧基、甲基丙烯酰氧基或羟基。

4. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其包含聚合物粘合剂。

5. 根据权利要求4所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[BR]/[SA]为0.2~5,

所述[BR]/[SA]为所述含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中的、所述聚合物粘合剂的含量[BR]与所述化合物(SA)的总含量[SA]的比例。

6. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,所述活性物质为含有硅元素或锡元素的活性物质。

7. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,所述化合物(SA)包含由所述式(1)表示的化合物。

8. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,所述无机固体电解质为硫化物系无机固体电解质。

9. 根据权利要求1所述的含有无机固体电解质的组合物,其包含分散介质。

10. 根据权利要求9所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,所述分散介质选自酮化合物、脂肪族化合物及酯化合物。
11. 一种全固态二次电池用片材,其具有由权利要求1至10中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成的层。
12. 一种全固态二次电池用电极片,其具有活性物质层,该活性物质层由权利要求1至10中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成。
13. 一种全固态二次电池,其依次具备正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层,其中,
所述正极活性物质层及所述负极活性物质层中的至少一层为由权利要求1至10中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成的层。
14. 一种全固态二次电池用片材的制造方法,其将权利要求1至10中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物进行制膜。
15. 一种全固态二次电池的制造方法,其通过权利要求14所述的制造方法来制造全固态二次电池。

全固态二次电池、组合物、片材以及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有无机固体电解质的组合物、全固态二次电池用片材、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池、以及全固态二次电池用片材及全固态二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 全固态二次电池中,所有的负极、电解质、正极均由固体构成,能够大幅改善使用了有机电解液的电池的作为课题的安全性或可靠性。并且也能够延长寿命。此外,全固态二次电池能够设为电极和电解质直接排列并串联配置的结构。因此,与使用了有机电解液的二次电池相比,能够成为高能量密度化,并且期待应用于电动汽车或大型蓄电池等。

[0003] 在这种全固态二次电池中,作为形成构成层(固体电解质层、负极活性物质层、正极活性物质层等)的物质,使用无机固体电解质、活性物质、导电助剂等固体粒子材料。因此,形成这种构成层的材料(构成层形成材料)通常除了固体粒子材料以外,还使用粘合固体粒子材料的粘合剂、分散于分散介质中的分散剂等材料。

[0004] 例如,专利文献1中记载了一种正极用材料,其含有正极活性物质、具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、导电助剂、及包含具有特定官能团的化合物而成的分散剂。专利文献2中记载了一种固体电解质组合物,其含有(A)具有属于周期表的1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、以特定含量的(B)满足特定条件的含氟化合物及(C)分散介质。专利文献3中记载了一种固体电解质组合物,其包含具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质(A)及作为高分子分散剂的由特定的式表示的化合物(B)。

[0005] 并且,还提出了使用预先对固体电解质进行表面处理而得的固体电解质的材料,而不是使构成层形成材料与无机固体电解质等并用的物质。例如,专利文献4中记载了一种溶液,其含有至少含有锂和磷的硫化物系固体电解质的表面被含氟硅烷化合物或含氟丙烯酸树脂涂布而成的锂电池用包覆固体电解质及粘合剂。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2016/194759号

[0009] 专利文献2:国际公开第2018/016544号

[0010] 专利文献3:国际公开第2016/136089号

[0011] 专利文献4:日本特开2010-033732号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术课题

[0013] 在由固体粒子材料(也简称为固体粒子。)形成的构成层中,通常,固体粒子之间(例如,无机固体电解质彼此之间、无机固体电解质及活性物质之间、活性物质彼此之间)的

界面接触状态不充分。此外,全固态二次电池的构成层,尤其是活性物质层通过充放电反复膨胀收缩(伴随属于周期表第1族或第2族的金属的离子的释放吸收引起的活性物质的收缩膨胀)时,固体粒子彼此的接触状态逐渐降低。尤其,能够与锂形成合金的(负极)活性物质显示出高离子传导率,在有助于提高基本的电池性能的方面受到关注,但另一方面,由于充放电引起的膨胀收缩大,固体粒子彼此的接触状态显著降低。认为这种固体粒子彼此的接触状态的降低是由于构成层中的固体粒子之间逐渐产生空隙,这不仅增加了全固态二次电池的电阻,也降低了循环特性。

[0014] 本发明的课题在于提供一种含有无机固体电解质的组合物,其通过用作全固态二次电池的构成层形成材料,可实现能够抑制由全固态二次电池的充放电而产生空隙的构成层。并且,本发明的课题在于提供一种使用该含有无机固体电解质的组合物的全固态二次电池用片材、全固态二次电池用电极片及全固态二次电池、以及全固态二次电池用片材及全固态二次电池的制造方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 本发明人等反复进行了各种研究的结果发现了,通过对无机固体电解质组合使用具有特定的分子结构且导入有特定官能团的化合物(SA)的含有无机固体电解质的组合物用作全固态二次电池的构成层形成材料,由此能够实现由于固体粒子彼此的摩擦阻力降低而在由充放电引起的构成层的膨胀收缩时难以产生空隙的构成层。并且,发现了通过采用由该含有无机固体电解质的组合物形成的构成层作为全固态二次电池用片材或全固态二次电池的构成层,能够降低全固态二次电池的电阻并改善循环特性。本发明根据这些见解进一步进行了反复研究,从而完成了本发明。

[0017] 即,上述课题通过以下方案解决。

[0018] <1>一种含有无机固体电解质的组合物,其含有具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质及选自下述(A)~(C)中的至少一种化合物(SA)。

[0019] (A):由下述式(1)表示的化合物

[0020] 式(1)R-A-X

[0021] 式(1)中,R表示不具有氟原子的碳原子数6以上的脂肪族烷基,或表示包含氟化烷基和不具有氟原子的烷基的基团,其中,所述脂肪族烷基不包含类固醇环结构。A表示不包含芳香环结构的2价连接基团。X表示由下述官能团组(I)表示的官能团。

[0022] (B):具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团的、全氟聚醚、聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯

[0023] (C):具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团的有机聚硅氧烷

[0024] <官能团组(I)>

[0025] 酸性基团、具有碱性氮原子的基团、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基、羟基或(甲基)丙烯酰氧基

[0026] <2>根据<1>所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0027] 含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中的、无机固体电解质的含量[SE]与化合物(SA)的总含量[SA]的比例:[SA]/[SE]为0.0003~0.11。

[0028] <3>根据<1>或<2>所述的含有无机固体电解质的组合物,其包含聚合物粘

合剂。

[0029] <4>根据<3>所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0030] 含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中的、聚合物粘合剂的含量[BR]与化合物(SA)的总含量[SA]的比例:[BR]/[SA]为0.2~5。

[0031] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物,其含有活性物质。

[0032] <6>根据<5>所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0033] 活性物质为含有硅元素或锡元素的活性物质。

[0034] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0035] 化合物(SA)包含由式(1)表示的化合物。

[0036] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0037] 无机固体电解质为硫化物系无机固体电解质。

[0038] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物,其包含分散介质。

[0039] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物,其中,

[0040] 分散介质选自酮化合物、脂肪族化合物及酯化合物。

[0041] <11>一种全固态二次电池用片材,其具有由上述<1>至<10>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成的层。

[0042] <12>一种全固态二次电池用电极片,其具有由上述<5>至<6>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成的活性物质层。

[0043] <13>一种全固态二次电池,其依次具备正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层,其中,

[0044] 正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层中的至少一层为由<1>至<10>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物构成的层。

[0045] <14>一种全固态二次电池用片材的制造方法,其将上述<1>至<10>中任一项所述的含有无机固体电解质的组合物进行制膜。

[0046] <15>一种全固态二次电池的制造方法,其通过上述<14>所述的制造方法来制造全固态二次电池。

[0047] 发明效果

[0048] 本发明的含有无机固体电解质的组合物通过用作全固态二次电池的构成层形成材料,可实现能够抑制由全固态二次电池的充放电而产生空隙的构成层。并且,本发明的全固态二次电池用片材及全固态二次电池用电极片通过用作全固态二次电池的构成层,能够实现显示低电阻化和优异的循环特性的全固态二次电池。此外,本发明的全固态二次电池显示出低电阻化和优异的循环特性。

[0049] 并且,本发明的全固态二次电池用片材及全固态二次电池的各制造方法能够制造显示出上述优异的特性的全固态二次电池用片材及全固态二次电池。

[0050] 关于本发明的上述特征和其他特征以及优点,适当地参考附图并根据下述记载应该会更加明确。

附图说明

[0051] 图1是将本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池示意化来表示的纵剖视图。

[0052] 图2是示意地表示实施例中制作出的全固态二次电池(纽扣电池)的纵剖视图。

具体实施方式

[0053] 在本发明中,由“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值以及上限值而包含的范围。

[0054] 在本发明中,关于化合物的表述(例如,在末尾附带化合物而称呼时),是指除了该化合物其本身以外还包含其盐、其离子。并且,是指包括在不损害本发明的效果的范围内改变导入取代基等一部分的衍生物。

[0055] 在本发明中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸甲基丙烯酸中的一种或两种。对于(甲基)丙烯酸酯也相同。

[0056] 在本发明中,关于未明确记载取代或未取代的取代基、连结基团等(以下,称为取代基等。),是指也可以在该基团上具有适当的取代基。因此,在本发明中,即使简单记载为YYY基时,该YYY基除了包括不具有取代基的方式以外,还进一步包括具有取代基的方式。这对于没有明确记载取代或未取代的化合物含义也相同。作为优选的取代基,例如可以举出后述取代基Z。

[0057] 在本发明中,存在多个以特定符号表示的取代基等时或同时或选择性地规定多个取代基等时,是指各个取代基等可彼此相同也可不同。并且,即使没有特别说明的情况下,多个取代基等相邻时,是指这些可相互连结或耦合而形成环。

[0058] 在本发明中,聚合物是指聚合物,但是与所谓高分子化合物含义相同。并且,聚合物粘合剂(也简称为粘合剂。)是指由聚合物构成的粘合剂,包含聚合物本身及含有聚合物而形成的粘合剂。

[0059] [含有无机固体电解质的组合物]

[0060] 本发明的含有无机固体电解质的组合物含有具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质及选自后述(A)~(C)中的至少一种化合物(SA)。

[0061] 在本发明的含有无机固体电解质的组合物中,无机固体电解质和化合物(SA)的含有状态等并无特别限制,无机固体电解质等固体粒子与化合物(SA)可以独立地存在(分散)。即,化合物(SA)可以吸附或附着于固体粒子的表面,也可以不吸附或不附着,优选吸附或附着。

[0062] 本发明的含有无机固体电解质的组合物能够形成即使反复全固态二次电池的充放电也难以产生空隙的构成层,对于通过充放电而膨胀收缩的活性物质层,尤其是膨胀收缩大的负极活性物质层也抑制空隙的产生,能够维持固体粒子彼此的所期望的接触状态。具备这种构成层的全固态二次电池通过使用本发明的含有无机固体电解质的组合物作为全固态二次电池的构成层形成材料,能够实现低电阻化和循环特性的改善。

[0063] 上述作用效果通过在本发明的含有无机固体电解质的组合物中,相对于无机固体电解质组合使用后述化合物(SA)来实现。其详细理由尚不清楚,但认为如下。

[0064] 即,在由含有无机固体电解质的组合物形成的构成层中,与无机固体电解质(此

外,可以共存的活性物质、导电助剂)等固体粒子并用的化合物(SA)通过该官能团附着或吸附于固体粒子(尤其是无机固体电解质),通常其表面。由化合物(SA)等吸附的固体粒子由于其化合物(SA)的介入,相对于位于附近的其他固体粒子(例如,无机固体电解质彼此、无机固体电解质和活性物质、活性物质彼此)显示出高的滑动能力(滑动性)(显示出小的表面摩擦阻力)。其结果,认为即使通过构成层的膨胀收缩也能够维持固体粒子彼此的所期望的接触状态。

[0065] 例如,对活性物质层进行具体说明,通过全固态二次电池的充电而膨胀的活性物质层通过放电使固体粒子不产生空隙地移动而收缩为致密状态。全固态二次电池通常受到加压限制,因此促进了向致密的活性物质层的收缩。只要在固体粒子之间插入上述化合物(SA),就能够反复实现这种向致密的活性物质层的收缩。

[0066] 如上所述,含有上述化合物(SA)的构成层能够抑制由全固态二次电池的充放电而引起的空隙,尤其收缩时的空隙的产生,其结果,即使对全固态二次电池进行充放电,也能够维持固体粒子彼此的所期望的接触状态。因此,具备由本发明的含无机固体电解质的组合物形成的构成层的全固态二次电池能够以高水平兼顾低电阻化和循环特性。

[0067] 详细内容在后面进行叙述,本发明的上述作用效果通过并用聚合物粘合剂,尤其通过以特定的含有比例并用无机固体电解质、上述化合物(SA)及聚合物粘合剂变得更优异。

[0068] 本发明的含无机固体电解质的组合物能够优选用作全固态二次电池用片材(包含全固态二次电池用电极片)或全固态二次电池的固体电解质层或活性物质层的形成材料(构成层形成材料)。尤其,能够优选地用作包含由充放电引起的膨胀收缩大的负极活性物质的全固态二次电池用负极片或负极活性物质层的形成材料,在该方式中显示出高的活性物质容量,但是也能够实现低电阻化及高的循环特性。

[0069] 本发明的含无机固体电解质的组合物优选为非水系组合物。在本发明中,非水系组合物除了包含不含水分的方式以外,还包含含水率(也称为水分含量。)优选为500ppm以下的方式。在非水系组合物中,含水率更优选为200ppm以下,进一步优选为100ppm以下,尤其优选为50ppm以下。若含无机固体电解质的组合物为非水系组合物,则能够抑制无机固体电解质的劣化。含水量表示含无机固体电解质的组合物中所含有的水的量(对含无机固体电解质的组合物的质量比例),具体而言,设为用0.02 μm 的膜过滤器进行过滤,并利用卡尔费休滴定进行测定而得的值。

[0070] 本发明的含无机固体电解质的组合物还包含如下方式:除了含无机固体电解质以外还含有活性物质、以及导电助剂等(将该方式的组合物称为电极用组合物。)

[0071] 以下,对本发明的含无机固体电解质组合物所含有的成分及能够含有的成分进行说明。

[0072] <无机固体电解质>

[0073] 本发明的含无机固体电解质的组合物含无机固体电解质。

[0074] 在本发明中,无机固体电解质是指无机的固体电解质,固体电解质是指能够使离子在其内部移动的固体状的电解质。从不包含作为主要的离子传导性材料的有机物考虑,与有机固体电解质(以聚环氧乙烷(PEO)等为代表的高分子电解质、以双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)等为代表的有机电解质盐)明确地被区分。并且,由于无机固体电解质在稳

定状态下为固体,因此通常不解离或游离成阳离子及阴离子。在该点上,与在电解液或聚合物中解离或游离成阳离子及阴离子的无机电解质盐(LiPF₆、LiBF₄、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、LiCl等)明确地被区分。只要无机固体电解质具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性,则并无特别限定,通常不具有电子传导性。本发明的全固态二次电池是锂离子电池的情况下,优选无机固体电解质具有锂离子的离子传导性。

[0075] 上述无机固体电解质能够适当地选定通常用于全固态二次电池的固体电解质材料来使用。例如,作为无机固体电解质,可以举出(i)硫化物系无机固体电解质、(ii)氧化物系无机固体电解质、(iii)卤化物系无机固体电解质及(iv)氢化物系无机固体电解质,从能够在活性物质与无机固体电解质之间形成更良好的界面的观点考虑,优选为硫化物系无机固体电解质。

[0076] (i) 硫化物系无机固体电解质

[0077] 优选为硫化物系无机固体电解质含有硫原子,并且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性,并且具有电子绝缘性的化合物。优选为硫化物系无机固体电解质至少含有Li、S以及P作为元素,且具有锂离子传导性,但是也可以根据目的或情况含有除了Li、S以及P以外的其他元素。

[0078] 作为硫化物系无机固体电解质,例如,可以举出满足由下述式(S1)表示的组成的锂离子传导性无机固体电解质。

[0079] $La_1Mb_1Pc_1Sd_1Ae_1$ (S1)

[0080] 式中,L表示选自Li、Na以及K的元素,优选为Li。M表示选自B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al以及Ge的元素。A表示选自I、Br、Cl及F的元素。a₁~e₁表示各元素的组成比,a₁:b₁:c₁:d₁:e₁满足1~12:0~5:1:2~12:0~10。a₁优选为1~9,更优选为1.5~7.5。b₁优选为0~3,更优选为0~1。d₁优选为2.5~10,更优选为3.0~8.5。e₁优选为0~5,更优选为0~3。

[0081] 如下所述,能够通过调整制造硫化物系无机固体电解质时的原料化合物的配合量来控制各元素的组成比。

[0082] 硫化物系无机固体电解质可以是非结晶(玻璃),也可以进行结晶化(玻璃陶瓷化),或者也可以只有一部分进行结晶化。例如,能够使用含有Li、P及S的Li-P-S系玻璃或含有Li、P及S的Li-P-S系玻璃陶瓷。

[0083] 硫化物类无机固体电解质能够通过例如,硫化锂(Li₂S)、硫化磷(例如,五硫化二磷(P₂S₅))、单体磷、单体硫、硫化钠、硫化氢、卤化锂(例如,LiI、LiBr、LiCl)及上述M所表示的元素的硫化物(例如,SiS₂、SnS、GeS₂)中的至少两种以上原料的反应来制造。

[0084] Li-P-S系玻璃及Li-P-S系玻璃陶瓷中的、Li₂S与P₂S₅的比率以Li₂S:P₂S₅的摩尔比计优选为60:40~90:10,更优选为68:32~78:22。通过将Li₂S与P₂S₅的比率设为该范围,能够提高锂离子传导率。具体而言,能够将锂离子传导率优选地设为1×10⁻⁴S/cm以上,更优选地设为1×10⁻³S/cm以上。虽没有特别设定上限,但实际上是1×10⁻¹S/cm以下。

[0085] 作为具体的硫化物系无机固体电解质的例子,将原料的组合例示于如下。例如,可以举出Li₂S-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-LiCl、Li₂S-P₂S₅-H₂S、Li₂S-P₂S₅-H₂S-LiCl、Li₂S-LiI-P₂S₅、Li₂S-LiI-Li₂O-P₂S₅、Li₂S-LiBr-P₂S₅、Li₂S-Li₂O-P₂S₅、Li₂S-Li₃PO₄-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-P₂O₅、Li₂S-P₂S₅-SiS₂、Li₂S-P₂S₅-SiS₂-LiCl、Li₂S-P₂S₅-SnS、Li₂S-P₂S₅-Al₂S₃、Li₂S-GeS₂、Li₂S-GeS₂-ZnS、Li₂S-Ga₂S₃、Li₂S-GeS₂-Ga₂S₃、Li₂S-GeS₂-P₂S₅、Li₂S-GeS₂-Sb₂S₅、Li₂S-GeS₂-Al₂S₃、Li₂S-

SiS₂、Li₂S-Al₂S₃、Li₂S-SiS₂-Al₂S₃、Li₂S-SiS₂-P₂S₅、Li₂S-SiS₂-P₂S₅-LiI、Li₂S-SiS₂-LiI、Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄、Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄、Li₁₀GeP₂S₁₂等。其中,不限定各原料的混合比。作为使用这种原料组合物合成硫化物系无机固体电解质材料的方法,例如,能够列举非晶质化法。作为非晶质化法,例如,可以列举机械抛光法、溶液法以及熔融急冷法。能够进行常温下的处理,从而能够实现制造工序的简化。

[0086] (ii) 氧化物系无机固体电解质

[0087] 氧化物系无机固体电解质优选为含有氧原子,并且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性,并且具有电子绝缘性的化合物。

[0088] 关于氧化物系无机固体电解质,作为离子传导率,优选为 1×10^{-6} S/cm以上,更优选为 5×10^{-6} S/cm以上,尤其优选为 1×10^{-5} S/cm以上。虽没有特别设定上限,但实际上是 1×10^{-1} S/cm以下。

[0089] 作为具体的化合物例,例如可以举出Li_xaLa_yaTiO₃(x_a满足 $0.3 \leq x_a \leq 0.7$,y_a满足 $0.3 \leq y_a \leq 0.7$) (LLT);Li_xbLa_ybZr_zbMbbmb0nb(Mbb为选自Al、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及Sn中的1种以上的元素。x_b满足 $5 \leq x_b \leq 10$,y_b满足 $1 \leq y_b \leq 4$,z_b满足 $1 \leq z_b \leq 4$,m_b满足 $0 \leq m_b \leq 2$,n_b满足 $5 \leq n_b \leq 20$) ;Li_xcBycMcczc0nc(Mcc为选自C、S、Al、Si、Ga、Ge、In及Sn中的1种以上的元素。x_c满足 $0 < x_c \leq 5$,y_c满足 $0 < y_c \leq 1$,z_c满足 $0 < z_c \leq 1$,n_c满足 $0 < n_c \leq 6$) ;Li_xd(Al,Ga)y_d(Ti,Ge)z_dSi_adP_md0n_d(x_d满足 $1 \leq x_d \leq 3$,y_d满足 $0 \leq y_d \leq 1$,z_d满足 $0 \leq z_d \leq 2$,a_d满足 $0 \leq a_d \leq 1$,m_d满足 $1 \leq m_d \leq 7$,n_d满足 $3 \leq n_d \leq 13$) ;Li_(3-2x_e)Me_{x_e}eDee0(x_e表示0以上且0.1以下的数,Me_e表示2价的金属原子。Dee表示卤原子或2种以上的卤原子的组合) ;Li_xfSi_yf0z_f(x_f满足 $1 \leq x_f \leq 5$,y_f满足 $0 < y_f \leq 3$,z_f满足 $1 \leq z_f \leq 10$) ;Li_xgSy_g0z_g(x_g满足 $1 \leq x_g \leq 3$,y_g满足 $0 < y_g \leq 2$,z_g满足 $1 \leq z_g \leq 10$) ;Li₃BO₃;Li₃BO₃-Li₂SO₄;Li₂O-B₂O₃-P₂O₅;Li₂O-SiO₂;Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂;Li₃P0_(4-3/2w)N_w(w满足 $w < 1$) ;具有LISICON(Lithium super ionic conductor)型晶体结构的Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO₄;具有钙钛矿型晶体结构的La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃;具有NASICON(Natrium super ionic conductor)型晶体结构的LiTi₂P₃O₁₂;Li_{1+x}h+yh(Al,Ga)x_h(Ti,Ge)_{2-xh}Si_yhP_{3-yh}O₁₂(x_h满足 $0 \leq x_h \leq 1$,y_h满足 $0 \leq y_h \leq 1$) ;具有石榴石型晶体结构的Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)等。

[0090] 并且,还优选为包含Li、P以及O的磷化合物。例如,可以举出磷酸锂(Li₃PO₄) ;用氮取代磷酸锂中的氧的一部分的LiPON;LiPOD¹(D¹优选为选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt及Au中的1种以上的元素。)等。

[0091] 此外,还能够优选地使用LiA¹ON(A¹为选自Si、B、Ge、Al、C及Ga中的1种以上的元素。)等。

[0092] (iii) 卤化物系无机固体电解质

[0093] 卤化物系无机固体电解质优选为含有卤原子,并且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性,并且具有电子绝缘性的化合物。

[0094] 作为卤化物系无机固体电解质,并无特别限制,例如可以举出LiCl、LiBr、LiI、ADVANCED MATERIALS,2018,30,1803075中所记载的Li₃YBr₆、Li₃YCl₆等化合物。其中,优选为Li₃YBr₆、Li₃YCl₆。

[0095] (iv) 氢化物系无机固体电解质

[0096] 氢化物系无机固体电解质优选为含有氢原子,并且具有属于周期表第1族或第2族

的金属的离子传导性,并且具有电子绝缘性的化合物。

[0097] 作为氢化物系无机固体电解质,并无特别限制,例如可以举出 LiBH_4 、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiCl}$ 等。

[0098] 无机固体电解质优选为粒子。此时,无机固体电解质的粒径(体积平均粒径)并无特别限制,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。作为上限,优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0099] 无机固体电解质的粒径的测定由以下步骤来进行。在20mL样品瓶中,使用水(对水不稳定的物质的情况下为庚烷)对无机固体电解质粒子稀释制备1质量%的分散液。对稀释后的分散液试样照射10分钟1kHz的超声波,然后立即使用于试验中。使用该分散液试样,并使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-920(商品名称、HORIBA, Ltd. 制造)且在温度 25°C 下使用测定用石英池进行50次的数据采集,从而获得体积平均粒径。其他的详细条件等根据需要参考日本工业标准(JIS) Z 8828:2013“粒径解析-动态光散射法”中的记载。每个级别制备5个试样并采用其平均值。

[0100] 无机固体电解质可以含有一种,也可以含有两种以上。

[0101] 在形成固体电解质层的情况下,固体电解质层的每单位面积(cm^2)的无机固体电解质的质量(mg)(单位面积重量)并无特别限制。能够根据所设计的电池容量适当地确定,例如,能够设为 $1\sim 100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0102] 其中,含有无机固体电解质的组合物含有后述的活性物质的情况下,关于无机固体电解质的单位面积重量,优选活性物质与无机固体电解质的总量在上述范围。

[0103] 在含有无机固体电解质的组合物中的无机固体电解质的含量并无特别限制,从粘结性的观点,进而从分散性的观点考虑,固体成分100质量%中,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,尤其优选为90质量%以上。作为上限,从相同的观点考虑,优选为99.9质量%以下,更优选为99.5质量%以下,尤其优选为99质量%以下。

[0104] 但是,当含有无机固体电解质的组合物含有后述的活性物质时,关于含有无机固体电解质的组合物中的无机固体电解质的含量,活性物质与无机固体电解质的合计含量优选为上述范围。

[0105] 在本发明中,固体成分是指,在1mmHg的气压下且在氮气环境下,在 150°C 下对含有无机固体电解质的组合物进行了6小时的干燥处理时,挥发或蒸发而不消失的成分。典型而言,是指除了后述分散介质以外的成分。

[0106] <化合物(SA)>

[0107] 本发明的含有无机固体电解质的组合物作为特定化合物(SA)含有下述(A)~(C)中的任意1个以上的化合物。

[0108] (A):由后述式(1)表示的化合物

[0109] (B):具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团的、全氟聚醚、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯

[0110] (C):具有下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团的有机聚硅氧烷

[0111] 在本发明中,为了方便起见,有时将上述(A)、(B)或(C)中所包含的化合物总称为化合物组(A)、(B)或(C)。

[0112] 本发明的含有无机固体电解质的组合物所含有的化合物(SA)可以为1个以上,例如,能够设为1~3个。当含有多种时,可以从相同的化合物组((A)~(C)中的任一个)中选择,也可以从不同的化合物组中选择。

[0113] 下述(A)~(C)的各化合物如上所述通过在构成层中与无机固体电解质并用,显示出能够抑制由全固态二次电池的充放电引起的空隙的产生的共同的作用效果。从该作用效果优异的观点考虑,优选为化合物(A)。

[0114] 化合物(SA)所含有的官能团是下述官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一个。下述组(I)中所包含的官能团具有与无机固体电解质、活性物质、甚至导电助剂等相互作用而吸附的性质。该相互作用并无特别限制,例如可以举出基于氢键的作用、基于由酸-碱引起的离子键的作用、基于共价键的作用、基于由芳香环引起的 π - π 相互作用的作用或基于疏水-疏水相互作用的作用等。这些官能团进行相互作用的情况下,官能团的化学结构可以发生变化也可以不发生变化。例如,上述 π - π 相互作用等中,通常官能团不会发生变化而维持相同的结构。另一方面,基于共价键等的相互作用中,通常成为羧酸基等活性氢被脱离的阴离子(官能团发生变化)而与固体粒子键合。

[0115] 化合物1分子所具有的官能团的数只要为1个以上,则并无特别限制,可适当地设定。例如,化合物(A)所具有的官能团的数能够设为1~6个,更优选为1个或2个。化合物(B)及化合物(C)所具有的官能团的数无法由聚合物结构唯一确定,例如,能够设为1~100个,化合物(B)优选为1个或2个。

[0116] <官能团组(I)>

[0117] 酸性基团、具有碱性氮原子的基团、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基、羟基或(甲基)丙烯酰氧基

[0118] 作为酸性基团并无特别限制,例如,可以举出羧酸基(-COOH)、磺酸基(磺基:-SO₃H)、磷酸基(磷基:-OPO(OH)₂)、膦酸基及次膦酸基,优选为羧酸基。

[0119] 作为具有碱性氮原子的基团,可以举出氨基、吡啶基、亚氨基及脒基(-C(=NR)-NR₂)。氨基与后述取代基Z的氨基含义相同,但优选为未经取代的氨基或烷基氨基。脒基的3个R分别表示氢原子或取代基(例如选自后述取代基Z中的基团)。

[0120] 作为脲基,例如可以举出-NR¹⁵CONR¹⁶R¹⁷(在此,R¹⁵、R¹⁶及R¹⁷表示氢原子或碳原子数1~20的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。)作为优选的例子。作为该脲基,更优选为-NR¹⁵CONHR¹⁷(在此,R¹⁵及R¹⁷表示氢原子或碳原子数1~10的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。),尤其优选为-NHCONHR¹⁷(在此,R¹⁷表示氢原子或碳原子数1~10的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。)

[0121] 作为氨基甲酸酯基,例如可以举出-NHCOOR¹⁸、-NR¹⁹COOR²⁰、-OCONHR²¹、-OCONR²²R²³(在此,R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²及R²³表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。)等、至少包含亚氨基和羰基的基团作为优选的例子。作为氨基甲酸酯基,更优选为-NHCOOR¹⁸、-OCONHR²¹(在此,R¹⁸、R²¹表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。)等,尤其优选为-NHCOOR¹⁸、-OCONHR²¹(在此,R¹⁸、R²¹表示碳原子数1~10的烷基、碳原子数6以上的芳基、碳原子数7以上的芳烷基。)等。

[0122] 作为酰胺基并无特别限制,例如,可以举出-CONR¹⁶R¹⁷、-NR¹⁵-COR¹⁸(R¹⁵~R¹⁸如上所述。)等、包含羰基及氨基或亚氨基的基团作为优选的例子。作为酰胺基,优选为-NR¹⁵-

COR¹⁸,更优选为-NHCOR¹⁸。

[0123] 作为烷氧基甲硅烷基并无特别限制,可以举出单-、二-或三-烷氧基甲硅烷基,可优选举出碳原子数1~20的烷氧基甲硅烷基,更优选举出碳原子数1~6的烷氧基甲硅烷基。例如,可以举出甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基、叔丁氧基甲硅烷基、环己基甲硅烷基、以及后述取代基Z中例示的各基团。

[0124] 作为(甲基)丙烯酰氧基,可以举出丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基。

[0125] 酸性基团、具有碱性氮原子的基团、羟基等可以形成盐。

[0126] 化合物(SA)所具有的官能团优选为酸性基团、烷氧基甲硅烷基、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基或环氧基,更优选为酸性基团。

[0127] 化合物(A)为由下述(1)表示的化合物。

[0128] 式(1)R-A-X

[0129] 式(1)中,R表示不具有氟原子的碳原子数6以上的脂肪族烃基(其中,不包含类固醇环结构)、或包含氟化烃基和不具有氟原子的烃基的基团。A表示不包含芳香环结构的2价连接基团。X表示由上述官能团组(I)表示的官能团。

[0130] 作为R,采取采用不具有氟原子的碳原子数6以上的脂肪族烃基(其中,不包含类固醇环结构)的形式(为方便起见,称为第一形式)和采用包含氟化烃基和不具有氟原子的烃基的基团的形式(为方便起见,称为第二形式)中的任一基团。

[0131] 在第一形式中,R为脂肪族烃基。由此,在构成层中,由上述化合物(SA)吸附的固体粒子相对于存在于其附近的其他固体粒子的相互作用降低,并且能够降低固体粒子彼此的摩擦阻力。

[0132] 可作为R采用的脂肪族烃基并无特别限制,可以是脂肪族饱和烃基(烷基),也可以是脂肪族不饱和烃基(烯基、炔基)。其中,优选为烷基或烯基,更优选为烷基。

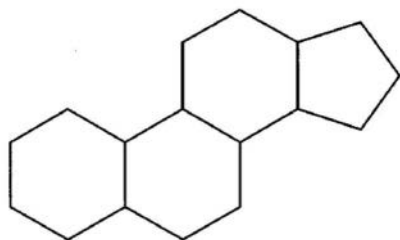
[0133] 并且,脂肪族烃基可以是直链状、支链状或环状,可以部分包含环状结构。其中,该脂肪族烃基不含下述所示的类固醇环结构(类固醇骨架)。不含类固醇环结构是指脂肪族烃基在其结构中不含类固醇环结构,进而脂肪族烃基本身不是类固醇环结构的基团。脂肪族烃基优选为不含环状结构,更优选为非环状烃基(直链状或支链状的烃基)。作为脂肪族烃基不含环状结构的方式,还可以举出不含稠环结构、优选2环以上、更优选3环以上的稠环结构的方式。该稠环结构可以是脂肪族或芳香族。

[0134] 从降低对固体粒子的摩擦阻力的观点考虑,脂肪族烃基优选为直链状或支链状,更优选为直链状。

[0135] [化学式1]

类固醇环结构

[0136]



[0137] 脂肪族烃基的碳原子数为6以上,从固体粒子的摩擦阻力的降低及循环特性的观

点考虑,优选为8以上,更优选为12以上,进一步优选为18以上。另一方面,碳原子数的上限并无特别限制,优选为30以下,更优选为25以下,进一步优选为22以下。

[0138] 脂肪族烃基的碳原子数是指构成脂肪族烃基的碳原子的碳原子数,当脂肪族烃基具有取代基时,不包含构成取代基的碳原子的数。其中,当脂肪族烃基为支链状烃基时,包含构成支链的碳原子的数(例如,为2-乙基己基时,碳原子数为8。)

[0139] 脂肪族烃基可以具有取代基,但不具有氟原子及类固醇环结构作为取代基。作为脂肪族烃基可以具有的取代基,只要不损害本发明的效果则并无特别限制。例如,能够举出后述取代基Z,优选为上述官能团组(I)所包含的官能团以外的基团及芳基以外的基团。即,优选脂肪族烃基作为取代基不具有官能团组(I)所包含的官能团、芳基或包含这些的基团。

[0140] 在第二形式中,作为可作为R采用的、包含氟化烃基和不具有氟原子的烃基的基团,可以举出由氟化烃基和不具有氟原子的烃基构成的基团、进一步包含除了这些以外基团的其他基团(即,氟化烃基以外、且不具有氟原子的烃基以外的其他基团)的基团这两种形式。其他基团通常键合于氟化烃基与不具有氟原子的烃基之间。作为其他基团并无特别限制,可以举出可作为后述A采用的连接基。在本发明中,优选为由氟化烃基和不具有氟原子的烃基构成的基团。

[0141] 构成氟化烃基的被氟化前的烃基及不具有氟原子的烃基并无特别限制,可以是芳香族烃基,但优选为脂肪族烃基。由此,能够降低固体粒子的摩擦阻力。

[0142] 该脂肪族烃基并无特别限制,可以是脂肪族饱和烃基,也可以是脂肪族不饱和烃基。其中,优选为烷基或烯基,更优选为烷基。并且,脂肪族烃基可以是直链状、支链状或环状,也可以部分包含环状结构,但是优选为直链状或支链状,更优选为直链状。第二形式中的脂肪族烃基可以包含类固醇环结构。

[0143] 第二形式中的氟化烃基为被氟化的烃基,其碳原子数并无特别限定。氟化烃基的碳原子数例如能够设为1以上,从固体粒子的摩擦阻力的降低、低电阻化及循环特性的观点考虑,优选为2以上,更优选为4以上,进一步优选为5以上。另一方面,碳原子数的上限并无特别限制,优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为8以下。

[0144] 氟化烃基中,被氟化之前的烃基所具有的所有氢原子可以被氟原子取代(全氟烃基),也可以其一部分被氟原子取代。在本发明中,从能够有效地降低固体粒子的摩擦阻力的观点考虑,优选为全氟烃基。另外,当氢原子的一部分被氟原子取代时,剩余氢原子可以被除氟原子以外的取代基取代。

[0145] 第二形式中的不具有氟原子的烃基为除氟化烃基以外的烃基即可,可以具有取代基,优选为不具有取代基的烃基(未经取代的烃基)。不具有氟原子的烃基的碳原子数例如能够设为1以上,从固体粒子的摩擦阻力的降低、低电阻化及循环特性的观点考虑,优选为2以上。另一方面,碳原子数的上限并无特别限制,优选为20以下,更优选为10以下,进一步优选为6以下。

[0146] 第二形式中的氟化烃基与不具有氟原子的烃基的组合并无特别限制,可以举出上述优选的基团的彼此的组合。其中,构成氟化烃基的烃基及不具有氟原子的烃基优选均为脂肪族烃基,更优选为烷基,进一步优选为直链状或支链状的烷基,尤其优选为直链状烷基。

[0147] 第二形式中的氟化烃基与不具有氟原子的烃基的键合方式并无特别限制,作为其

中一个烃基的侧链可以由另一个烃基键合(例如,整体形成支链状烃基),优选以直链状键合(优选整体形成直链状烃基)。并且,任一烃基可以键合于上述式(1)的连接基A,但是从固体粒子的摩擦阻力的降低的观点考虑,优选不具有氟原子的烃基键合于连接基A,氟化烃基成为末端(自由)。

[0148] 作为包含氟化烃基和不具有氟原子的烃基的基团的总碳原子数在氟化烃基及不具有氟原子的烃基可采用的碳原子数的总范围适当地确定,优选为与第一形式中的脂肪族烃基的碳原子数的范围含义相同。在本发明中,上述总碳原子数的含义与第一形式中的脂肪族烃基的碳原子数的含义同义,不包含构成取代基的碳原子的数。

[0149] 在本发明中,烃基可以在其分子链内部包含1个以上的杂原子(除碳原子以外且除氢原子以外的原子,例如氧原子、硫原子、氮原子、硅原子),但不包含1个以上的杂原子是优选方式之一。

[0150] 式(1)中的A表示不包含芳香环结构的2价连接基团,优选为脂肪族基。

[0151] 可作为A采用的连接基并无特别限制,例如可以举出亚烷基(碳原子数优选为1~20,更优选为1~12,进一步优选为1~6)、亚烯基(碳原子数优选为2~18,更优选为2~10、进一步优选为2~6)、氧原子、硫原子、亚氨基(-NR^N-)、羰基、磷酸连接基(-O-P(OH)(O)-O-)、膦酸连接基(-P(OH)(O)-O-)或与它们的组合相关的基团等。

[0152] 可以作为连接基采用的亚烷基及亚烯基可以分别为直链状、支链状或环状中的任一个,但是从固体粒子的摩擦阻力的降低的观点考虑,亚烷基优选为直链状或支链状,亚烯基优选为直链状。作为环状的亚烷基可以举出环己烷环基、降莰烷环基,作为环状的亚烯基可以举出环己烯环基、降冰片烯环基等。

[0153] 作为上述各基团的组合所涉及的基团,优选为将亚烷基、亚烯基、羰基、氧原子、硫原子及亚氨基组合而成的基团,更优选为将亚烷基、亚烯基、羰基、氧原子及亚氨基组合而成的基团,进一步优选为包含-CO-O-基的基团,尤其优选为将-CO-O-基与亚烷基或亚烯基组合而成的基团。在包含-CO-O-基的基团中,优选-CO-O-基与式(1)中的R键合,更优选-CO-O-基中的氧原子与式(1)中的R键合。作为包含-CO-O-基的基团可以举出实施例中所使用的各化合物所示的基团,但并不限于这些。

[0154] 在本发明中,构成连接基的原子的总数优选为1~36,更优选为1~24,进一步优选为1~12,尤其优选为1~6。连接基的连接原子数优选为10以下,更优选为8以下。作为下限为1以上。上述连接原子数是指连接式(1)的R和X的最少的原子数。例如,在实施例中所使用的由化合物A-08的环己烷环和-CO-O-基构成的连接基的情况下,构成连接基的原子的数成为19,但是连接原子数成为4。

[0155] 可以作为A采用的连接基优选为亚烷基、氧原子、或将-CO-O-基和亚烷基或亚烯基组合而成的基团,从固体粒子的摩擦阻力的降低的观点考虑,更优选为亚烷基。

[0156] 其中,在式(1)中,当R-A-基采用单一的基团(将芳烷基除外)时,将单一的基团中所包含的上述连接基的最小单位设为A,剩余设为R。例如,R-A-基整体为烷基(实施例中使用的化合物A-01中为十一烷基)时,将A设为亚甲基(作为连接基的亚烷基的最小单位),将剩余基团(化合物A-01中为癸基)设为R。

[0157] 可以作为A采用的连接基可以具有取代基,但是优选不具有取代基。作为A可以具有的取代基,可以举出选自上述官能团组(I)中的官能团以外且可以作为上述R采用的基团

以外的取代基Z。

[0158] 式(1)中的X表示上述官能团组(I)所包含的官能团。作为官能团如上所述,优选的方式也相同。

[0159] 作为化合物(A),可以具有取代基。作为取代基,只要不损害本发明的效果则并无特别限制,例如,能够举出后述取代基Z,优选为上述官能团组(I)所包含的官能团以外的基团及芳基以外的基团。

[0160] 化合物(A)优选为低分子化合物,其分子量可适当地确定。作为分子量,例如能够设为150~1000。

[0161] 化合物(B)为全氟聚醚、聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯,优选为全氟聚醚。

[0162] 作为全氟聚醚并无特别限定,可以举出将环氧烷烃、环氧芳基等作为构成成分的聚合物。化合物(B)只要是具有被氟化的构成成分的聚合物,则其他并无特别限制。例如,环氧烷烃中的亚烷基的碳原子数并无特别限制,例如,能够设为1~10,优选为1~6。亚芳基氧中的亚芳基的碳原子数并无特别限制,例如能够设为6~10。

[0163] 化合物(B)具有选自上述官能团组(I)中的官能团。官能团可以导入到形成化合物(B)的构成成分的任一个中,但是优选导入到聚合链的主链末端。

[0164] 化合物(B)的数均分子量并无特别限制,例如,能够设为1000~50000。

[0165] 作为全氟聚醚,例如,可以举出Fluorolink(注册商标)系列(PFPE、Solvey公司制)、MORESCO公司制的全氟聚醚。作为聚三氟氯乙烯,例如,可以举出Neoflon PCTFE M系列(DAIKIN INDUSTRIES,LTD.制)。作为聚四氟乙烯,可以举出Polyflon PTFE系列(DAIKIN INDUSTRIES,LTD.制)、以及Shamrock Technologies公司制的聚四氟乙烯。

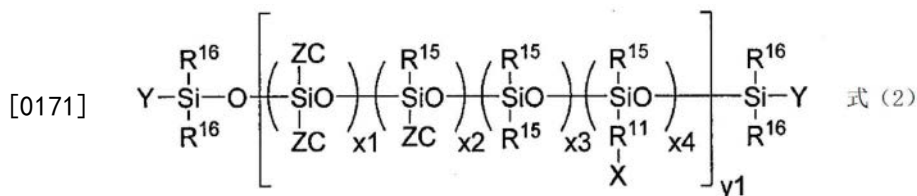
[0166] 化合物(C)的有机聚硅氧烷并无特别限制,是具有硅氧烷结构且具有官能团组(I)所包含的官能团之中的至少一种官能团的聚合物。

[0167] 有机聚硅氧烷所具有的硅氧烷结构例如可以举出由 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{S}})_2-\text{O}-$ 表示的结构单元。在该结构单元中, R^{S} 表示氢原子或取代基,作为取代基并无特别限制,可举出羟基、烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,尤其优选为1~3。)、烯基(碳原子数优选为2~12,更优选为2~6,尤其优选为2或3。)、烷氧基(碳原子数优选为1~24,更优选为1~12,进一步优选为1~6,尤其优选为1~3。)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~14,尤其优选为6~10。)、芳氧基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~14,尤其优选为6~10。)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~15,尤其优选为7~11。)、以及后述式(2)中的取代基ZC或由 $-\text{R}^{\text{11}}-\text{X}$ 表示的基团等。其中,更优选为碳原子数1~3的烷基、苯基、取代基ZC或由 $-\text{R}^{\text{11}}-\text{X}$ 表示的基团,进一步优选为碳原子数1~3的烷基或由 $-\text{R}^{\text{11}}-\text{X}$ 表示的基团。

[0168] 硅氧烷结构优选为具有2个以上的上述结构单元的聚合链,形成该聚合链的所有结构单元的聚合度并无特别限制,优选为1~1000,更优选为1~500,尤其优选为1~200。上述聚合链的数均分子量并无特别限制,优选为400以上,更优选为800以上,进一步优选为2,000以上。作为上限并无特别限制,优选为500,000以下,更优选为100,000以下,尤其优选为50,000以下。聚合链的数均分子量如后述那样能够作为标准聚苯乙烯换算的数均分子量来测定。

[0169] 有机聚硅氧烷优选为由下述式(2)表示的聚合物。

[0170] [化学式2]



[0172] 式(2)中, R^{15} 表示烷基或芳基, 优选为烷基。可以作为 R^{15} 采用的烷基及芳基分别与上述结构单元中的可以作为 R^{S} 采用的烷基及芳基含义相同, 优选范围也相同。其中, R^{15} 尤其优选为甲基。键合于相同的硅原子的2个 R^{15} 分别可以相同也可以不同, 均优选为甲基。

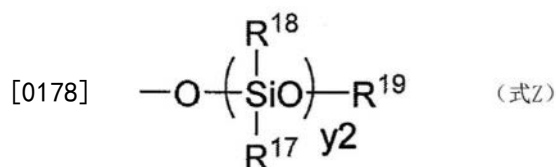
[0173] R^{16} 表示烷基或芳基, 优选为烷基。键合于相同的硅原子的2个 R^{16} 分别可以相同也可以不同。可以作为 R^{16} 采用的烷基及芳基分别与上述结构单元中的可以作为 R^{S} 采用的烷基及芳基含义相同, 优选范围也相同。

[0174] R^{11} 表示连接基。作为可以作为 R^{11} 采用的连接基并无特别限制, 例如优选为碳原子数1~30的亚烷基、碳原子数3~12的亚环烷基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数3~12的杂亚芳基、醚基(-O-)、硫醚基(-S-)、亚磷基(-PR-; R为氢原子或碳原子数1~6的烷基)、亚甲硅基(-SiR^{S1}R^{S2}-; R^{S1}、R^{S2}为氢原子或碳原子数1~6的烷基)、羰基、亚氨基(-NR^N-; R^N为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~10的芳基)、或将它们组合2个以上(优选为2~10个)而成的连接基。其中, 优选为亚烷基、亚氨基、醚基、硫醚基或羰基、或将它们组合2个以上(优选为2~5个)而成的连接基。

[0175] X与上述式(1)中的X含义相同。

[0176] ZC表示由下述式(Z)表示的基团。

[0177] [化学式3]



[0179] 式(Z)中, R^{17} 及 R^{18} 分别表示烷基或芳基。可以作为 R^{17} 及 R^{18} 采用的烷基及芳基分别与上述硅氧烷结构中的可以作为 R^{S} 采用的烷基及芳基含义相同, 优选范围也相同。 R^{17} 及 R^{18} 可以相同, 也可以不同。 R^{19} 表示碳原子数1~4的未经取代的烷基。 y_2 为1~100的整数, 优选为1~50的整数, 更优选为1~20的整数。

[0180] 在式(2)中, x_1 、 x_2 及 x_3 分别为0以上的整数。

[0181] x_1 优选为0~50的整数, 更优选为0~20的整数。

[0182] x_2 优选为0~50的整数, 更优选为0~20的整数。

[0183] x_3 优选为1~500的整数, 更优选为1~200的整数。

[0184] x_4 优选为0~200的整数, 更优选为0~100的整数, 更优选为0~30的整数。

[0185] x_1 、 x_2 、 x_3 及 x_4 总共为1~500的整数, 优选为1~200的整数, 更优选为1~100的整数。

[0186] x_1 及 x_3 分别采用2以上的整数时, 在式2中, 键合于相同的硅原子的2个ZC或 R^{15} 可以彼此相同或不同。

[0187] y_1 为1~30的整数, 优选为1~20的整数, 更优选为1~10的整数。

[0188] 式(2)中,Y表示由上述 $-R^{11}-X$ 表示的基团或 R^{16} ,2个Y分别可以相同,也可以不同。

[0189] 由式(2)表示的聚合物在1分子中具有至少一个由 $-R^{11}-X$ 表示的基团,例如,在式(2)中, x_4 及 y_1 是至少1,2个Y中至少一个采用由 $-R^{11}-X$ 表示的基团。即,当 x_4 为0时,2个Y中的任一个表示由 $-R^{11}-X$ 表示的基团,或当2个Y均为 R^{16} 时, x_4 及 y_1 为1以上的整数。

[0190] 上述化合物(A)~(C)分别可以使用市售品,也可以适当地合成。合成方法并无特别限制,能够选择公知的方法,并适当地设定条件。

[0191] -取代基Z-

[0192] 可以举出烷基(优选为碳原子数1~20的烷基、例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、戊基、庚基、1-乙基戊基、苄基、2-乙氧基乙基、1-羧甲基等)、烯基(优选为碳原子数2~20的烯基、例如,乙烯基、烯丙基、油烯基等)、炔基(优选为碳原子数2~20的炔基、例如,乙炔基、丁二炔基、苯基乙炔基等)、环烷基(优选为碳原子数3~20的环烷基、例如,环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基等、在本说明书中为烷基时,通常表示包含环烷基,但是在此处单独记载。)、芳基(优选为碳原子数6~26的芳基、例如,苯基、1-萘基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-甲基苯基等)、芳烷基(优选为碳原子数7~23的芳烷基,例如,苄基,苯乙基等)、杂环基(优选为碳原子数2~20的杂环基,更优选为具有至少一个氧原子、硫原子、氮原子的5或6元环的杂环基。杂环基包含芳香族杂环基及脂肪族杂环基。例如,四氢吡喃环基、四氢呋喃环基、2-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-苯并咪唑基、2-噻唑基、2-噁唑基、吡咯烷酮基等)、烷氧基(优选碳原子数1~20的烷氧基、例如,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、苄氧基等)、芳氧基(优选碳原子数6~26的芳氧基、例如,苯氧基、1-萘氧基、3-甲基苯氧基、4-甲氧基苯氧基等、在本说明书中称为芳氧基时,是指包含芳酰氧基。)、杂环氧基(在上述杂环基上键合-O-基的基团)、烷氧基羰基(优选碳原子数2~20的烷氧基羰基、例如,乙氧基羰基、2-乙基己基氧基羰基、十二烷氧基羰基等)、芳氧基羰基(优选碳原子数6~26的芳氧基羰基、例如,苯氧基羰基、1-萘氧基羰基、3-甲基苯氧基羰基、4-甲氧基苯氧基羰基等)、杂环氧基羰基(上述杂环基上键合-O-CO-基而成的基团)、氨基(优选包含碳原子数0~20的氨基、烷氨基、芳氨基,例如,氨基($-NH_2$)、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基、N-乙基氨基、苯胺基等)、氨磺酰基(优选碳原子数0~20的氨磺酰基、例如,N,N-二甲基氨磺酰基、N-苯基氨磺酰基等)、酰基(包含烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、芳基羰基、杂环羰基,优选碳原子数1~20的酰基、例如,乙酰基、丙酰基、丁酰基、辛酰基、十六烷酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巴豆酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、烟酰基等)、酰氧基(包含烷基羰氧基、烯基羰氧基、炔基羰氧基、芳基羰氧基、杂环羰氧基,优选碳原子数1~20的酰氧基、例如,乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、辛酰氧基、十六烷酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、巴豆酰氧基、苯甲酰氧基、萘甲酰氧基、烟酰氧基等)、芳酰氧基(优选碳原子数7~23的芳酰氧基、例如,苯甲酰氧基等)、氨基甲酰基(优选碳原子数1~20的氨基甲酰基、例如,N,N-二甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基等)、酰氨基(优选碳原子数1~20的酰氨基、例如,乙酰氨基、苯甲酰氨基等)、烷硫基(优选碳原子数1~20的烷硫基、例如,甲硫基、乙硫基、异丙硫基、苄硫基等)、芳硫基(优选碳原子数6~26的芳硫基、例如,苯硫基、1-萘硫基、3-甲基苯硫基、4-甲氧基苯硫基等)、杂环硫基(-S-基与上述杂环基键合的基团)、烷基磺酰基(优选碳原子数1~20的烷基磺酰基、例如,甲基磺酰基、乙基磺酰基等)、芳基磺酰基(优选碳原子数6~22的芳基磺酰基、例如,苯磺酰基等)、烷基甲硅烷基(优选碳原子数1~20的烷基甲硅烷基、例如,单甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷

基、三甲基硅烷基、三乙基硅烷基等)、芳基甲硅烷基(优选碳原子数6~42的芳基甲硅烷基、例如,三苯基甲硅烷基等)、烷氧基甲硅烷基(优选为碳原子数1~20的烷氧基甲硅烷基,例如,一甲氧基甲硅烷基、二甲氧基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等)、芳氧基甲硅烷基(优选为碳原子数6~42芳氧基甲硅烷基,例如,三苯氧基甲硅烷基等)、磷酰基(优选碳原子数0~20的磷酸基、例如, $-OP(=O)(R^P)_2$)、磷酰基(优选碳原子数0~20的磷酰基、例如, $-P(=O)(R^P)_2$)、氧磷基(优选碳原子数0~20的氧磷基、例如, $-P(R^P)_2$)、磷酸基(优选碳原子数0~20的磷酸基,例如, $-PO(OR^P)_2$)、磺基(磺酸基)、羧基、羟基、硫烷基、氰基、卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)。R^P为氢原子或取代基(优选为选自取代基Z的基团)。

[0193] 并且,这些取代基Z中列出的各基团可以进一步由上述取代基Z取代。

[0194] 上述烷基、亚烷基、烯基、亚烯基、炔基和/或亚炔基等可以为环状也可以为链状,并且可以为直链也可以为支链。

[0195] 在含有无机固体电解质的组合物中的化合物(SA)的含量并无特别限制,从固体粒子的摩擦阻力降低的观点考虑,固体成分100质量%中,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,尤其优选为0.4质量%以上。作为上限,从电池电阻的降低的观点考虑,优选为10质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为2.5质量%以下,尤其优选为1.2质量%以下。

[0196] 在本发明的含有无机固体电解质的组合物中,固体成分100质量%中的、无机固体电解质的含量[SE]与化合物(SA)的总含量[SA]的比例:[SA]/[SE]并无特别限制,从固体粒子的摩擦阻力的降低、低电阻化及循环特性的观点考虑,优选为0.0003~0.11,从固体粒子的摩擦阻力的进一步降低、以及能够以高水平兼顾低电阻化及循环特性改善的观点考虑,更优选为0.003~0.05,进一步优选为0.007~0.05,尤其优选为0.01~0.03。

[0197] 当本发明的含有无机固体电解质的组合物含有下述聚合物粘合剂时,含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中的、聚合物粘合剂的含量[BR]与化合物(SA)的总含量[SA]的比例:[BR]/[SA]并无特别限制,从固体粒子的摩擦阻力的降低、低电阻化及循环特性的观点考虑,优选为0.05~15,从固体粒子的摩擦阻力的进一步降低、以及能够以高水平兼顾低电阻化及循环特性改善的观点考虑,更优选为0.1~10,进一步优选为0.2~5,尤其优选为0.8~5。

[0198] <聚合物粘合剂>

[0199] 本发明的含有无机固体电解质的组合物优选含有聚合物粘合剂。通过含有聚合物粘合剂,能够提高固体粒子的粘合性,并有助于循环特性等的提高。

[0200] 作为形成聚合物粘合剂的聚合物并无特别限制,可以举出全固态二次电池的构成层中通常使用的各种聚合物。例如可以举出聚氨酯、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚醚、聚碳酸酯等逐步聚合(缩聚、加聚或者加成缩合)系聚合物、进而氟系聚合物(含氟聚合物)、烃系聚合物、乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸聚合物等链聚合系聚合物。

[0201] 作为可以作为逐步聚合系聚合物采用的、聚氨酯、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺的各聚合物,例如能够举出日本特开2015-088480号公报中所记载的具有硬链段和软链段的聚合物、及国际公开第2018/147051号、国际公开第2018/020827号及国际公开第2015/046313号中所记载的各聚合物等。

[0202] 作为含氟聚合物,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(PVdF-HFP)、聚偏二氟乙烯和六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物(PVdF-HFP-TFE)。在PVdF-HFP中,PVdF与HFP的共聚比[PVdF:HFP](质量比)并无特别限定,优选为9:1~5:5,更优选为9:1~7:3。在PVdF-HFP-TFE中,PVdF和HFP和TFE的共聚比[PVdF:HFP:TFE](质量比)并无特别限定,优选为20~60:10~40:5~30。

[0203] 作为烃系聚合物,例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯、聚苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯系热塑性弹性体、聚丁烯、丙烯腈-丁二烯共聚物、或它们的氢化(氢化)聚合物。作为苯乙烯系热塑性弹性体或其氢化物,并无特别限制,例如可以举出苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、氢化SIS、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化SBS、苯乙烯-乙炔-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氢化苯乙烯-丁二烯橡胶(HSBR)、以及与上述各嵌段共聚物对应的无规共聚物等。在本发明中,烃系聚合物的优选之处在于没有与主链键合的不饱和基团(例如1,2-丁二烯构成成分)的聚合物能够抑制化学交联的形成。

[0204] 作为乙烯系聚合物,可以举出例如含有50摩尔%以上的除(甲基)丙烯酸化合物(M1)以外的乙烯系单体的聚合物。作为乙烯系单体,可以举出后述乙烯基化合物等。作为乙烯系聚合物,具体而言,例如可以举出聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙酸乙烯酯或包含这些的共聚物等。

[0205] 该乙烯系聚合物优选除了源自乙烯系单体的构成成分以外,还具有形成后述(甲基)丙烯酸聚合物的源自(甲基)丙烯酸化合物(M1)的构成成分、进而源自后述大分子单体的构成成分(MM)。源自乙烯类单体的构成成分的含量优选与(甲基)丙烯酸聚合物中的源自(甲基)丙烯酸化合物(M1)的构成成分的含量相同。源自(甲基)丙烯酸化合物(M1)的构成成分的含量在聚合物中只要小于50摩尔%,则并无特别限制,优选为0~40摩尔%,更优选为5~35摩尔%。构成成分(MM)的含量优选与(甲基)丙烯酸聚合物中的含量相同。

[0206] 作为(甲基)丙烯酸聚合物,优选为(共)聚合选自(甲基)丙烯酸化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物及(甲基)丙烯酸腈化合物中的至少一种(甲基)丙烯酸化合物(M1)而获得的聚合物。并且,还优选由(甲基)丙烯酸化合物(M1)与其他聚合性化合物(M2)的共聚物构成的(甲基)丙烯酸聚合物。作为其他聚合性化合物(M2)并无特别限制,可以举出苯乙烯化合物、乙烯基萘化合物、乙烯基吡啶化合物、烯丙基化合物、乙烯基醚化合物、乙烯酯化合物、衣康酸二烷基化合物等乙烯基化合物。作为乙烯基化合物,例如可以举出日本特开2015-88486号公报中所记载的“乙烯系单体”。

[0207] 此外,还优选具有源自大分子单体的构成成分(MM)的(甲基)丙烯酸聚合物。作为这种(甲基)丙烯酸聚合物,例如,可以举出国际公开第2016/132872号中所记载的、作为侧链成分编入有质均分子量1,000以上的大分子单体且具有下述官能团组(b)中的至少1种的聚合物。

[0208] 官能团组(b):羧基、磺酸基、磷酸基、膦酸基

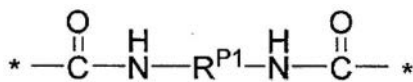
[0209] 在(甲基)丙烯酸聚合物中,源自(甲基)丙烯酸化合物(M1)的构成成分的含量优选为50摩尔%以上,其他聚合性化合物(M2)的含量并无特别限制,例如能够设为50摩尔%以

下,优选小于50摩尔%。构成成分(MM)的含量优选为1~70质量%。

[0210] 作为聚合物粘合剂,优选为聚氨酯、氟系聚合物或烃系聚合物,更优选为聚氨酯、PVdF-HFP、SEBS、SBS、SBR或HSBR,进一步优选为聚氨酯、PVdF-HFP或SEBS,尤其优选为聚氨酯或PVdF-HFP。

[0211] 形成逐步聚合系聚合物的主链并无特别限制,优选为将由下述式(I-1)~(I-4)中的任一个表示的构成成分组合2种以上(优选为2~8种,更优选为2~4种)而成的主链或逐步聚合由下述式(I-5)表示的羧酸二酐和导入由下述式(I-6)表示的构成成分的二胺化合物而成的主链。作为具有这种主链的聚合物,例如可以举出聚氨酯、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯及聚碳酸酯。各构成成分的组合能够根据聚合物种来适当地选择。作为由聚碳酸酯构成的主链,可以举出具有在 R^{P1} 的两端部导入氧原子的由下述式(I-2)表示的构成成分或者作为 R^{P1} 采用由式(I-3)表示的构成成分的由下述式(I-2)表示的构成成分及由下述式(I-3)表示的构成成分的主链。构成成分的组合中的1种构成成分是指由下述任一个式表示的构成成分的种类数,即使具有2种由1个下述式表示的构成成分,也不会解释为2种构成成分。

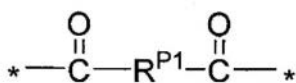
[0212] [化学式4]



式(I-1)



式(I-3)

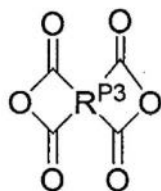


式(I-2)

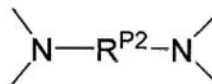


式(I-4)

[0213]



式(I-5)



式(I-6)

[0214] 式中, R^{P1} 及 R^{P2} 分别表示分子量或质均分子量为20以上且200,000以下的分子链。该分子链的分子量由于取决于其种类等,因此无法唯一地确定,例如优选为30以上,更优选为50以上,进一步优选为100以上,尤其优选为150以上。作为上限,优选为100,000以下,更优选为10,000以下。针对并入聚合物的主链之前的原料化合物测定分子链的分子量。

[0215] R^{P1} 及 R^{P2} 所能采用的上述分子链并无特别限制,优选为烃链、聚环氧烷链、聚碳酸酯链或聚酯链,更优选为烃链或聚环氧烷链,进一步优选为烃链、聚环氧乙烷链或聚环氧丙烷链。

[0216] R^{P1} 及 R^{P2} 所能采用的烃链是指由碳原子及氢原子构成的烃链,更具体而言,是指由碳原子及氢原子构成的化合物中的至少2个原子(例如,氢原子)或基团(例如,甲基)脱离而成的结构。但是,在本发明中,例如,由下述式(M2)表示的烃基那样,烃链也包含链中具有包

含氧原子、硫原子或氮原子的基团的链。可以在烃链的末端具有的末端基不包含于烃链中。该烃链可以具有碳-碳不饱和键,也可以具有脂肪族环和/或芳香环的环结构。即,烃链可以由选自脂肪族烃及芳香族烃中的烃构成的烃链。

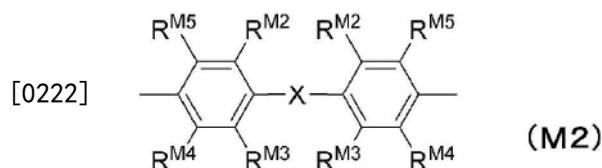
[0217] 作为这种烃链,只要满足上述分子量即可,包含由低分子量的烃基构成的链和由烃聚合物构成的烃链(也称为烃聚合物链。)这两个烃链。

[0218] 低分子量的烃链为由通常的(非聚合性)烃基构成的链,作为该烃基,例如可以举出脂肪族或芳香族烃基,具体而言,优选为亚烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3)、亚芳基(碳原子数优选为6~22,优选为6~14,更优选为6~10)或由它们的组合构成的基团。作为形成 R^{P2} 所能采用的低分子量的烃链的烃基,更优选为亚烷基,进一步优选为碳原子数2~6的亚烷基,尤其优选为碳原子数2或3的亚烷基。该烃链作为取代基可以具有聚合链(例如(甲基)丙烯酸聚合物)。

[0219] 作为脂肪族烃基并无特别限制,例如可以举出由下述式(M2)表示的芳香族烃基的氢还原物、公知的脂肪族二异氰酸酯化合物所具有的部分结构(例如,由异佛尔酮构成的基团)等。并且,还可以举出后述各例示的构成成分所具有的烃基。

[0220] 芳香族烃基例如可以举出后述各例示的构成成分所具有的烃基,优选为亚芳基(例如,从后述取代基Z中列举的芳基进一步去除1个以上的氢原子而得的基团,具体而言为亚苯基、甲亚苯基或亚二甲苯基)或由下述式(M2)表示的烃基。

[0221] [化学式5]



[0223] 式(M2)中,X表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{O}-$,从粘结性的观点考虑,优选为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 。在此例示的上述亚烷基可以被取代基Z、优选被卤原子(更优选为氟原子)取代。

[0224] $R^{M2} \sim R^{M5}$ 分别表示氢原子或取代基,优选为氢原子。作为 $R^{M2} \sim R^{M5}$ 所能采用的取代基并无特别限制,可以举出后述取代基Z,例如可优选列举碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烯基、 $-\text{OR}^{M6}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{M6})_2$ 、 $-\text{SR}^{M6}$ (R^{M6} 表示取代基,优选表示碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~10的芳基。)、卤原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子)。作为 $-\text{N}(\text{R}^{M6})_2$,可以举出烷基氨基(碳原子数优选为1~20,更优选为1~6)或芳基氨基(碳原子数优选为6~40,更优选为6~20)。

[0225] 烃聚合物链为聚合性烃(至少2个)聚合而成的聚合物链,只要为由碳原子数大于上述低分子量的烃链的烃聚合物构成的链,则并无特别限制,并且为包含由优选为30个以上,更优选为50个以上的碳原子构成的烃聚合物的链。构成烃聚合物的碳原子数的上限并无特别限制,例如能够设为3,000个。该烃聚合物链优选为主链满足上述碳原子数的、包含由脂肪族烃构成的烃聚合物的链,更优选为包含由脂肪族饱和烃或脂肪族不饱和烃构成的聚合物(优选为弹性体)的链。作为聚合物,具体而言,可以举出主链上具有双键的二烯系聚合物及主链上不具有双键的非二烯系聚合物。作为二烯系聚合物,例如可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-乙烯基-丁二烯共聚物、异丁烯与异戊二烯的共聚物(优选为丁基橡胶

(IIR)、丁二烯聚合物、异戊二烯聚合物及乙烯基-丙烯基-二烯共聚物等。作为非二烯系聚合物,可以举出乙烯基-丙烯基共聚物及苯乙烯-乙烯基-丙烯基共聚物等烯烃系聚合物、以及上述二烯系聚合物的氢还原物。

[0226] 能够作为 R^{P1} 及 R^{P2} 而采用的烃链可以具有如后述取代基,优选具有醚基或者羰基或这两者。尤其,能够作为由式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分的 R^{P2} 而采用的烃链优选具有醚基或者羰基或这两者(例如可以举出-CO-O-基,优选羧基)。优选在上述醚基及羰基的端部具有氢原子等原子或取代基(例如后述的取代基Z)。

[0227] 成为烃链的烃优选在其末端具有反应性基团,更优选具有能够缩聚的末端反应性基团。能够缩聚或聚加成的末端反应性基团通过进行缩聚或聚加成而形成键合于上述各式的 R^{P1} 或 R^{P2} 的基团。作为这种末端反应性基团,可以举出异氰酸酯基、羟基、羧基、氨基及酸酐等,其中优选为羟基。

[0228] 作为具有末端反应性基团的烃聚合物,例如可优选使用均为商品名称的NISSO-PB系列(NIPPON SODA CO.,LTD.制)、Claysol系列(TOMOE Engineering Co.,Ltd.制)、PolyVEST-HT系列(EVONIK CO.,LTD.制)、poly-bd系列(Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制)、poly-ip系列(Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制)、EPOL(Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制)及POLYTAIL系列(Mitsubishi Chemical Corporation制)等。

[0229] 作为聚环氧烷链(聚亚烷基氧链),可以举出由公知的聚亚烷基氧基构成的链。聚亚烷基氧基链中的亚烷基氧基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为2或3(聚乙烯氧基链或聚丙烯氧基链)。聚亚烷基氧基链可以为由1种亚烷基氧基构成的链,也可以为由2种以上的亚烷基氧基构成的链(例如,由亚乙氧基及亚丙氧基构成的链)。

[0230] 作为聚碳酸酯链或聚酯链,可以举出由公知的聚碳酸酯或聚酯构成的链。

[0231] 聚亚烷基氧基链、聚碳酸酯链或聚酯链优选分别在末端具有烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6)。

[0232] R^{P1} 及 R^{P2} 所能采用的聚亚烷基氧基链、聚碳酸酯链及聚酯链的末端能够适当地改变为作为 R^{P1} 及 R^{P2} 能够并入由上述各式表示的构成成分中的通常的化学结构。例如,聚亚烷基氧基链通过去除末端氧原子而作为上述构成成分的 R^{P1} 或 R^{P2} 而并入。

[0233] 分子链所包含的烷基的内部或末端可以具有醚基(-O-)、硫醚基(-S-)、羰基(>C=O)、亚氨基(>NR^N:R^N为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~10的芳基)。

[0234] 在上述各式中, R^{P1} 及 R^{P2} 为2价的分子链,但是至少一个氢原子被-NH-CO-、-CO-、-O-、-NH-或-N<取代,可以成为3价以上的分子链。

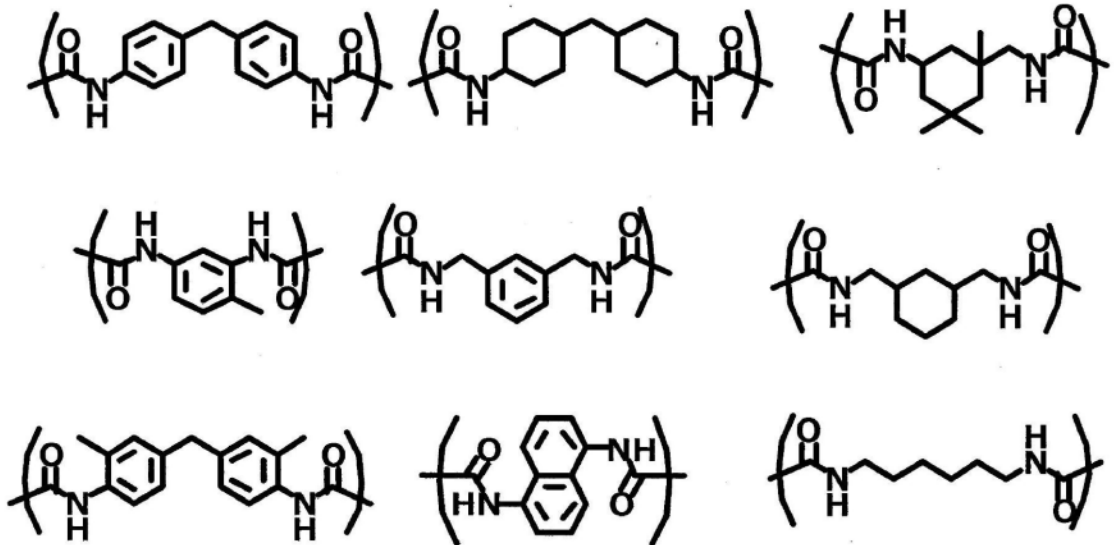
[0235] R^{P1} 在上述分子链中优选为烃链,更优选为低分子量的烃链,进一步优选为由脂肪族或芳香族的烃基构成的烃链,尤其优选为由芳香族的烃基构成的烃链。

[0236] R^{P2} 在上述分子链中优选为低分子量的烃链(更优选为脂肪族的烃基)或除低分子量的烃链以外的分子链,更优选为分别包括低分子量的烃链及除低分子量的烃链以外的分子链的方式。该方式中,由式(I-3)、式(I-4)及式(I-6)中的任一个表示的构成成分包含 R^{P2} 为低分子量的烃链的构成成分及 R^{P2} 为除了低分子量的烃链以外的分子链的构成成分中的至少两种。

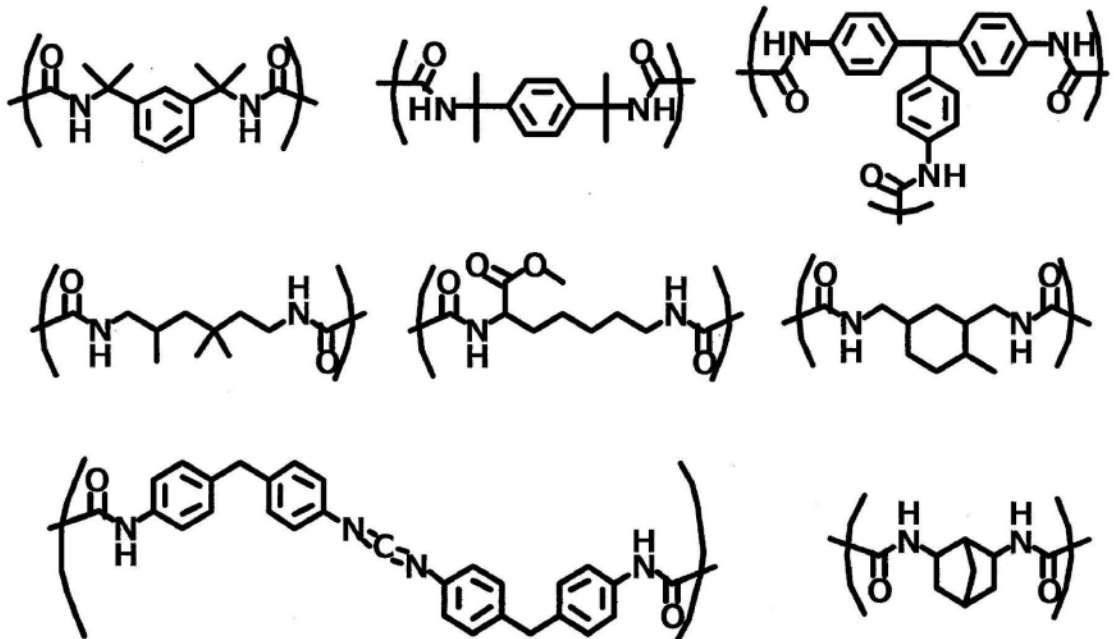
[0237] 以下示出由上述式(I-1)表示的构成成分的具体例。并且,作为导入由上述式(I-1)表示的构成成分的原料化合物(异氰酸酯化合物),例如可以举出国际公开第2018/

020827号中所记载的由式(M1)表示的异氰酸酯化合物及其具体例、进而聚合的4,4'-二苯甲烷异氰酸酯等。另外,本发明中,由式(I-1)表示的构成成分及导入其的原料化合物并不限于下述具体例及记载于上述文献的内容。

[0238] [化学式6]



[0239]

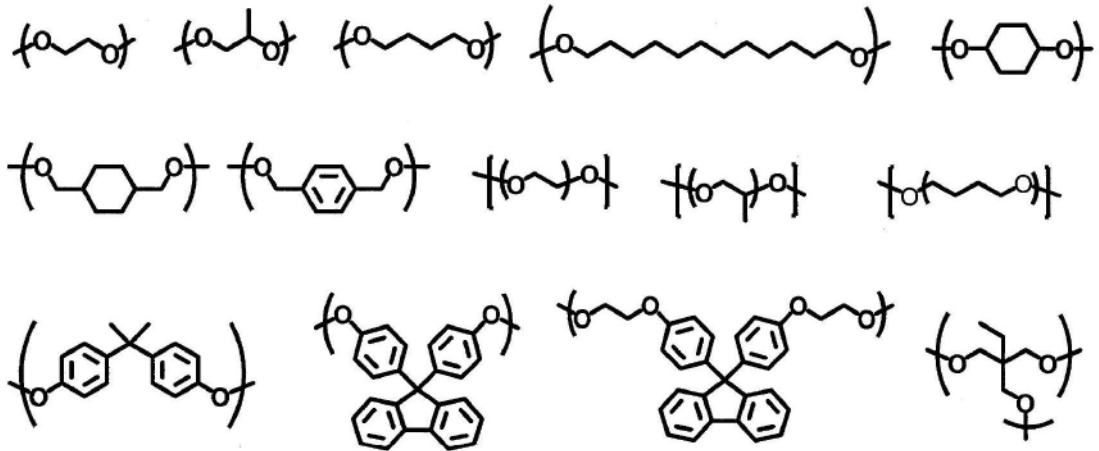


[0240] 导入由上述式(I-2)表示的构成成分的原料化合物(羧酸或者其酰氯等)并无特别限制,例如可以举出国际公开第2018/020827号的[0074]段中所记载的羧酸或酰氯的化合物及其具体例。

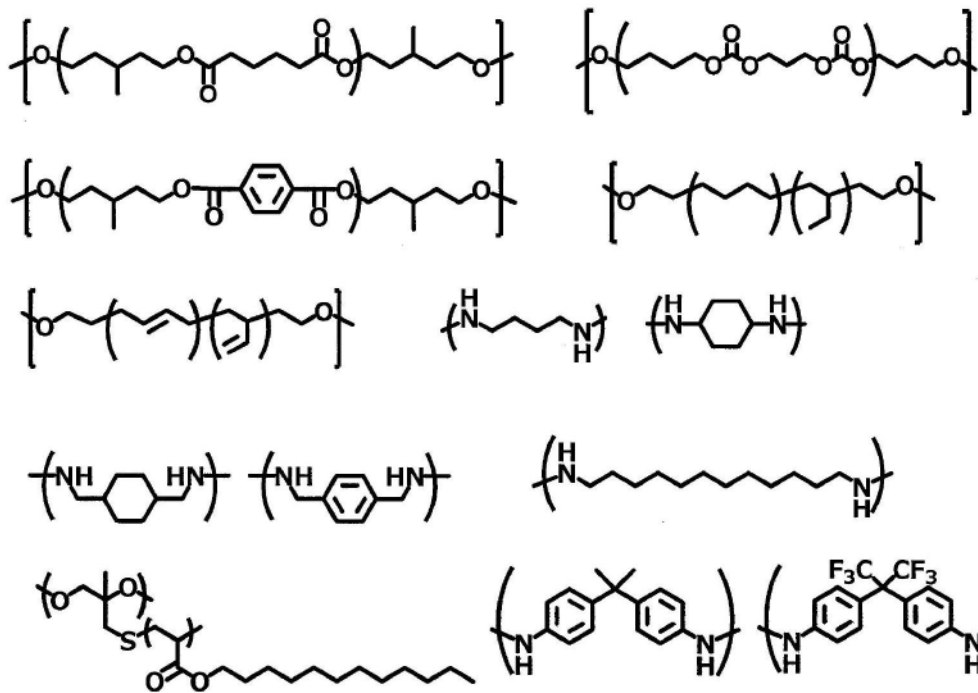
[0241] 以下示出由上述式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分的具体例。并且,作为导入由上述式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分的原料化合物(二醇化合物或二胺化合物),并无特别限制,例如可以举出国际公开第2018/020827号中所记载的各化合物及其具体例,进而还可以举出二羟乙酰胺。另外,本发明中,由式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分及导入其的原料化合物并不限于下述具体例及上述文献中所记载的内容。

[0242] 另外,在下述具体例中,在构成成分中具有反复结构的情况下,其重复数为1以上的整数,在满足上述分子链的分子量或碳原子数的范围内适当设定。

[0243] [化学式7]

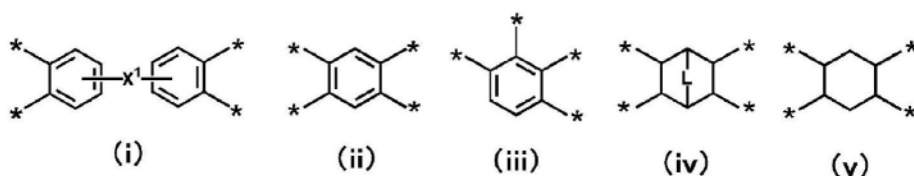


[0244]

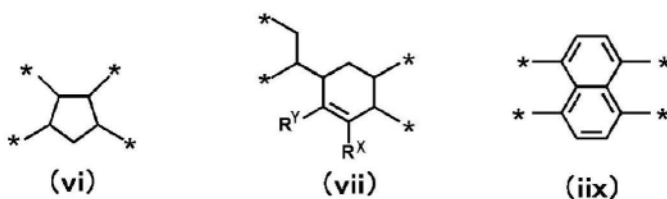


[0245] 在式(I-5)中, R^{P3} 表示芳香族或脂肪族的连结基团(4价),优选为由下述式(i)~(ix)中的任一个表示的连结基团。

[0246] [化学式8]



[0247]



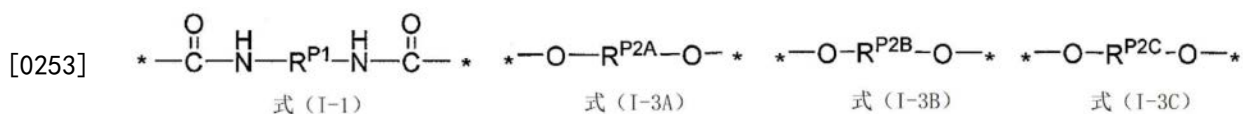
[0248] 式(i) ~ (iix)中, X^1 表示单键或2价的连结基团。作为2价的连结基团,优选为碳原子数1~6的亚烷基(例如,亚甲基、乙烯基、丙烯基)。作为丙烯基,优选为1,3-六氟-2,2-丙二基。 L 表示 $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-$ 。 R^X 及 R^Y 分别表示氢原子或取代基。在各式中,*表示与式(I-5)中的羰基的键合部位。作为 R^X 及 R^Y 所能采用的取代基并无特别限制,可以举出后述的取代基 Z ,优选列举烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3)或芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~14,进一步优选为6~10)。

[0249] 由上述式(I-5)表示的羧酸二酐及导入由上述式(I-6)表示的构成成分的原料化合物(二胺化合物)并无特别限制,例如可以举出国际公开第2018/020827号及国际公开第2015/046313号中所记载的各化合物及其具体例。

[0250] R^{P1} 、 R^{P2} 及 R^{P3} 分别可以具有取代基。作为该取代基并无特别限制,例如可以举出后述的取代基 Z ,可优选列举 R^{M2} 所能采用的上述取代基。

[0251] 聚氨酯如下所述除了由式(I-1)表示的构成成分以外,作为由上述式(I-3)或式(I-4)、优选由式(I-3)表示的构成成分,优选具有 R^{P2} 为由低分子量的烃基构成的链(作为官能团,优选为具有醚基或羰基的基团或这两者、更优选为具有包含羧基的基团)的构成成分(优选由下述式(I-3A)表示的构成成分)和、 R^{P2} 作为分子链为上述烃聚合物链的构成成分(优选由下述式(I-3C)表示的构成成分)、 R^{P2} 作为分子链为上述聚环氧烷链的构成成分(优选由下述式(I-3B)表示的构成成分)中的至少一种。

[0252] [化学式9]



[0254] 在式(I-1)中, R^{P1} 如上所述。在式(I-3A)中, R^{P2A} 表示由低分子量的烃基构成的链(优选为脂肪族的烃基),作为官能团,优选具有选自后述官能团组(Ia)中的至少一个基团,更优选具有包含醚基或羰基或这两者的基团,进一步优选具有羧基。例如可以举出2,2-双(羟基甲基)丁酸等双(羟基甲基)醋酸化合物。式(I-3B)中, R^{P2B} 表示聚亚烷氧基链。式(I-3C)中, R^{P2C} 表示烃聚合物链。可采用为 R^{P2A} 的由低分子量的烃基构成的链、可采用为 R^{P2B} 的聚亚烷基氧基链及可采用为 R^{P2C} 的烃聚合物链的含义分别与上述式(I-3)中的可采用为 R^{P2} 的脂肪族的烃基、聚亚烷基氧基链及烃聚合物链的含义相同,优选的也相同。

[0255] 另外,聚氨酯中的由上述各式表示的构成成分的含量进行后述。

[0256] 聚氨酯优选在主链上具有包含聚醚结构的构成成分。其中,优选在主链上具有至少2种聚醚结构。

[0257] 在本发明中,“聚醚结构”是指2个以上的亚烷氧基连接而成的结构(也称为聚亚烷基氧基链或环氧烷链),例如,表示-(O-亚烷基)_n-结构(n表示聚合度,并且是2以上的数)。

[0258] 该“聚醚结构”可以为单独的聚亚烷基氧基链,也可以为源自(化学结构不同的)至少两种聚亚烷基氧基链的共聚物的结构。在本发明中,优选为单独的聚亚烷基氧基链。

[0259] “聚醚结构”适当地经由原子或连接基而并入聚合物的主链中。作为此时的原子及连接基,与后述式(I-7)的X中列出的原子及连接基的含义相同。

[0260] 作为包含聚醚结构的构成成分,并无特别限制,可以举出源自聚亚烷基二醇等聚醚多元醇的构成成分、源自聚醚多胺等的构成成分。

[0261] 在本发明中,关于聚醚结构“至少2种”是指形成主链的构成成分的异同及并入主链中的位置如何,(亚烷基)具有彼此不同的化学结构的聚醚结构的种类数为至少2种,具有相同的化学结构的聚醚结构无论是被并入不同的构成成分,还是多数被并入一个构成成分中,都设为1种。

[0262] 聚氨酯所具有的聚醚结构的种类数只要为2种以上即可,优选为2种或3种,更优选为2种。

[0263] 形成聚醚结构的亚烷氧基并无特别限制,例如可以举出可以作为上述R^{P2}采用的聚环氧烷链,亚烷氧基中的亚烷基的碳原子数优选为1~6,更优选为2~4。

[0264] 作为聚醚结构的组合,并无特别限制,优选为选自聚乙烯氧基链、聚丙烯氧基链及聚四亚甲基氧基链中的至少两种聚醚结构。更优选为包含聚乙烯氧基链、聚丙烯氧基链或聚四亚甲基氧基链的组合,进一步优选为包含聚乙烯氧基链及聚丙烯氧基链的组合。

[0265] 至少两种聚醚结构的(数均)分子量并无特别限制,优选为400以下,更优选为350以下,进一步优选为300以下,尤其优选为250以下。(数均)分子量的下限并无特别限制,实际上优选为100以上,更优选为150以上。

[0266] 在本发明中,至少两种聚醚结构的(数均)分子量是指各聚醚结构的(数均)分子量与摩尔分率的乘积之和。

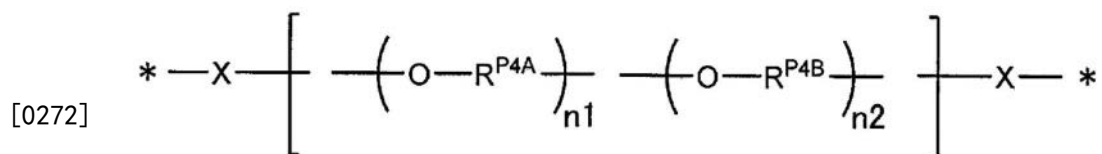
[0267] 各聚醚结构的(数均)分子量设为通过后述方法对导入包含(不是并入主链的状态)聚醚结构的构成成分的化合物(通常,在各端部键合氢原子而成的化合物、例如后述聚醚多元醇)进行测定而得的值。

[0268] 各聚醚结构的(数均)分子量并无特别限制,在满足上述“至少两种聚醚结构的数均分子量”的范围内适当地设定。

[0269] 并且,各聚醚结构的聚合度只要为2以上,则并无特别限制,在上述满足“至少两种聚醚结构的数均分子量”的范围内适当地设定。聚合度也取决于亚烷氧基的碳原子数等,例如,优选为2~10,更优选为3~8,进一步优选为2~5。

[0270] 作为包含聚醚结构的构成成分,例如,可以举出由下述式(I-7)表示的构成成分。

[0271] [化学式10]



[0272]

式(I-7)

[0273] 式中, X表示单键、氧原子或氮原子或包含连接基的基团, R^{P4A} 及 R^{P4B} 表示彼此不同的亚烷基。 n_1 及 n_2 表示聚合度。

[0274] X可根据上述式中的亚烷氧基链的末端基适当地选择。例如, 当亚烷氧基的末端为氧原子时, 成为单键或包含连接基的基团, 当亚烷氧基的末端为亚烷基时, 成为氧原子或氮原子或包含连接基的基团。作为包含能够作为X采用的连接基的基团, 可以举出由连接基构成的基团、将连接基及氧原子或氮原子组合而成的基团。作为该连接基, 并无特别限制, 例如, 可以举出从取代基Z中列举的各基团中进一步去除1个氢原子而得的基团, 可优选列举能够作为 R^{P4A} 或 R^{P4B} 采用的亚烷基。由上述式(I-7)表示的构成成分中的2个X可以相同, 也可以不同。

[0275] 能够作为 R^{P4A} 及 R^{P4B} 采用的亚烷基并无特别限制, 与上述形成聚醚结构的亚烷氧基中的亚烷基含义相同, 优选的亚烷基也相同。作为 R^{P4A} 和 R^{P4B} 的组合, 与上述聚醚结构的组合中说明的组合含义相同, 优选的组合也相同。

[0276] n_1 及 n_2 分别表示聚合度, n_1 为2以上的数, n_2 为大于0或1的数, 也能够设为2以上的数。

[0277] 当 n_2 为0时, 由式(I-7)表示的构成成分成为包含单独的聚亚烷基氧基链的构成成分。在该形式中, 聚氨酯的主链具有至少2种由上述式(I-7)表示的不同的构成成分, 优选具有2种或3种, 更优选具有2种。在该形式中, 由式(I-7)表示的构成成分优选为源自选自聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亚甲基醚二醇中的至少2种的构成成分。并且, 也可以具有 n_2 为大于1的数的由式(I-7)表示的构成成分。

[0278] 在该方式中, 由式(I-7)表示的2种以上的不同的构成成分的(数均)分子量、各构成成分的(数均)分子量分别与上述至少两种聚醚结构的(数均)分子量的含义相同, 优选范围也相同。并且, 由式(I-7)表示的2种以上的不同的构成成分中的 n_1 分别在满足(数均)分子量的范围内适当地设定, 与上述聚醚结构的聚合度含义相同, 优选范围也相同。

[0279] 当 n_2 为大于1的数时, 由式(I-7)表示的构成成分成为包含2种聚亚烷基氧基链的共聚物的构成成分。共聚物中的2个聚亚烷基氧基链的键合方式并无特别限制, 可以为无规键、嵌段键、交替键。在该形式中, 聚氨酯的主链只要具有至少1种由上述式(I-7)表示的构成成分即可, 优选具有1种。在该形式中, 作为由式(I-7)表示的构成成分, 例如可以举出由聚乙烯氧基链及聚丙烯氧基链的共聚物构成的构成成分。

[0280] 由式(I-7)表示的构成成分的(数均)分子量与上述至少两种聚醚结构的(数均)分子量含义相同, 优选范围也相同。并且, 2个聚亚烷基氧基链的(数均)分子量分别与上述各聚醚结构的(数均)分子量含义相同, 优选范围也相同。当具有多个相同的聚亚烷基氧基链时, 聚亚烷基氧基链的(数均)分子量为总分子量。此外, n_1 及 n_2 分别在满足(数均)分子量的范围内适当地设定, 与上述聚醚结构的聚合度含义相同, 优选范围也相同。

[0281] 上述式(I-7)规定包含2种聚醚结构(亚烷氧基链)的构成成分, 但是在本发明中, 包含聚醚结构的构成成分、由上述式(I-7)表示的构成成分可以包含3种以上的聚醚结构。

[0282] 以下示出由上述式(I-7)表示的构成成分的具体例, 但本发明不限于此。在下述具体例中, 省略亚烷氧基的聚合度, 但在上述范围内设定。

[0283] [化学式11]



[0285] 聚氨酯也可以具有除了由上述各式表示的构成成分以外的构成成分。这种构成成分只要为能够与导入由上述各式表示的构成成分的原料化合物依次聚合,则并无特别限制。

[0286] 聚氨酯中的由上述各式(I-1)~式(I-7)表示的构成成分的(合计)含量并无特别限定,优选为5~100质量%,更优选为10~100质量%,进一步优选为50~100质量%,进一步优选为80~100质量%。该含量的上限值与上述100质量%无关地例如也能够设为90质量%以下。

[0287] 聚氨酯中的除了由上述各式表示的构成成分以外的构成成分的含量并无特别限定,优选为50质量%以下。

[0288] 当聚氨酯具有由上述式(I-1)~式(I-6)中的任一个表示的构成成分时,其含量并无特别限制,能够设定为以下范围。

[0289] 即,聚氨酯中的由式(I-1)或者式(I-2)表示的构成成分或由式(I-5)表示的源自羧酸二酐的构成成分的含量并无特别限制,优选为10~50摩尔%,更优选为20~50摩尔%,进一步优选为30~50摩尔%。

[0290] 聚氨酯中的由式(I-3)、式(I-4)或式(I-6)表示的构成成分的含量分别并无特别限制,优选为0~50摩尔%,更优选为5~40摩尔%,进一步优选为10~30摩尔%。

[0291] 由式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分中, R^{P2} 为由低分子量的烃基构成的链的构成成分(例如由上述式(I-3A)表示的构成成分)的、聚氨酯中的含量并无特别限制,例如,优选为0~50摩尔%,更优选为1~30摩尔%,进一步优选为2~20摩尔%,进一步优选为4~10摩尔%。

[0292] 由式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分中的 R^{P2} 为上述聚亚烷基氧基链而作为分子链的构成成分(例如由上述式(I-3B)表示的构成成分)的聚氨酯中的含量并无特别限制,例如优选为0~50摩尔%,更优选为0~45摩尔%,进一步优选为0~43摩尔%。

[0293] 由式(I-3)或式(I-4)表示的构成成分中, R^{P2} 作为分子链为上述烃聚合物链的构成成分(例如由上述式(I-3C)表示的构成成分)的聚氨酯中的含量并无特别限制,例如,优选为0~50摩尔%,更优选为1~45摩尔%,更进一步优选为3~40摩尔%,进一步优选为3~30摩尔%,尤其优选为3~20摩尔%,最优选为3~10摩尔%。

[0294] 具有聚醚结构的构成成分,例如由式(I-7)表示的构成成分在聚氨酯中的(总)含量并无特别限制,例如,优选为10~60摩尔%,更优选为20~55摩尔%,进一步优选为30~50摩尔%,尤其优选为35~45摩尔%。

[0295] 当聚氨酯具有多种由式(I-7)表示的不同的构成成分时,各构成成分的含量在满足上述(总)含量的范围内适当地确定。例如,当具有2种由式(I-7)表示的不同的构成成分时,其中一种构成成分(优选为具有由分子量大的亚烷氧基形成的聚醚结构的构成成分)的含量例如优选为5~30摩尔%,更优选为10~25摩尔%,进一步优选为15~20摩尔%。另一种构成成分(优选为具有由分子量小的亚烷氧基形成的聚醚结构的构成成分)的含量例如优选为10~50摩尔%,更优选为15~40摩尔%,进一步优选为20~30摩尔%。并且,一种构成成分与另一种构成成分的含量之比[一种构成成分:另一种构成成分]并无特别限制,例

如,优选为10:90~80:20,更优选为20:80~70:30。

[0296] 另一方面,当聚氨酯具有3种以上的由式(I-7)表示的不同的构成成分时,将具有由分子量最小的亚烷氧基形成的聚醚结构的构成成分设为上述另一种构成成分,将除此以外的构成成分设为上述一种构成成分。

[0297] 另外,当由式(I-7)表示的构成成分也对应于由式(I-3B)表示的构成成分时,由式(I-7)表示的构成成分的含量无关于由式(I-3B)表示的构成成分的上述含量,设为由上述式(I-7)表示的构成成分中说明的上述含量。

[0298] 另外,聚氨酯具有多个由各式表示的构成成分的情况下,各构成成分的上述含量设为总含量。

[0299] -官能团-

[0300] 聚氨酯优选具有用于提高对无机固体电解质等固体粒子的表面的润湿性或吸附性的官能团。作为这种官能团,可以举出在固体粒子的表面显示氢键等的物理相互作用的基团及可以与固体粒子的表面上存在的基团形成化学键的基团,具体而言,更优选具有至少一种选自下述官能团组(Ia)中的基团。其中,从更有效地表现出对固体粒子的表面的润湿性或吸附性的观点考虑,优选不具有能够在官能团彼此之间形成键的2种以上的基团。

[0301] <官能团组(Ia)>

[0302] 羧基、磺酸基(-SO₃H)、磷酸基(-PO₄H₂)、氨基(-NH₂)、羟基、硫烷基、异氰酸基、烷氧基甲硅烷基及具有3环以上的稠环结构的基团

[0303] 羧基、磺酸基、磷酸基、羟基、硫胺基等能够形成盐的基团可以是其盐,例如可以举出钠盐及钙盐。

[0304] 烷氧基甲硅烷基可以为Si原子被至少一个烷氧基(碳原子数优选为1~12。)取代的甲硅烷基,作为Si原子上的其他取代基,可以举出烷基、芳基等。作为烷氧基甲硅烷基,例如能够优选应用后述取代基Z中的烷氧基甲硅烷基的记载。

[0305] 具有3环以上的稠环结构的基团优选为具有胆固醇环结构的基团或具有3环以上的芳香环稠合而成的结构的基团,更优选为胆固醇残基或萘基。

[0306] 羧基、磺酸基(-SO₃H)、磷酸基(-PO₄H₂)、羟基及烷氧基甲硅烷基与无机固体电解质或正极活性物质的吸附性高,具有3环以上的稠环结构的基团与负极活性物质等的吸附性高。氨基(-NH₂)、硫烷基及异氰酸基与无机固体电解质的吸附性高。

[0307] 聚氨酯可以在形成聚合物的任一构成成分中具有选自上述官能团组(Ia)的官能团,并且也可以在聚合物的主链或侧链中的任一个上具有。作为具有上述官能团的构成成分,例如可以举出由式(I-3A)表示的构成成分。

[0308] 聚氨酯中的选自官能团组(Ia)中的官能团的含量并无特别限制,例如,具有选自上述官能团组(Ia)中的官能团的构成成分在构成聚氨酯的所有构成成分中的比例优选为0.01~50摩尔%,优选为0.02~49摩尔%,更优选为0.1~40摩尔%,进一步优选为1~30摩尔%,尤其优选为3~25摩尔%。

[0309] 聚氨酯(各构成成分及原料化合物)可以具有取代基。作为取代基并无特别限制,优选列举选自下述取代基Z中的基团。

[0310] 聚氨酯根据主链所具有的键的种类并通过公知的方法来选择原料化合物,并能够通过将原料化合物进行聚加成或缩聚等来合成。作为合成方法,例如能够参考国际公开第

2018/151118号。

[0311] 作为上述优选的聚氨酯,例如能够举出国际公开第2018/020827号及国际公开第2015/046313号、以及日本特开2015-088480号公报中所记载的各聚氨酯中将2种聚醚结构编入主链的基团等。

[0312] (聚合物粘合剂或形成聚合物粘合剂的氟系共聚物的物性或特性等)

[0313] 聚合物粘合剂的水分浓度优选为100ppm(质量基准)以下。并且,该聚合物粘合剂可以使氟系共聚物进行晶化并干燥,也可以直接使用聚合物粘合剂分散液。

[0314] 氟系共聚物优选为非晶质。在本发明中,聚合物为“非晶质”典型地是指在玻璃化转变温度下测定时没有观察到由于晶体熔化引起的吸热峰。

[0315] 聚合物粘合剂的形状并无特别限制,可以是粒子状。此时的粒子形状可以为扁平状、无定形等,但优选为球状或颗粒状。粒子状聚合物粘合剂的粒径并无特别限制,优选为0.1nm以上,更优选为1nm以上,进一步优选为5nm以上,尤其优选为10nm以上,最优选为50nm以上。作为上限值,优选为1.0 μ m以下,进一步优选为700nm以下,尤其优选为500nm以下。

[0316] 复合聚合物粒子的平均粒径能够与上述无机固体电解质的平均粒径同样地进行测定。

[0317] 另外,全固态二次电池的构成层中的聚合物粘合剂的平均粒径例如能够通过如下来进行测定:分解电池并剥离含有聚合物粘合剂的构成层之后,对该构成层进行测定,并去掉已预先测定的聚合物粘合剂以外的粒子的粒径的测定值。

[0318] 聚合物的质均分子量并无特别限制,例如,优选为5,000以上,更优选为10,000以上,进一步优选为20,000以上,尤其优选为50,000以上。作为上限,实际上为5,000,000以下,优选为3,000,000以下,更优选为1,000,000以下,尤其优选为500,000以下。

[0319] -分子量的测定-

[0320] 在本发明中,对于聚合物、聚合链的分子量,只要没有特别限定,是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)得到的标准聚苯乙烯换算的质均分子量或数均分子量。作为其测定法,可以举出基本上设定为下述条件1或条件2(优先)的方法。其中,根据聚合物的种类适当选定合适的洗脱液而使用即可。

[0321] (条件1)

[0322] 管柱:连接2个TOSOH TSKgel Super AWM-H(商品名称,TOSOH CORPORATION制)

[0323] 载流子:10mMLiBr/N-甲基吡咯烷酮

[0324] 测量温度:40 $^{\circ}$ C

[0325] 载体流量:1.0ml/min

[0326] 试样浓度:0.1质量%

[0327] 检测器:RI(折射率)检测器

[0328] (条件2)

[0329] 管柱:使用连接了TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000(均为商品名称,Tosoh Corporatio制)的管柱。

[0330] 载体:四氢呋喃

[0331] 测量温度:40 $^{\circ}$ C

[0332] 载体流量:1.0ml/min

[0333] 试样浓度:0.1质量%

[0334] 检测器:RI (折射率) 检测器

[0335] 形成聚合物粘合剂的聚合物可以是非交联聚合物,也可以是交联聚合物。并且,通过加热或施加电压来进行聚合物的交联时,可以成为大于上述分子量的分子量。优选在开始使用全固态二次电池时,聚合物的质均分子量为上述范围。

[0336] 本发明的含有无机固体电解质的组合物可以含有一种聚合物粘合剂,也可以含有多种粘合剂。

[0337] 聚合物粘合剂的、含有无机固体电解质的组合物中的含量并无特别限制,从粘结性及阻力的观点考虑,在固体成分100质量%中,优选为0.1~10.0质量%,更优选为0.2~5.0质量%,进一步优选为0.3~4.0质量%。

[0338] 在本发明中,无机固体电解质和活性物质的总质量(总量)相对于粘合剂的质量的质量比[(无机固体电解质的质量+活性物质的质量)/(粘合剂的总质量)]优选为1,000~1的范围。此外,该比率更优选为500~2,进一步优选为100~10。

[0339] <分散介质>

[0340] 本发明的含有无机固体电解质的组合物可以是不含使上述各成分分散的分散介质的固体混合物,优选含有分散介质,优选为无机固体电解质等固体粒子分散于分散介质中的浆料。

[0341] 作为分散介质,在使用环境中只要是显示液状的有机化合物即可,例如可以举出各种有机溶剂,具体而言,可以举出醇化合物、醚化合物、酰胺化合物、胺化合物、酮化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、腈化合物、酯化合物等。

[0342] 作为分散介质,可以为非极性分散介质(疏水性分散介质)或极性分散介质(亲水性分散介质),从能够表现优异的分散性的观点考虑,优选为非极性分散介质。作为非极性分散介质,通常是指对水的亲和性低的性质,但是在本发明中,例如可以举出酯化合物、酮化合物、醚化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物等。

[0343] 作为醇化合物,例如,可以列举甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油、1,6-己二醇、环己二醇、山梨糖醇、木糖醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。

[0344] 作为醚化合物,例如可以举出亚烷基二醇(二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇等)、亚烷基二醇单烷基醚(乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚等)、亚烷基二醇二烷基醚(乙二醇二甲基等)、二烷基醚(二甲醚、二乙醚、二异丙基醚、二丁醚等)、环状醚(四氢呋喃、二噁烷(包含1,2-、1,3-及1,4-的各异构体)等)。

[0345] 作为酰胺化合物,例如,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 ϵ -己内酰胺、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙烷酰胺、六甲基磷酰三胺等。

[0346] 作为胺化合物,例如,可以列举三乙胺、二异丙基乙胺、三正丁胺等。

[0347] 作为酮化合物,例如可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮(MIBK)、环戊酮、环己酮、环庚酮、二丙基酮、二丁基酮、二异丙基酮、二异丁基酮(DIBK)、异丁基丙基酮、仲丁基丙基酮、戊基丙基酮、丁基丙基酮等。

[0348] 作为芳香族化合物,例如,可以列举苯、甲苯、二甲苯等。

[0349] 作为脂肪族化合物,例如可以举出己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、环庚烷、环辛烷、十氢萘、石蜡、汽油、石脑油、煤油、轻油等。

[0350] 作为腈化合物,例如,可以列举乙腈、丙腈、异丁腈等。

[0351] 作为酯化合物,例如,可以列举乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、戊酸丁酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、异丁酸异丙酯、异丁酸异丁酯、新戊酸丙酯、新戊酸异丙酯、新戊酸丁酯、新戊酸异丁酯等。

[0352] 在本发明中,其中,优选醚化合物、酮化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、酯化合物,更优选酮化合物、脂肪族化合物或酯化合物。

[0353] 构成分散介质的化合物的碳原子数并无特别限制,优选为2~30,更优选为4~20,进一步优选为6~15,尤其优选为7~12。

[0354] 分散介质在常压(1气压)下的沸点优选为50°C以上,更优选为70°C以上。上限优选为250°C以下,进一步优选为220°C以下。

[0355] 当本发明的含有无机固体电解质的组合物含有分散介质时,分散介质只要是至少1种即可,也可以是2种以上。并且,分散介质的含量并无特别限制,能够适当地设定。例如,含有无机固体电解质的组合物中,优选为20~80质量%,更优选为30~70质量%,尤其优选为40~60质量%。

[0356] <活性物质>

[0357] 本发明的含有无机固体电解质的组合物还能够含有能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质。作为活性物质,在以下进行说明,可以举出正极活性物质及负极活性物质。

[0358] 在本发明中,有时将含有活性物质(正极活性物质或负极活性物质)的含有无机固体电解质的组合物称为电极用组合物(正极用组合物或负极用组合物)。

[0359] (正极活性物质)

[0360] 正极活性物质是能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质,优选能够可逆地嵌入及脱嵌锂离子的活性物质。只要其材料为具有上述特性的材料,则并无特别限制,可以为分解电池的过渡金属氧化物或有机物、硫磺等能够与Li复合化的元素等。

[0361] 其中,作为正极活性物质,优选使用过渡金属氧化物,更优选为具有过渡金属元素Ma(选自Co、Ni、Fe、Mn、Cu及V的1种以上的元素)的过渡金属氧化物。并且,也可以在该过渡金属氧化物中混合元素Mb(除锂以外的金属周期表的第1(Ia)族的元素、第2(IIa)族的元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及B等的元素)。作为混合量,优选相对于过渡金属元素Ma的量(100摩尔%)为0~30摩尔%。更优选以Li/Ma的摩尔比成为0.3~2.2的方式混合而合成。

[0362] 作为过渡金属氧化物的具体例可以列举(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物、(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物、(MC)含锂的过渡金属磷酸化合物、(MD)含锂的过渡金属卤代磷酸化合物以及(ME)含锂的过渡金属硅酸化合物等。

[0363] 作为(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物的具体例,可以列举LiCoO₂(钴酸锂[LCO])、LiNi₂O₂(镍酸锂)、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂(镍钴铝酸锂[NCA])、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}

O_2 (镍锰钴酸锂[NMC])及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (锰镍酸锂)。

[0364] 作为(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物的具体例,可以列举 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 。

[0365] 作为(MC)含锂的过渡金属磷酸化合物,例如,可以列举 LiFePO_4 及 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等橄榄石型磷酸铁盐、 LiFeP_2O_7 等焦磷酸铁类、 LiCoPO_4 等磷酸钴类以及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (磷酸钒锂)等单斜晶NASICON型磷酸钒盐。

[0366] 作为(MD)含锂的过渡金属卤代磷酸化合物,例如,可以举出 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等氟磷酸铁盐、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等氟磷酸锰盐及 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等氟磷酸钴类。

[0367] 作为(ME)含锂的过渡金属硅酸化合物,例如,可以举出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等。

[0368] 在本发明中,优选为(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物,更优选为LCO或NMC。

[0369] 正极活性物质的形状并无特别限制,优选为粒子状。正极活性物质的粒径(体积平均粒径)并无特别限制。例如,能够设为 $0.1 \sim 50\mu\text{m}$ 。正极活性物质粒子的粒径能够与上述无机固体电解质的粒径同样地进行测定。为了使正极活性物质成为规定的粒径,使用通常的粉碎机或分级机。例如,可以适宜地使用乳钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、卫星球磨机、行星球磨机以及回转气流型喷磨机或筛子等。在粉碎时,还能够适当地进行使水或甲醇等分散介质共存的湿式粉碎。为了设成所希望的粒径,优选进行分级。分级并无特别限定,能够使用筛子、风力分级机等来进行。均能够使用干式及湿式分级。

[0370] 通过烧成法获得的正极活性物质也可以在利用水、酸性水溶液、碱性水溶液以及有机溶剂清洗之后使用。

[0371] 正极活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0372] 在形成正极活性物质层的情况下,正极活性物质层的每单位面积(cm^2)的正极活性物质的质量(mg)(单位面积重量)并无特别限定。能够根据所设计的电池容量适当地确定,例如,能够设为 $1 \sim 100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0373] 正极活性物质在含有无机固体电解质的组合物中的含量并无特别限制,在固体成分100质量%中,优选为 $10 \sim 97$ 质量%,更优选为 $30 \sim 95$ 质量%,进一步优选为 $40 \sim 93$ 质量%,尤其优选为 $50 \sim 90$ 质量%。

[0374] (负极活性物质)

[0375] 负极活性物质是能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质,优选能够可逆地嵌入及脱嵌锂离子的活性物质。其材料只要为具有上述特性的材料则并无特别限制,可以举出碳质材料、金属氧化物、金属复合氧化物、锂单体、锂合金、能够与锂形成合金(能够合金化)的负极活性物质等。其中,从可靠性的观点考虑,优选使用碳质材料、金属复合氧化物或锂单体。从能够使全固态二次电池大容量化的观点考虑,优选为能够与锂合金化的活性物质。由本发明的固体电解质组合物形成的构成层中固体粒子彼此牢固地粘结,因此能够使用能够与锂形成合金的负极活性物质作为负极活性物质。由此,能够增加全固态二次电池的容量并延长电池的寿命。

[0376] 用作负极活性物质的碳质材料是指实质上由碳构成的材料。例如,能够列举将石油沥青、乙炔黑(AB)等炭黑、石墨(天然石墨、气相生长石墨等人造石墨等)、及PAN(聚丙烯

腈)系树脂或糠醇树脂等各种合成树脂进行烧成而成的碳质材料。而且,还能够列举PAN系碳纤维、纤维素系碳纤维、沥青系碳纤维、气相生长碳纤维、脱水PVA(聚乙烯醇)系碳纤维、木质素碳纤维、玻璃状碳纤维以及活性碳纤维等各种碳纤维类、中间相微小球体、石墨晶须以及平板状石墨等。

[0377] 这些碳质材料通过石墨化的程度分为难石墨化碳质材料(也称为硬碳。)和石墨系碳质材料。并且,碳质材料优选具有日本特开昭62-22066号公报、日本特开平2-6856号公报、日本特开平3-45473号公报中所记载的面间隔或密度、微晶尺寸。碳质材料无需为单一的材料,也能够使用日本特开平5-90844号公报记载的天然石墨与人造石墨的混合物、日本特开平6-4516号公报记载的具有包覆层的石墨等。

[0378] 作为碳质材料,优选使用硬碳或石墨,更优选使用石墨。

[0379] 作为适用于负极活性物质的金属或半金属元素的氧化物,只要为能够吸入和释放锂的氧化物,则并无特别限制,可以举出金属元素的氧化物(金属氧化物)、金属元素的复合氧化物或金属元素与半金属元素的复合氧化物(统称为金属复合氧化物。)、半金属元素的氧化物(半金属氧化物)。作为这些氧化物,优选为非晶质氧化物,进而还优选列举金属元素与周期表第16族的元素的反应生成物即硫族化物。在本发明中,半金属元素是指显示金属元素与非金属元素的中间的性质的元素,通常包含硼、硅、锗、砷、锑及碲的6种元素,进一步包含硒、钋及碲的3种元素。并且,非晶质是指,具有以使用CuK α 射线的X射线衍射法在2 θ 值处在20°~40°的区域具有顶点的宽散射带的材料,也可以具有结晶衍射线。在2 θ 值处在40°~70°的区域出现的结晶性的衍射线中最强的强度优选为在2 θ 值处在20°~40°的区域出现的宽散射带的顶点的衍射线强度的100倍以下,更优选为5倍以下,尤其优选为不具有结晶性的衍射线。

[0380] 在包含上述非晶质氧化物以及硫族化物的化合物组中,还更优选半金属元素的非晶质氧化物或上述硫族化物,尤其优选包含选自周期表第13(IIIB)族~15(VB)族的元素(例如Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb以及Bi)中的单独1种或者它们的2种以上的组合的(复合)氧化物或硫族化物。作为优选的非晶质氧化物及硫族化物的具体例,例如可优选列举Ga₂O₃、GeO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、GeS、PbS、PbS₂、Sb₂S₃或Sb₂S₅。

[0381] 作为能够与以Sn、Si、Ge为中心的非晶质氧化物一并使用的负极活性物质,可优选列举能够吸入和/或释放锂离子或锂金属的碳质材料、锂单体、锂合金、能够与锂合金化的负极活性物质。

[0382] 从高电流密度充放电特性的观点考虑,金属或半金属元素的氧化物、尤其金属(复合)氧化物及上述硫族化物作为构成成分优选含有钛及锂中的至少一个。作为含有锂的金属复合氧化物(锂复合金属氧化物),例如可以举出氧化锂与上述金属(复合)氧化物或上述硫族化物的复合氧化物,更具体而言,可以举出Li₂SnO₂。

[0383] 负极活性物质、例如金属氧化物还优选列举含有钛元素(钛氧化物)。具体而言,由于Li₄Ti₅O₁₂(钛酸锂[LTO])在吸附脱嵌锂离子时的体积变动较小,因此急速充电和放电特性优异,在能够抑制电极的劣化,提高锂离子二次电池的寿命这两点上优选。

[0384] 作为负极活性物质的锂合金只要为通常用作二次电池的负极活性物质的合金,则并无特别限制,例如可以举出锂铝合金。

[0385] 能够与锂形成合金的负极活性物质只要为通常用作二次电池的负极活性物质,则并无特别限制。这种活性物质由全固态二次电池的充放电引起的膨胀收缩大,并加速了循环特性的下降,但是本发明的含无机固体电解质的组合物含有上述化合物(SA),因此能够抑制循环特性的下降。作为这种活性物质,可以举出具有硅元素或锡元素的(负极)活性物质(合金等)、Al及In等各金属,优选为具有能够实现更高的电池容量的硅元素的负极活性物质(含硅元素的活性物质),更优选为硅元素的含量为所有构成元素的50摩尔%以上的含硅元素的活性物质。

[0386] 通常,含有这些负极活性物质的负极(例如,含有含硅元素的活性物质的Si负极、含有具有锡元素的活性物质的Sn负极等)与碳负极(石墨及乙炔黑等)相比,能够吸入更多的Li离子。即,每单位质量的Li离子的吸留量增加。因此,能够增加电池容量(能量密度)。其结果,具有能够延长电池驱动时间的优点。

[0387] 作为含硅元素的活性物质,例如可以举出Si、SiO_x (0 < x ≤ 1) 等硅材料、以及包含钛、钒、铬、锰、镍、铜、镧等的含硅的合金(例如,LaSi₂、VSi₂、La-Si、Gd-Si、Ni-Si)或组织化的活性物质(例如,LaSi₂/Si)、此外还含有SnSiO₃、SnSiS₃等硅元素及锡元素的活性物质等。另外, SiO_x能够将其本身用作负极活性物质(半金属氧化物),并且,通过全固态二次电池的运转而生成Si,因此能够用作能够与锂合金化的负极活性物质(其前体物质)。

[0388] 作为具有锡元素的负极活性物质,例如可以举出含有Sn、SnO、SnO₂、SnS、SnS₂、以及上述硅元素及锡元素的活性物质等。并且,也能够列举与氧化锂的复合氧化物、例如Li₂SnO₂。

[0389] 在本发明中,能够无特别限制地使用上述负极活性物质,但是从电池容量的观点考虑,作为负极活性物质,是优选为能够与锂合金化的负极活性物质的方式,其中,更优选为上述硅材料或含硅合金(含有硅元素的合金),进一步优选包含硅(Si)或含硅合金。

[0390] 作为测定方法能够通过感应耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法,作为简便法能够通过由烧成前后的粉体的质量差来计算通过上述烧成法而获得的化合物的化学式。

[0391] 负极活性物质的形状并无特别限制,优选为粒子状。负极活性物质的体积平均粒径并无特别限制,优选为0.1 ~ 60μm。负极活性物质粒子的体积平均粒径能够与上述无机固体电解质的平均粒径同样地进行测定。为了设成规定的粒径,与正极活性物质同样地使用通常的粉碎机或分级机。

[0392] 上述负极活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0393] 在形成负极活性物质层的情况下,负极活性物质层的每单位面积(cm²)的负极活性物质的质量(mg)(单位面积重量)并无特别限定。能够根据所设计的电池容量适当地确定,例如,能够设为1 ~ 100mg/cm²。

[0394] 负极活性物质在含有无机固体电解质的组合物中的含量并无特别限制,在固体成分100质量%中,优选为10 ~ 90质量%,更优选为20 ~ 85质量%,更优选为30 ~ 80质量%,进一步优选为40 ~ 75质量%。

[0395] 在本发明中,当通过二次电池的充电来形成负极活性物质层时,代替上述负极活性物质,能够使用属于在全固态二次电池内产生的周期表第1族或第2族的金属的离子。通过使该离子与电子键合而作为金属析出,从而能够形成负极活性物质层。

[0396] (活性物质的包覆)

[0397] 正极活性物质以及负极活性物质的表面也可以用不同的金属氧化物进行表面包覆。作为表面包覆剂,可以列举含有Ti、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si或Li的金属氧化物等。具体而言,可以列举钛酸尖晶石、钽系氧化物、铌系氧化物、铌酸锂系化合物等,具体而言,可以列举 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 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。

[0398] 并且,包含正极活性物质或负极活性物质的电极表面可以用硫磺或磷进行表面处理。

[0399] 而且,正极活性物质或负极活性物质的粒子表面可以在上述表面包覆之前和之后,通过光化射线或活性气体(等离子体等)实施表面处理。

[0400] <导电助剂>

[0401] 本发明的含有无机固体电解质的组合物优选含有导电助剂,例如优选作为负极活性物质的含有硅原子的活性物质与导电助剂并用。

[0402] 作为导电助剂,并无特别限制,能够使用一般作为导电助剂而已知的导电助剂。例如,可以是作为电子传导性材料的天然石墨、人造石墨等石墨类、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、炉法炭黑等炭黑类、针状焦等无定形碳、气相生长碳纤维或者碳纳米管等碳纤维类、石墨烯或者富勒烯等碳质材料,也可以是铜、镍等金属粉末、金属纤维,也可以使用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚苯撑衍生物等传导性高分子。

[0403] 在本发明中,在组合使用活性物质和导电助剂的情况下,上述导电助剂中,在对电池进行充电和放电时,不产生属于周期表第1族或第2族的金属的离子(优选为Li离子)的嵌入和脱嵌,并且作为活性物质不发挥作用的作为导电助剂。因此,在导电助剂中,在对电池进行充电和放电时,在活性物质层中能够发挥活性物质的作用的被分类为活性物质而非导电助剂。在对电池进行充电和放电时是否作为活性物质发挥作用,通过与活性物质的组合来确定,而不是一概地确定。

[0404] 导电助剂可以含有1种,也可以含有2种以上。

[0405] 导电助剂的形状并无特别限制,优选为粒子状。

[0406] 当本发明的含有无机固体电解质的组合物包含导电助剂时,含有无机固体电解质的组合物中的导电助剂的含量在固体成分100质量%中优选为0~10质量%。

[0407] <锂盐>

[0408] 本发明的含有无机固体电解质的组合物还优选含有锂盐(支持电解质)。

[0409] 作为锂盐,优选通常用于该种产品的锂盐,并无特别限制,例如优选为日本特开2015-088486的0082~0085段中所记载的锂盐。

[0410] 当本发明的含有无机固体电解质的组合物包含锂盐时,锂盐的含量相对于固体电解质100质量份,优选为0.1质量份以上,更优选为5质量份以上。作为上限,优选为50质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0411] <分散剂>

[0412] 本发明的含有无机固体电解质的组合物能够适当地含有分散剂。当本发明的含有无机固体电解质的组合物含有聚合物粘合剂时,该聚合物粘合剂还作为分散剂而发挥作用,因此可以不包含除该聚合物粘合剂以外的分散剂,也可以含有分散剂。作为分散剂,能够适当地选择通常用于全固态二次电池的分散剂来使用。通常,适当使用粒子吸附、空间排

斥和/或静电排斥中的所需的化合物。

[0413] <其他添加剂>

[0414] 本发明的含有无机固体电解质的组合物能够适当地含有离子液体、增稠剂、交联剂(通过自由基聚合、缩聚或开环聚合进行交联反应的物质等)、聚合引发剂(通过热或光产生酸或自由基的物质等)、消泡剂、均化剂、脱水剂、抗氧化剂等以作为上述各成分以外的其他成分。离子液体是为了使离子传导率进一步提高而含有的液体,能够无特别限制地使用公知的液体。并且,可以含有上述粘合剂中所包含的上述聚合物以外的聚合物、通常使用的粘结剂等。

[0415] (含有无机固体电解质的组合物的制备)

[0416] 本发明的含有无机固体电解质的组合物能够通过例如在通常使用的各种混合机混合无机固体电解质、上述化合物(SA)、优选为聚合物粘合剂、分散介质、根据用途的活性物质、导电助剂以及适当的锂盐、任意的其他成分,作为混合物,优选作为浆料来制备。

[0417] 混合方法并无特别限制,可以一次混合,也可以依次混合。混合的环境并无特别限制,可以举出干燥空气下或惰性气体下等。

[0418] [全固态二次电池用片材]

[0419] 本发明的全固态二次电池用片材为能够形成全固态二次电池的构成层的片状成型体,根据其用途包括各种方式。例如,可以举出优选用于固体电解质层的片材(也称为全固态二次电池用固体电解质片。)、优选用于电极或电极与固体电解质层的层叠体的片材(全固态二次电池用电极片)等。在本发明中,将这些各种片材统称为全固态二次电池用片材。

[0420] 本发明的全固态二次电池用固体电解质片只要为具有固体电解质层的片材即可,可以为固体电解质层形成于基材上的片材,也可以为不具有基材,由固体电解质层形成的片材。全固态二次电池用固体电解质片除固体电解质层以外还可以具有其他层。作为其他层,例如可以举出保护层(剥离片)、集电体、涂层等。

[0421] 作为本发明的全固态二次电池用固体电解质片,例如可以举出在基材上依次具有由本发明的含有无机固体电解质的组合物构成的层、通常的固体电解质层及保护层的片材。全固态二次电池用固体电解质片所具有的固体电解质层优选由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成。该固体电解质层中的各成分的含量并无特别限定,优选含义与本发明的含有无机固体电解质的组合物的固体成分中的各成分的含量含义相同。构成全固态二次电池用固体电解质片的各层的层厚与后述全固态二次电池中说明的各层的层厚相同。

[0422] 作为基材,只要为能够支撑固体电解质层的基材,则并无特别限定,可以举出后述的集电体中说明的材料、有机材料、无机材料等片材体(板状体)等。作为有机材料,可以列举各种聚合物等,具体而言,可以列举聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚乙烯及纤维素等。作为无机材料,例如,可以列举玻璃及陶瓷等。

[0423] 本发明的全固态二次电池用电极片(也简称为“电极片。”)只要为具有活性物质层的电极片即可,可以为活性物质层形成于基材(集电体)上的片材,也可以为不具有基材而由活性物质层形成的片材。该电极片通常为具有集电体及活性物质层的片材,但也包括依次具有集电体、活性物质层及固体电解质层的形式、以及依次具有集电体、活性物质层、固体电解质层及活性物质层的形式。电极片所具有的固体电解质层及活性物质层优选由本发

明的含有无机固体电解质的组合物形成。该固体电解质层或活性物质层中的各成分的含量并无特别限定,优选含义与本发明的含有无机固体电解质的组合物(电极用组合物)的固体成分中的各成分的含量含义相同。构成本发明的电极片的各层的层厚与后述全固态二次电池中说明的各层的层厚相同。本发明的电极片可以具有上述其他层。

[0424] 本发明的全固态二次电池用片材中,固体电解质层及活性物质层中的至少1层由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成,优选活性物质层由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成。因此,由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成的构成层如后述实施例所示能够实现大的层密度比。通过使用本发明的全固态二次电池用片材作为全固态二次电池的构成层,能够实现全固态二次电池的优异的循环特性和低电阻。尤其,将负极活性物质由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成的全固态二次电池用负极片及全固态二次电池即使作为负极活性物质使用能够与锂形成合金的负极活性物质,也能够显示出高的活性物质容量并实现低电阻化及高的循环特性。

[0425] [全固态二次电池用片材的制造方法]

[0426] 本发明的全固态二次电池用片材的制造方法并无特别限制,能够使用本发明的含有无机固体电解质的组合物形成上述各层而制造。例如,当本发明的含有无机固体电解质的组合物为固体混合物时,可以举出在基材或集电体上加压成型而形成的方法。另一方面,当本发明的含有无机固体电解质的组合物含有分散介质时,优选举出在基材或集电体上(可以经由另一层。)制膜(涂布干燥)而形成由含有无机固体电解质的组合物构成的层(涂布干燥层)的方法。由此,能够制作具有基材或集电体及涂布干燥层的全固态二次电池用片材。在此,涂布干燥层是指,通过涂布本发明的含有无机固体电解质的组合物并使分散介质干燥而形成的层(即,使用本发明的含有无机固体电解质的组合物而形成,并从本发明的含有无机固体电解质的组合物中去除分散介质的组成而构成的层)。活性物质层及涂布干燥层只要在不损害本发明的效果的范围内,则分散介质可以残留,作为残留量,例如在各层中能够设为3质量%以下。

[0427] 在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,在下述全固态二次电池的制造方法中对涂布、干燥等各工序进行说明。

[0428] 在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,还能够对以上述方式获得的涂布干燥层进行加压。关于加压条件等,在后述的全固态二次电池的制造方法中进行说明。

[0429] 并且,在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,还能够剥离基材、保护层(尤其剥离片材)等。

[0430] [全固态二次电池]

[0431] 本发明的全固态二次电池具有正极活性物质层、与该正极活性物质层对置的负极活性物质层及配置于正极活性物质层与负极活性物质层之间的固体电解质层。正极活性物质层优选形成于正极集电体上,并且构成正极。负极活性物质层优选形成于负极集电体上,并且构成负极。

[0432] 优选负极活性物质层、正极活性物质层及固体电解质层中的至少1层由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成,负极活性物质层由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成。所有层由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成也是优选方式之一。对于所含有的成分种类及其含量比,由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成的活性物质

层或固体电解质层优选与本发明的含有无机固体电解质的组合物的固体成分中的相同。另外,活性物质层或固体电解质层不是由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成时,能够使用公知的材料。

[0433] 负极活性物质层、固体电解质层及正极活性物质层的各个厚度无特别限制。从一般的全固态二次电池的尺寸考虑,各层的厚度分别优选为 $10 \sim 1,000\mu\text{m}$,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上且小于 $500\mu\text{m}$ 。在本发明的全固态二次电池中,正极活性物质层及负极活性物质层中的至少一层的厚度进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且小于 $500\mu\text{m}$ 。

[0434] 正极活性物质层及负极活性物质层分别可以在与固体电解质层的相反的一侧具备集电体。

[0435] <框体>

[0436] 本发明的全固态二次电池可以根据用途而以上述结构的状态用作全固态二次电池,但为了使其成为干电池的形式,优选进一步封闭在适当的壳体中使用。壳体可以是金属性的壳体,也可以是树脂(塑料)制的壳体。在使用金属性的壳体的情况下,例如,能够列举铝合金或不锈钢制的壳体。优选金属性壳体分为正极侧壳体及负极侧壳体而分别与正极集电体及负极集电体电连接。优选正极侧的壳体与负极侧的壳体隔着短路防止用垫片而接合并成为一体。

[0437] 以下,参考图1,对本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池进行说明,但本发明并不限于此。

[0438] 图1是将本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池(锂离子二次电池)示意化来表示的剖视图。在从负极侧观察时,本实施方式的全固态二次电池10依次具有负极集电体1、负极活性物质层2、固体电解质层3、正极活性物质层4、正极集电体5。各层分别接触,呈相邻的结构。通过采用这样的结构,在充电时向负极侧供给电子(e^-),并在此积蓄锂离子(Li^+)。另一方面,在放电时,积蓄在负极的锂离子(Li^+)返回到正极侧,向工作部位6供给电子。在图示的例子中,在工作部位6将灯泡用作模型,通过放电使该灯泡点亮。

[0439] 在将具有图1所示的层结构的全固态二次电池放入2032型纽扣式电池盒中的情况下,有时还将该全固态二次电池称作全固态二次电池用层叠体,将在2032型纽扣式电池盒中放入该全固态二次电池用层叠体而制作出的电池称作全固态二次电池。

[0440] (正极活性物质层、固体电解质层、负极活性物质层)

[0441] 在全固态二次电池10中,正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层中均由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成。该全固态二次电池10显示出优异的电池性能。正极活性物质层4、固体电解质层3及负极活性物质层2所含有的无机固体电解质、化合物(SA)及聚合物粘合剂分别可以为相同种类,也可以为不同种类。

[0442] 在本发明中,将正极活性物质层及负极活性物质层中的任一个或两者简称为活性物质层或电极活性物质层。并且,将正极活性物质及负极活性物质中的任一个或两者合并简称为活性物质或电极活性物质。

[0443] 在本发明中,由本发明的含有无机固体电解质的组合物形成构成层时,能够实现循环特性优异,进而低电阻的全固态二次电池。

[0444] 在全固态二次电池10中,能够将负极活性物质层设为锂金属层。作为锂金属层,可以举出将锂金属的粉末堆积或成型而成的层、锂箔及锂蒸镀膜等。锂金属层的厚度无关于

上述负极活性物质层的上述厚度,例如,能够设为1~500 μm 。

[0445] 正极集电体5及负极集电体1优选为电子导体。

[0446] 在本发明中,有时将正极集电体及负极集电体中的任意一个或将这两个合起来简称为集电体。

[0447] 作为形成正极集电体的材料,除铝、铝合金、不锈钢、镍以及钛等以外,优选在铝或不锈钢的表面处理了碳、镍、钛或银的材料(形成了薄膜的材料),其中,更优选为铝及铝合金。

[0448] 作为形成负极集电体的材料,除铝、铜、铜合金、不锈钢、镍以及钛等以外,优选在铝、铜、铜合金或不锈钢的表面处理了碳、镍、钛或银的材料,更优选为铝、铜、铜合金及不锈钢。

[0449] 集电体的形状通常采用膜片状形状,但是还能够使用网状物、穿孔体、板条体、多孔体、发泡体以及纤维组的成型体等。

[0450] 集电体的厚度并无特别限制,优选为1~500 μm 。并且,还优选通过表面处理在集电体的表面设置凹凸。

[0451] 在上述全固态二次电池10中,正极活性物质层也能够适用由公知的构成层形成材料形成的层。

[0452] 在本发明中,在负极集电体、负极活性物质层、固体电解质层、正极活性物质层及正极集电体的各层之间或其外侧可以适当地插入或配设功能性的层、部件等。并且,各层可以构成成为单层,也可以构成成为多层。

[0453] [全固态二次电池的制造]

[0454] 全固态二次电池能够通过常规方法制造。具体而言,全固态二次电池能够通过使用本发明的含有无机固体电解质的组合物等形成上述各层来制造。以下,进行详细叙述。

[0455] 能够通过进行包含(经由)将本发明的含有无机固体电解质的组合物适当地涂布于基材(例如,成为集电体的金属箔)上而形成涂膜(制膜)的工序的方法(本发明的全固态二次电池用片材的制造方法)来制造本发明的全固态二次电池。

[0456] 例如,在作为正极集电体的金属箔上涂布作为正极为用材料(正极为用组合物)而含有正极活性物质的含有无机固体电解质的组合物而形成正极活性物质层以制作全固态二次电池用正极片。接着,通过在该正极活性物质层上涂布用于形成固体电解质层的含有无机固体电解质的组合物以形成固体电解质层。此外,通过在固体电解质层上涂布作为负极为用材料(负极为用组合物)而含有负极活性物质的含有无机固体电解质的组合物来形成负极活性物质层。通过在负极活性物质层上重叠负极集电体(金属箔),从而能够获得固体电解质层夹在正极活性物质层与负极活性物质层之间的结构的全固态二次电池。也能够将其封入壳体而作为所希望的全固态二次电池。

[0457] 并且,与各层的形成方法相反地,还能够通过在负极集电体上形成负极活性物质层、固体电解质层及正极活性物质层并重叠正极集电体来制造全固态二次电池。

[0458] 作为其他方法,可以列举如下方法。即,如上述制作全固态二次电池用正极片。并且,在作为负极集电体的金属箔上涂布作为负极为用材料(负极为用组合物)而含有负极活性物质的含有无机固体电解质的组合物而形成负极活性物质层以制作全固态二次电池用负极片。接着,在这些片材中的任一个的活性物质层上,如上述形成固体电解质层。而且,在固体

电解质层上将全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片的另一个以使固体电解质层与活性物质层接触的方式进行层叠。如此,能够制造全固态二次电池。

[0459] 并且,作为其他方法,可以列举如下方法。即,如上述制作全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片。并且,除此之外,通过将含有无机固体电解质的组合物涂布于基材上来制作由固体电解质层构成的全固态二次电池用固体电解质片。而且,以由全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片夹持从基材剥离的固体电解质层的形式层叠。如此,能够制造全固态二次电池。

[0460] 此外,如上所述,制作全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负极片及全固态二次电池用固体电解质片。接着,在使正极活性物质层或负极活性物质层与固体电解质层接触的状态下重叠全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负极片和全固态二次电池用固体电解质片并进行加压。这样,将固体电解质层转印到全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负极片。然后,将剥离全固态二次电池用固体电解质片的基材而得的固体电解质层和全固态二次电池用负极片或全固态二次电池用正极片(在使负极活性物质层或正极活性物质层与固体电解质层接触的状态下)重叠并进行加压。如此,能够制造全固态二次电池。该方法中的加压方法及加压条件等并无特别限制,能够应用后述涂布的组合物中的说明的方法及加压条件等。

[0461] 固体电解质层等例如也能够基板或活性物质层上在后述加压条件下通过加压成型来形成含有无机固体电解质的组合物等,也能够使用固体电解质或活性物质的片材成型体。

[0462] 在上述制造方法中,对正极用组合物、含有无机固体电解质的组合物及负极用组合物中的任一种使用本发明的含有无机固体电解质的组合物即可,优选对负极用组合物使用本发明的含有无机固体电解质的组合物,也能够对任何组合物使用本发明的含有无机固体电解质的组合物。

[0463] 由除了本发明的固体电解质组合物以外的组合物形成固体电解质层或活性物质层时,作为其材料,可以举出通常使用的组合物等。并且,在制造全固态二次电池时不形成负极活性物质层,使通过后述的初始化或使用时的充电积蓄在负极集电体中的、属于周期表第1族或第2族的金属的离子与电子结合,作为金属析出在负极集电体等上,由此也能够形成负极活性物质层。

[0464] <各层的形成(成膜)>

[0465] 含有无机固体电解质的组合物涂布方法并无特别限定,能够适当地进行选择。例如,可以举出涂布(优选为湿式涂布)、喷涂、旋转涂布、浸涂、狭缝涂布、条纹涂布、棒涂。

[0466] 此时,含有无机固体电解质的组合物可以在分别涂布之后实施干燥处理,也可以在多层涂布之后进行干燥处理。干燥温度并无特别限制。下限优选为30°C以上,更优选为60°C以上,进一步优选为80°C以上。上限优选为300°C以下,更优选为250°C以下,进一步优选为200°C以下。通过在这样的温度范围内加热,能够去除分散介质而得到固体状态(涂布干燥层)。并且,不会使温度过高、不会损坏全固态二次电池的各部件,因此优选。由此,在全固态二次电池中,表现出优异的整体性能并且能够获得良好的粘合性及不加压也良好的离子传导率。

[0467] 优选涂布含有无机固体电解质的组合物之后,重叠构成层后或制作全固态二次电

池之后对各层或全固态二次电池进行加压。作为加压方法可以列举液压缸冲压机等。作为加压力并无特别限定,通常优选在5~1500MPa的范围。

[0468] 并且,经涂布的含有无机固体电解质的组合物可以在加压的同时进行加热。作为加热温度,并无特别限制,一般而言,为30~300°C的范围。也能够在比无机固体电解质的玻璃化转变温度高的温度下进行冲压。另外,也能够在比粘合剂中所包含的聚合物的玻璃化转变温度高的温度下进行冲压。然而,通常为不超过该聚合物的熔点的温度。

[0469] 可以在预先干燥涂布溶剂或分散介质的状态下进行加压,也可以在残留有溶剂或分散介质的状态下进行加压。

[0470] 另外,可以同时涂布各组合物,也可以同时和/或逐步地进行涂布、干燥、冲压。可以在涂布于各自的基材之后,通过转印进行层叠。

[0471] 作为制造工序,例如加热或加压中的环境,并无特别限制,可以为大气压下、干燥空气下(露点-20°C以下)、非活性气体中(例如,氩气中,氦气中,氮气中)等中的任意环境。

[0472] 冲压时间可以经短时间(例如,在几小时以内)施加高压,也可以经长时间(1天以上)施加中等程度的压力。在除全固态二次电池用片材以外,例如在全固态二次电池的情况下,能够使用全固态二次电池的约束工具(螺钉紧固压力等)以持续施加中等程度的压力。

[0473] 相对于片材表面等受压部,冲压压力可以是均匀的压力,也可以是不同的压力。

[0474] 冲压压力能够根据受压部的面积或层厚而进行改变。并且,也能够对相同部位分阶段性地以不同压力进行变化。

[0475] 冲压面可以是光滑的,也可以是粗糙的。

[0476] <初始化>

[0477] 如上述方式所制造的全固态二次电池优选在制造之后或使用之前进行初始化。初始化并无特别限制,例如,能够在提高了冲压压力的状态下进行初始充电和放电,之后,释放压力直至达到全固态二次电池的一般使用压力来进行。

[0478] [全固态二次电池的用途]

[0479] 本发明的全固态二次电池能够适用于各种各样的用途。适用方式并无特别限定,例如,在搭载于电子设备的情况下,可以列举笔记本电脑、笔输入计算机、移动式计算机、电子书阅读器、移动电话、无线电话子机、寻呼机、手持终端、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、立体声耳机、摄录机、液晶电视、手提式吸尘器、便携式CD、小型磁盘、电动剃须刀、收发器、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源等。作为其他民用品,可以列举汽车、电动车、马达、照明器具、玩具、游戏机、负荷调节器、钟表、闪光灯、照相机以及医疗器械(心脏起搏器、助听器以及肩部按摩机等)等。而且,能够用作各种军用品以及航空用品。并且,还能够与太阳能电池组合。

[0480] 实施例

[0481] 以下,根据实施例对本发明进行进一步详细说明,但是本发明并不限于此而被解释。以下的实施例中,表示组成的“份”以及“%”只要没有特别说明,则为质量基准。在本发明中,“室温”是指25°C。

[0482] 1. 硫化物系无机固体电解质的合成

[0483] [合成例A]

[0484] 硫化物系无机固体电解质参考T.Ohtomo, A.Hayashi, M.Tatsumisago, Y.Tsuchida, S.Hama, K.Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235及A.Hayashi, S.Hama, H.Morimoto, M.Tatsumisago, T.Minami, Chem.Lett., (2001), pp872-873的非专利文献进行了合成。

[0485] 具体而言,在氩气环境下(露点 -70°C)的手套箱内分别称取2.42g硫化锂(Li_2S 、Aldrich.Inc制造、纯度 $>99.98\%$)和3.90g五硫化二磷(P_2S_5 、Aldrich.Inc制造、纯度 $>99\%$),并投入到玛瑙制乳钵中,使用玛瑙制研杵混合了5分钟。 Li_2S 及 P_2S_5 的混合比以摩尔比计为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 。

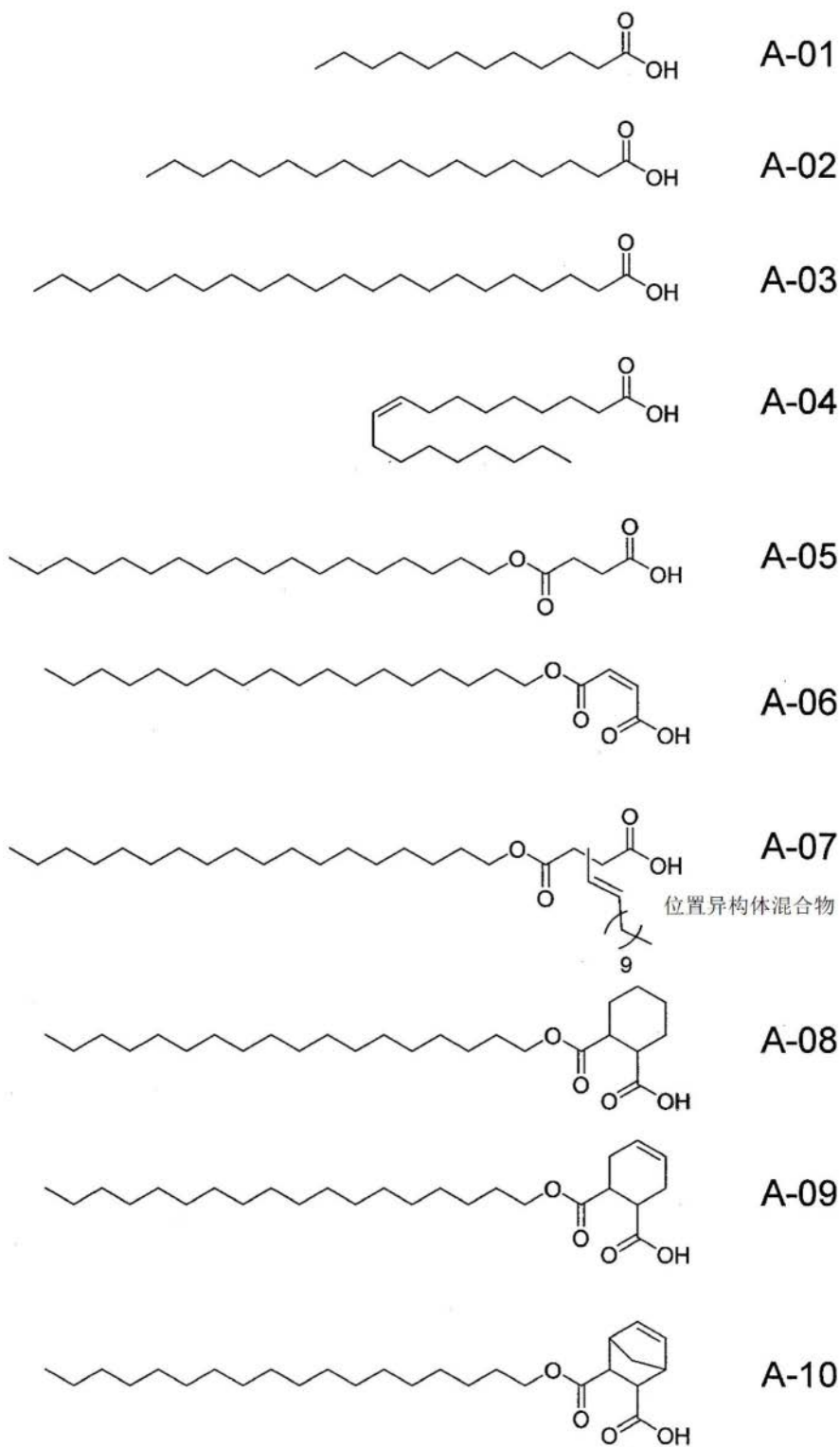
[0486] 接着,向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制)投入66个直径5mm的氧化锆珠,并投入上述硫化锂与五硫化二磷的混合物总量,在氩气环境下密闭了容器。在行星球磨机P-7(商品名称、Fritsch Co.,Ltd制)中设置该容器,在温度 25°C 下以转速510rpm进行20小时的机械研磨,从而获得了6.20g的黄色粉体的硫化物系无机固体电解质(Li-P-S系玻璃、以下,有时标记为LPS。)。离子传导率为 0.28mS/cm ,基于上述测定方法的Li-P-S系玻璃的平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 。

[0487] 2.化合物(SA)的合成或准备

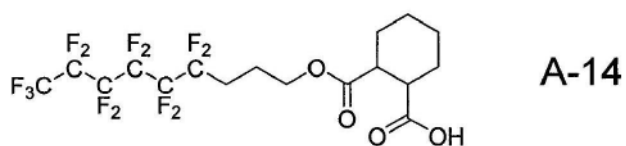
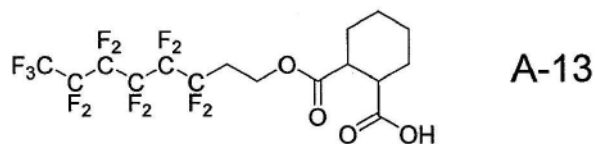
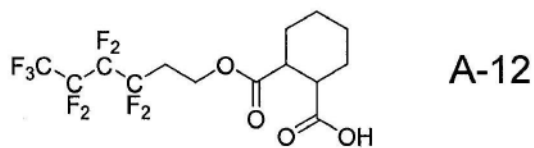
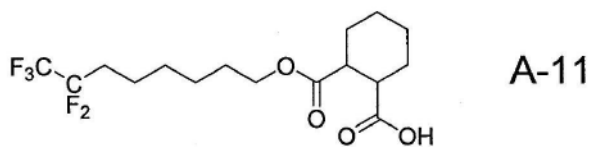
[0488] 将以下所示的化合物(SA)A-1~A-28、B-01~B-02及C-01~C-04分别溶解于(分散介质)甲苯中,从而制备了浓度3质量%的溶液。

[0489] [化学式12]

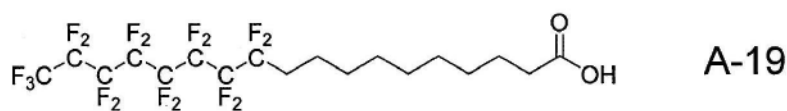
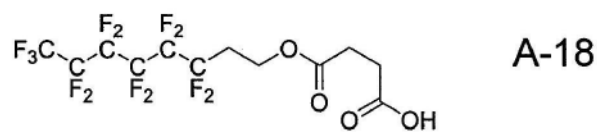
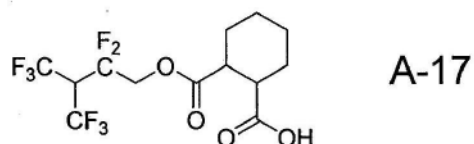
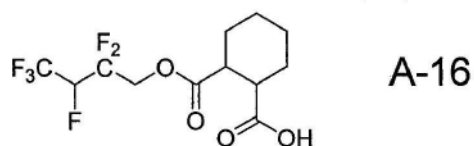
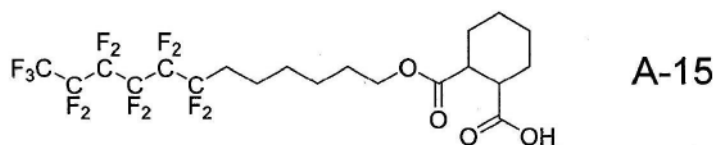
[0490]



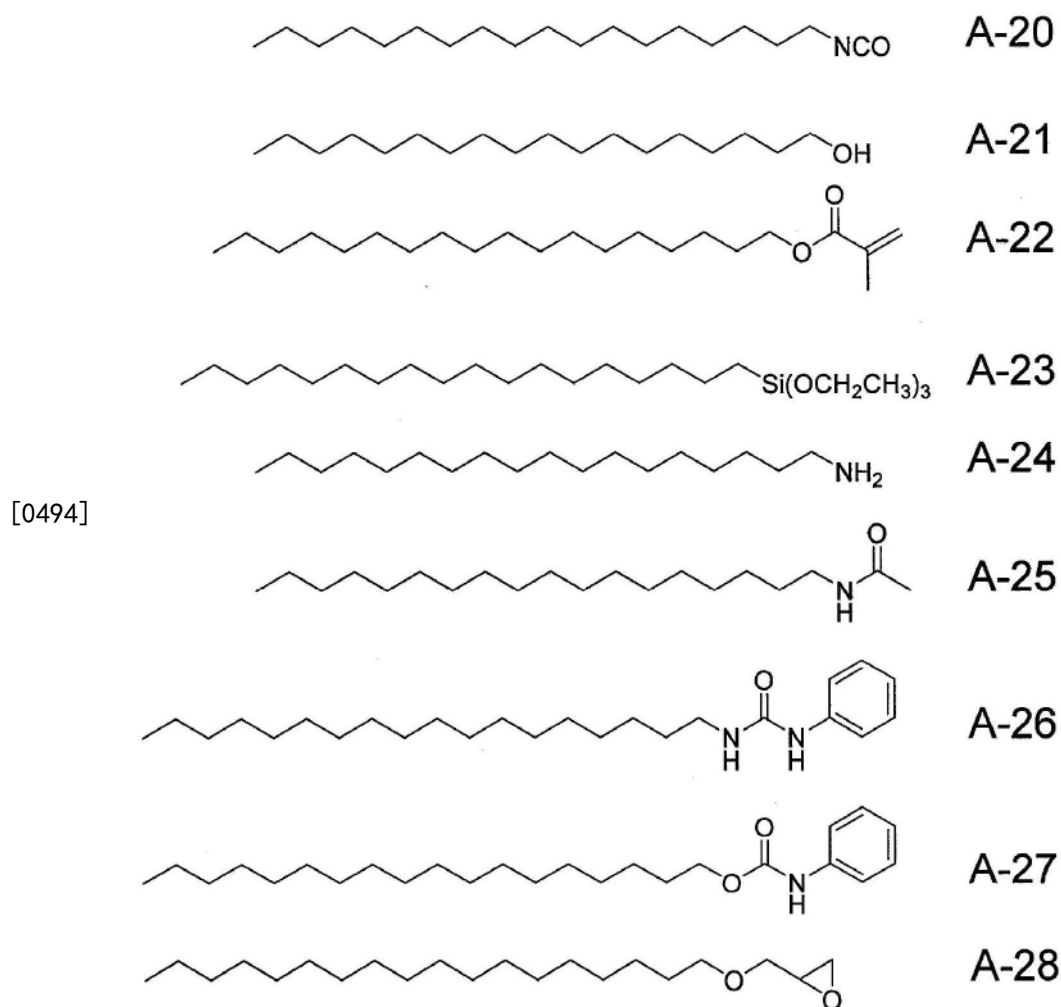
[0491] [化学式13]



[0492]



[0493] [化学式14]



[0495] 由上述A-01 ~ A-28表示的各化合物为由上述式(1)表示的化合物。

[0496] <各化合物的准备或合成>

[0497] (1) 化合物A-01 ~ A-04及A-20 ~ A-24

[0498] 作为各化合物使用了市售的化合物(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)。

[0499] (2) 化合物A-05

[0500] 根据下述文献中所记载的方法合成了化合物A-05。

[0501] 文献:Analytical chemistry,1998,vol.60,2509-2512

[0502] (3) 化合物A-06 ~ A-18

[0503] 在化合物A-05的合成中,变更为形成A-06 ~ A-18的醇化合物和酸酐,除此以外,以与A-05相同的方式分别合成了化合物A-06 ~ A-18。

[0504] (4) 化合物A-19

[0505] 根据下述文献中所记载的方法进行了合成。

[0506] 文献:Journal of the American Society for Mass Spectrometry,2014,vol.25,751-757

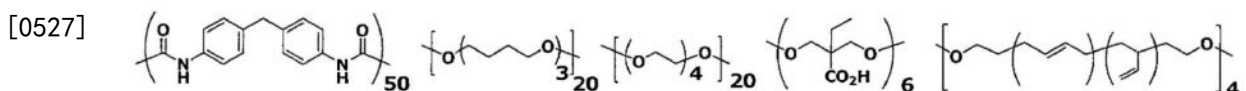
[0507] (5) 化合物A-25 ~ A-28

[0508] 根据下述各文献中所记载的方法分别合成了化合物A-25 ~ A-28。

- [0509] (化合物A-25) 文献:Organic and Biomolecular chemistry,2014,vol.12,261-264
- [0510] (化合物A-26) 文献:Molecules,2016,vol.21(1),24
- [0511] (化合物A-27) 文献:Bulletin de la Societe Chimique de France,1988,671-680
- [0512] (化合物A-28) 文献:Tetrahedron Letters,1986,vol.27,6329-6332
- [0513] 作为上述化合物(B) (氟系聚合物) 准备了下述B-01及B-02的各化合物。
- [0514] B-01:Fluorolink(注册商标)F10(全氟聚醚、含磷酸基、Solvey公司制)
- [0515] B-02:Fluorolink(注册商标)S10(全氟聚醚、含烷氧基甲硅烷基、Solvey公司制)
- [0516] 作为上述化合物(C) (有机聚硅氧烷) 准备了下述C-01~C-04的各化合物。
- [0517] C-01:X-22-162C(两末端反应性硅油、反应性基团为羧基、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)
- [0518] C-02:X-22-163A(两末端反应性硅油、反应性基团为环氧基、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)
- [0519] C-03:X-22-164C(两末端反应性硅油、反应性基团为甲基丙烯酰氧基、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)
- [0520] C-04:KF-2201(侧链反应性硅油、反应性基团为(酚性)羟基、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)
- [0521] [实施例1]
- [0522] <负极用组合S-1~S-44及cS-1~cS-3的制备>
- [0523] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制)投入180个直径5mm的氧化锆珠,并且投入了4.0g在上述合成例A中合成的LPS、成为表1所示的含量(固体分量)的量的表1所示的化合物(SA)的溶液及丁酸丁酯22g。将该容器设置于Fritsch Co.,Ltd制造的行星磨机P-7(商品名称),并在25°C下且以300rpm的转速搅拌了60分钟。然后,投入作为负极活性物质的硅(Si、Aldrich公司制)或石墨(CGB20、商品名称、Nippon Graphite Industries,Co.,Ltd.制)5.3g、成为表1所示的含量的量的作为导电助剂的乙炔黑(Denka Company Limited制)、成为表1所示的含量(固体分量)的量的粘合剂PVdF-HFP(Arkema S.A.制、KYNER FLEX 2500-20)的丁酸丁酯分散液,并将容器设置于行星磨机P-7,在25°C下以转速100rpm混合了10分钟。这样,作为非水系组合分别制备了负极用组合S-1~S-44及cS-1~cS-3。
- [0524] <负极用组合S-45的制备>
- [0525] 在上述负极用组合S-3的制备中,将粘合剂PVdF-HFP变更为下述合成例1中合成的聚氨酯粘合剂B-1,调整粘合剂的混合量和丁酸丁酯的混合量以使固体分量变得相同,除此以外,与上述负极用组合S-3的制备相同的方式,作为非水系组合制备了负极用组合S-45。

[0526] [化学式15]

聚氨酯B-1



[0528] [合成例1:聚氨酯B-1的合成及由聚氨酯B-1构成的粘合剂分散液B-1的制备]

[0529] (聚氨酯B-1的合成)

[0530] 向300mL三口烧瓶中添加聚乙二醇(PEG200(商品名称)、数均分子量200、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)2.92g、聚四亚甲基醚二醇(数均分子量250、SIGMA-Aldrich公司制)3.65g、NISSO-PB G-1000(商品名称、Nippon Soda Co.,Ltd.制)3.78g、2,2-双(羟基甲基)丁酸(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.60g,并将其溶解于THF(四氢呋喃)80.85g。在该溶液中添加二苯基甲烷二异氰酸酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)9.26g并在60°C下进行搅拌使其均匀地溶解。

[0531] 向所获得的溶液添加65mg的NEOSTANNU-600(商品名称,Nitto Kasei Co.,Ltd.制),在60°C下搅拌了5小时。向该溶液添加甲醇0.96g并密封聚合物末端,停止聚合反应,获得了聚合物B-1的20质量%THF溶液(聚合物溶液)。

[0532] (粘合剂分散液B-1的制备)

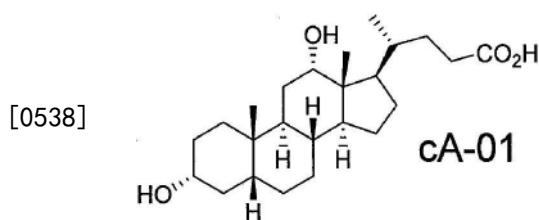
[0533] 将上述获得的聚合物溶液15.00g用THF15.00g稀释,一边搅拌一边经1小时滴加丁酸丁酯90.00g,从而获得聚合物B-1的乳化液。将该乳化液浓缩至70g左右,并添加丁酸丁酯,通过将总量设为100.00g,获得由聚合物B-1构成的粘合剂的3质量%丁酸丁酯分散液(粘合剂分散液B-1)。

[0534] <全固态二次电池用负极片的制作>

[0535] 利用烘烤式敷抹器(商品名称:SA-201、TESTER SANGYO CO.,LTD.制)将在上述获得的各负极用组合物涂布于厚度10 μ m的不锈钢箔(负极集电体)上,在100°C下加热2小时,并干燥(去除分散介质)了负极用组合物。然后,使用热压机,将干燥的负极用组合物在25°C下进行加压(20MPa、1分钟),分别制作了具有层厚50 μ m的负极活性物质层的全固态二次电池用负极片PS-1~PS-45及PcS-1~PcS-3。

[0536] 用于负极用组合物cS-2的制备及全固态二次电池用负极片PcS-2的制作的化合物(以下示出化学结构。)cA-01不是本发明规定的化合物(SA),但是在表1中,为方便起见,示于化合物(SA)栏。

[0537] [化学式16]



[0539] [表1]

负极用组合物 No.	无机固体 电解质 含量	负极活性物质		导电助剂 含量	粘合剂 含量	化合物(SA)		负极片 No.	备注
		种类	含量			种类	含量		
S-1	40	Si	53	5.88	1	A-02	0.12	PS-1	参考例
S-2	40	Si	53	5.72	1	A-02	0.28	PS-2	
S-3	40	Si	53	5.6	1	A-02	0.4	PS-3	
S-4	40	Si	53	4.8	1	A-02	1.2	PS-4	
S-5	40	Si	53	4	1	A-02	2	PS-5	
S-6	40	Si	53	2	1	A-02	4	PS-6	
S-7	40	Si	53	3.6	0.4	A-02	3	PS-7	
S-8	40	Si	53	4.6	0.4	A-02	2	PS-8	
S-9	40	Si	53	4.6	2	A-02	0.4	PS-9	
S-10	40	Si	53	2.6	4	A-02	0.4	PS-10	
S-11	40	Si	53	5.6	1	A-01	0.4	PS-11	
S-12	40	Si	53	5.6	1	A-03	0.4	PS-12	
S-13	40	Si	53	5.6	1	A-04	0.4	PS-13	
S-14	40	Si	53	5.6	1	A-05	0.4	PS-14	
S-15	40	Si	53	5.6	1	A-06	0.4	PS-15	
S-16	40	Si	53	5.6	1	A-07	0.4	PS-16	
S-17	40	Si	53	5.6	1	A-08	0.4	PS-17	
S-18	40	Si	53	5.6	1	A-09	0.4	PS-18	
S-19	40	Si	53	5.6	1	A-10	0.4	PS-19	
S-20	40	Si	53	5.6	1	A-11	0.4	PS-20	本发明
S-21	40	Si	53	5.6	1	A-12	0.4	PS-21	本发明
S-22	40	Si	53	5.6	1	A-13	0.4	PS-22	本发明
S-23	40	Si	53	5.6	1	A-14	0.4	PS-23	本发明
S-24	40	Si	53	5.6	1	A-15	0.4	PS-24	本发明
S-25	40	Si	53	5.6	1	A-16	0.4	PS-25	本发明
S-26	40	Si	53	5.6	1	A-17	0.4	PS-26	本发明
S-27	40	Si	53	5.6	1	A-18	0.4	PS-27	本发明
S-28	40	Si	53	5.6	1	A-19	0.4	PS-28	本发明
S-29	40	Si	53	5.6	1	A-20	0.4	PS-29	参考例
S-30	40	Si	53	5.6	1	A-21	0.4	PS-30	
S-31	40	Si	53	5.6	1	A-22	0.4	PS-31	
S-32	40	Si	53	5.6	1	A-23	0.4	PS-32	
S-33	40	Si	53	5.6	1	A-24	0.4	PS-33	
S-34	40	Si	53	5.6	1	A-25	0.4	PS-34	
S-35	40	Si	53	5.6	1	A-26	0.4	PS-35	
S-36	40	Si	53	5.6	1	A-27	0.4	PS-36	
S-37	40	Si	53	5.6	1	A-28	0.4	PS-37	
S-38	40	Si	53	5.6	1	B-01	0.4	PS-38	本发明
S-39	40	Si	53	5.6	1	B-02	0.4	PS-39	本发明
S-40	40	Si	53	5.6	1	C-01	0.4	PS-40	本发明
S-41	40	Si	53	5.6	1	C-02	0.4	PS-41	本发明
S-42	40	Si	53	5.6	1	C-03	0.4	PS-42	本发明
S-43	40	Si	53	5.6	1	C-04	0.4	PS-43	本发明
S-44	40	石墨	53	5.6	1	A-02	0.4	PS-44	本发明
S-45	40	Si	53	5.6	1	A-02	0.4	PS-45	本发明
cS-1	40	Si	53	6	1	-	-	PcS-1	比较例
cS-2	40	Si	53	5.6	1	cA-01	0.4	PcS-2	比较例
cS-3	40	石墨	53	6	1	-	-	PcS-3	比较例

[0540]

[0541] <表的注释>

[0542] 含量为负极用组合物的固体成分100质量%中的含量,单位为质量%。

[0543] 导电助剂为乙炔黑(Denka Company Limited制)。

[0544] 粘合剂为由PVdF-HFP构成的聚合物粘合剂或聚氨酯粘合剂B-1。

[0545] <含有无机固体电解质的组合物的制备>

[0546] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制)投入180个直径5mm的氧化锆珠,并且

投入了4.85g在上述合成例A中合成的LPS、下述聚合物粘合剂溶液0.15g(固体成分质量)及丁酸丁酯16.0g。然后,将该容器设置于Fritsch Co.,Ltd行星磨机P-7中,在温度25°C下以转速150rpm混合10分钟,从而制备了含有无机固体电解质的组合物。

[0547] (聚合物粘合剂)

[0548] 将PVdF-HFP(Arkema S.A.制、KYNER FLEX 2500-20)溶解于丁酸丁酯而制备的固体成分浓度3质量%的聚合物粘合剂溶液

[0549] <全固态二次电池用固体电解质片的制作>

[0550] 利用烘烤式敷抹器(商品名称:SA-201)将在上述获得的含有无机固体电解质的组合物涂布于厚度20 μm 的铝箔上,在80°C下加热2小时,并干燥(去除分散介质)含有无机固体电解质的组合物。然后,使用热压机,在温度120°C、加压力600MPa下,对经干燥的含有无机固体电解质的组合物进行10秒钟加热及加压,从而制作了全固态二次电池用固体电解质片。固体电解质层的层厚为50 μm 。

[0551] <具有固体电解质层的全固态二次电池用负极片的制作>

[0552] 在表2所示的各全固态二次电池用负极片的负极活性物质层上,将上述制作的全固态二次电池用固体电解质片层叠,以使固体电解质层与负极活性物质层接触,并使用冲压机在温度25°C、加压力50MPa下进行加压并转印(层叠)后,进一步在温度25°C、加压力600MPa下进行了加压。这样,在全固态二次电池用负极片的负极活性物质层上层叠了层厚50 μm 的固体电解质层。

[0553] <正极用组合物的制备>

[0554] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制)投入180个直径5mm的氧化锆珠,并且投入了2.8g在上述合成例A中合成的LPS、下述聚合物粘合剂溶液0.2g(固体成分质量)及丁酸丁酯22g。将该容器设置于Fritsch Co.,Ltd制造的行星磨机P-7,并在25°C下且以300rpm的转速搅拌了60分钟。然后,向该容器中作为正极活性物质投入7.0g的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC、Aldrich,CO.LTD.制),以相同的方式将容器设置于行星磨机P-7中,在25°C下以转速100rpm混合了5分钟。这样制备了正极用组合物。

[0555] (粘合剂溶液)

[0556] 将PVdF-HFP(Arkema S.A.制、KYNER FLEX 2500-20)溶解于丁酸丁酯而制备的固体成分浓度3质量%的聚合物粘合剂溶液

[0557] <全固态二次电池用正极片的制作>

[0558] 利用烘烤式敷抹器(商品名称:SA-201)将在上述获得的正极用组合物涂布于厚度20 μm 的铝箔(正极集电体)上,在100°C下加热2小时,并干燥(去除分散介质)了正极用组合物。然后,使用热压机,将干燥的正极用组合物在25°C下进行加压(10MPa、1分钟),制作了具有膜厚80 μm 的正极活性物质层的全固态二次电池用正极片。

[0559] 将制作的全固态二次电池用正极片冲压成直径14.0mm的圆板状,获得了圆盘状正极片。

[0560] <全固态二次电池的制造>

[0561] 将制作的具有固体电解质层的各全固态二次电池用负极片(全固态二次电池用固体电解质片的铝箔已剥离)切成直径14.5mm的圆板状。接着,如图2所示,放入组装有间隔物和垫圈(在图2中未图示)的不锈钢制的2032型纽扣式电池盒11中,以使切出的圆盘状片材

的负极集电体成为底部侧。在该圆盘状片材的固体电解质层上层叠圆盘状正极片,以使固体电解质层与正极活性物质层接触,从而形成了全固态二次电池用层叠体12(由铝箔-正极活性物质层-固体电解质层-负极活性物质层-不锈钢箔构成的层叠体)。然后,压接2032型纽扣式电池盒11,由此分别制造了图2所示的全固态二次电池No.1~45及c1~c3。如此制造的全固态二次电池具有图1所示的层结构。

[0562] 对于制造的全固态二次电池No.1~45及c1~c3等,对下述特性进行评价并将其结果示于表2。

[0563] 在表2中分别计算并示出含有无机固体电解质的组合物的固体成分100质量%中(负极活性物质层)的、无机固体电解质的含量[SE]与化合物(SA)的含量[SA]的比例:[SA]/[SE]及聚合物粘合剂的含量[BR]与化合物(SA)的含量[SA]的比例:[BR]/[SA]。

[0564] 另外,表2中的「化合物(SA)」栏中所记载的化合物表示负极活性物质层中所含有的化合物(SA)。

[0565] <评价1:层密度试验>

[0566] 通过以下顺序,使用与表2所示的各全固态二次电池对应的化合物(SA)制作了评价用固体电解质成型体颗粒。

[0567] 具体而言,将3.0g直径3mm的氧化锆珠投入5mL离心管中,并投入了上述合成例A中合成的LPS(0.8g)、用于制造表2所示的各全固态二次电池的化合物(SA)的丁酸丁酯溶液或分散液(8.2mg(固体成分质量))、以及丁酸丁酯(调整成所获得的含有无机固体电解质的组合物的固体成分浓度达到20质量%的量)。然后,将该离心管设置于试管混合器Se-04(商品名称、TIETECH Co.,Ltd.制)中并混合30分钟,制备了含有无机固体电解质的组合物。将所获得的含有无机固体电解质的组合物回收到铝杯中,并在热板上,在100°C下干燥2小时,获得了含有无机固体电解质的组合物的粉末。将使用冲压机获得的粉末在25°C、加压力200MPa或600MPa下进行加压,分别制作了评价用固体电解质成型体颗粒(膜厚300~500 μ m)。

[0568] 接着,测定成型后的颗粒总厚并估算体积,通过粉末质量/颗粒体积计算制作的各评价用固体电解质成型体颗粒的层密度。

[0569] 对于使用相同的化合物(SA)制作的评价用固体电解质成型体颗粒,计算在压力200MPa下压制而制作的颗粒的层密度 D_{200} 与在加压力600MPa下压制而制作的颗粒的层密度 D_{600} 的比率: D_{200}/D_{600} 。

[0570] 在本试验中,该比率: D_{200}/D_{600} 越接近1,意味着无机固体电解质彼此的表面电阻越小,并认为当用于全固态二次电池的构成层时即使暂时膨胀,也容易收缩成膨胀前的致密的构成层(空隙少的构成层)。下述评价标准「C」以上为本试验的合格水平。将结果示于表3。

[0571] -评价标准-

[0572] A: $0.9 \leq D_{200}/D_{600} < 1.0$

[0573] B: $0.8 \leq D_{200}/D_{600} < 0.9$

[0574] C: $0.7 \leq D_{200}/D_{600} < 0.8$

[0575] D: $D_{200}/D_{600} < 0.7$

[0576] <评价2:活性物质容量的评价>

[0577] 作为全固态二次电池No.1~45及c1~c3的电池特性,如下计算并评价了活性物质

的理论容量。容量越高,表示能量密度越高。

[0578] -理论容量的计算-

[0579] 由插入锂时的饱和组成计算。

[0580] 石墨:由于石墨由C变为 LiC_6 ,因此每1g石墨的Li插入量成为1340(库仑) ($[(1(\text{g})/6(\text{每1分子石墨的Li插入量}))/12(\text{石墨分子量})] \times 96500(\text{法拉第常数})$)。

[0581] 由于3.6库仑为1mAh,因此石墨的理论容量成为372(mAh/g) (1340/3.6)。

[0582] 硅:由于硅由Si变成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$,因此每1g硅的Li插入量成为15110(库仑) ($[(1(\text{g}) \times 4.4(\text{每1分子硅的Li插入量}))/28.1(\text{硅分子量})] \times 96500(\text{法拉第常数})$)。

[0583] 因此,硅的理论容量成为4197(mAh/g) (15110/3.6)。

[0584] -评价标准-

[0585] A:1500mAh/g \leq 活性物质理论容量

[0586] B:400mAh/g \leq 活性物质理论容量 $<$ 1500mAh/g

[0587] C:活性物质理论容量 $<$ 400mAh/g

[0588] $<$ 评价3:电阻的评价 $>$

[0589] 作为全固态二次电池No.1~45及c1~c3的电池特性,测定其电阻,并评价了电池电阻的高低。

[0590] 利用充放电评价装置:TOSCAT-3000(商品名称、TOYO SYSTEM Co.,Ltd.制造)对各全固态二次电池的电阻进行了评价。充电进行到电流密度达到 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且电池电压达到4.2V为止。放电进行到电流密度达到 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 且电池电压达到2.5V为止。将该1次充电和1次放电作为1个充电和放电周期并反复进行2个周期的充电和放电,读取了第2周期的5mAh/g(每1g活性物质质量的电量)进行放电后的电池电压。该电池电压通过包含在下述哪一个评价标准中来评价全固态二次电池的电阻。

[0591] 在本发明中,电池电压越高,意味着越是低电阻,评价标准「C」以上为合格。

[0592] -评价标准-

[0593] A:4.0V \leq 电池电压

[0594] B:3.7V \leq 电池电压 $<$ 4.0V

[0595] C:3.5V \leq 电池电压 $<$ 3.7V

[0596] D:2.5V \leq 电池电压 $<$ 3.5V

[0597] E:无法充放电

[0598] $<$ 评价4:循环特性的评价 $>$

[0599] 作为全固态二次电池No.1~45及c1~c3的电池特性,测量其放电容量维持率,对循环特性进行了评价。

[0600] 具体而言,通过充放电评价装置:TOSCAT-3000(商品名称、TOYO SYSTEM Co.,Ltd.制造)在25°C的环境下测量了各全固态二次电池的放电容量维持率。充电进行到电流密度达到 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且电池电压达到4.2V为止。放电进行到电流密度达到 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且电池电压达到2.5V为止。将该1次充电和1次放电作为1个充电和放电周期进行1个周期的充电和放电并将全固态二次电池初始化。

[0601] 对于初始化后的全固态二次电池,在与上述充放电条件相同的条件下进行了反复充放电。当将初始化后的第1个周期的充电和放电的放电容量(初期放电容量)设为100%

时,放电容量维持率(相对于初期放电容量的放电容量)达到(降低至)75%时的充电和放电循环数通过包含在下述哪一个评价标准中来评价循环特性。

[0602] 在本试验中,充电和放电循环数越多,意味着电池性能(循环特性)越优异,即使反复进行多次充电和放电(即使长期使用)也能够维持初始的电池性能。下述评价标准「C」以上为本试验的合格。

[0603] 另外,全固态二次电池No.1~45的初始放电容量均显示作为全固态二次电池发挥作用的充分的值。

[0604] -评价标准-

[0605] (1) 当作为负极活性物质使用硅时

[0606] A: 100次循环 \leq 充电和放电循环数

[0607] B: 50次循环 \leq 充电和放电循环数 $<$ 100次循环

[0608] C: 10次循环 \leq 充电和放电循环数 $<$ 50次循环

[0609] D: 充电和放电循环数 $<$ 10次循环

[0610] (2) 当作为负极活性物质使用石墨时

[0611] A: 500次循环 \leq 充电和放电循环数

[0612] B: 200次循环 \leq 充电和放电循环数 $<$ 500次循环

[0613] C: 100次循环 \leq 充电和放电循环数 $<$ 200次循环

[0614] D: 充电和放电循环数 $<$ 100次循环

[0615] [表2]

电池 No.	负极片	化合物(S A)	含量比 [SA]/[SE]	含量比 [BR]/[SA]	评价结果				备注
					层密度试验	活性物质容量	电阻	循环特性	
1	PS-1	A-02	0.003	8.3	C	A	C	C	参考例
2	PS-2	A-02	0.007	3.6	C	A	B	C	
3	PS-3	A-02	0.01	2.5	B	A	B	B	
4	PS-4	A-02	0.03	0.8	B	A	B	B	
5	PS-5	A-02	0.05	0.5	B	A	C	B	
6	PS-6	A-02	0.1	0.3	B	A	C	C	
7	PS-7	A-02	0.075	0.1	B	A	C	C	
8	PS-8	A-02	0.05	0.2	B	A	C	B	
9	PS-9	A-02	0.01	5.0	B	A	B	B	
10	PS-10	A-02	0.01	10.0	B	A	C	C	
11	PS-11	A-01	0.01	2.5	C	A	B	C	
12	PS-12	A-03	0.01	2.5	B	A	B	B	
13	PS-13	A-04	0.01	2.5	B	A	B	B	
14	PS-14	A-05	0.01	2.5	C	A	B	C	
15	PS-15	A-06	0.01	2.5	B	A	B	C	
16	PS-16	A-07	0.01	2.5	B	A	B	C	
17	PS-17	A-08	0.01	2.5	C	A	B	C	
18	PS-18	A-09	0.01	2.5	C	A	B	C	
19	PS-19	A-10	0.01	2.5	C	A	B	C	
20	PS-20	A-11	0.01	2.5	C	A	B	C	本发明
21	PS-21	A-12	0.01	2.5	B	A	B	A	本发明
22	PS-22	A-13	0.01	2.5	B	A	B	A	本发明
23	PS-23	A-14	0.01	2.5	A	A	A	A	本发明
24	PS-24	A-15	0.01	2.5	A	A	A	A	本发明
25	PS-25	A-16	0.01	2.5	C	A	B	C	本发明
26	PS-26	A-17	0.01	2.5	C	A	B	B	本发明
27	PS-27	A-18	0.01	2.5	B	A	B	A	本发明
28	PS-28	A-19	0.01	2.5	A	A	A	A	本发明
29	PS-29	A-20	0.01	2.5	B	A	C	B	参考例
30	PS-30	A-21	0.01	2.5	C	A	B	C	
31	PS-31	A-22	0.01	2.5	C	A	B	C	
32	PS-32	A-23	0.01	2.5	B	A	B	B	
33	PS-33	A-24	0.01	2.5	C	A	B	C	
34	PS-34	A-25	0.01	2.5	B	A	B	B	
35	PS-35	A-26	0.01	2.5	B	A	B	B	
36	PS-36	A-27	0.01	2.5	B	A	B	B	
37	PS-37	A-28	0.01	2.5	B	A	B	B	
38	PS-38	B-01	0.01	2.5	C	A	B	B	
39	PS-39	B-02	0.01	2.5	C	A	B	C	本发明
40	PS-40	C-01	0.01	2.5	B	A	B	B	本发明
41	PS-41	C-02	0.01	2.5	B	A	B	B	本发明
42	PS-42	C-03	0.01	2.5	C	A	B	C	本发明
43	PS-43	C-04	0.01	2.5	C	A	B	C	本发明
44	PS-44	A-02	0.01	2.5	B	C	C	B	本发明
45	PS-45	A-02	0.01	2.5	B	A	B	A	本发明
c1	PcS-1	-	-	-	D	A	C	D	比较例
c2	PcS-2	cA-01	0.01	2.5	D	A	D	D	比较例
c3	PcS-3	-	-	-	D	C	C	D	比较例

[0617] 从表2所示的结果可知以下内容。

[0618] 可知对于无机固体电解质并用本发明中规定的化合物(SA)以外的化合物的比较例或不并用上述化合物(SA)的比较例的含有无机固体电解质的组合物由于层密度比均小,因此若不施加高压则无法形成致密的构成层,暂时膨胀的构成层难以收缩成膨胀前的致密的构成层。具有由这些含有无机固体电解质的组合物形成的构成层的比较例的全固态二次电池无法兼顾电阻和循环特性。

[0619] 相对于此,可知对于无机固体电解质并用本发明中规定的化合物(SA)的本发明的含无机固体电解质的组合物由于层密度比大,因此不受压力的高低显著影响而能够形成致密的构成层,暂时膨胀的构成层容易收缩成膨胀前的致密的构成层。可知具有由这些含无机固体电解质的组合物形成的构成层的本发明的全固态二次电池能够同时实现低电阻化和优异的循环特性。尤其,即使作为负极活性物质使用由充放电引起的膨胀收缩大的Si,也显示出高的活性物质容量,并且能够兼顾低电阻化和优异的循环特性。因此,可知即使在含有通常的活性物质或不含活性物质的含无机固体电解质的组合物中,也容易恢复到致密的构成层,并能够赋予全固态二次电池低电阻化和优异的循环特性。

[0620] 将本发明与其实施方式一同进行了说明,但是只要没有特别指明,则无论在说明的任何细节中都不限定本发明,只要不脱离权利要求书中示出的发明的主意图和范围,则认为应被广泛地解释。

[0621] 本申请主张基于2019年9月27日在日本专利申请的日本专利申请2019-177551的优先权,在此将这些作为参考,并将其内容作为本说明书中记载的一部分编入本说明书中。

[0622] 符号说明

[0623] 1-负极集电体,2-负极活性物质层,3-固体电解质层,4-正极活性物质层,5-正极集电体,6-工作部位,10-全固态二次电池,11-2032型纽扣电池壳,12-全固态二次电池用层叠体,13-纽扣型全固态二次电池。

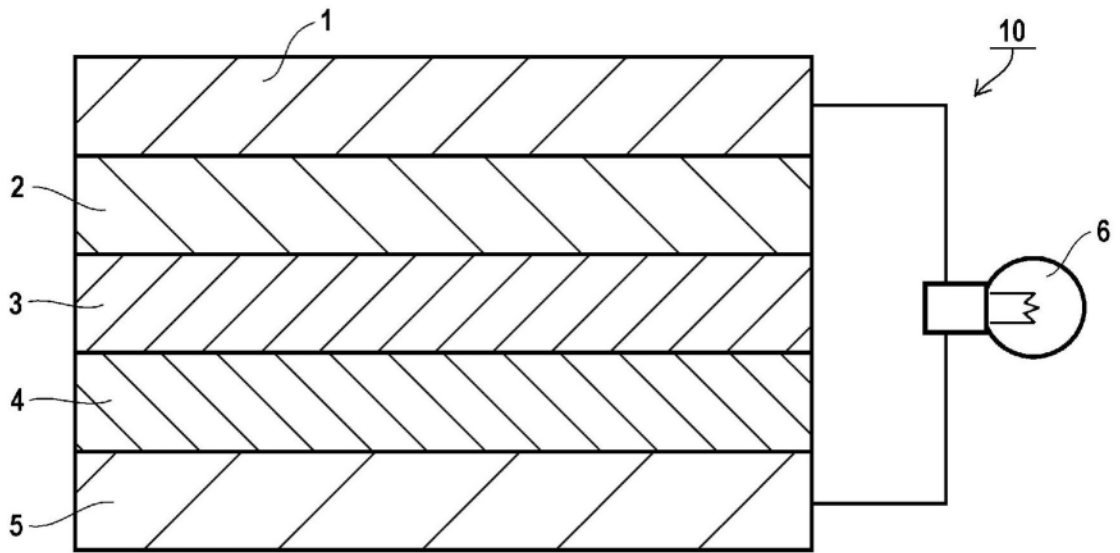


图1

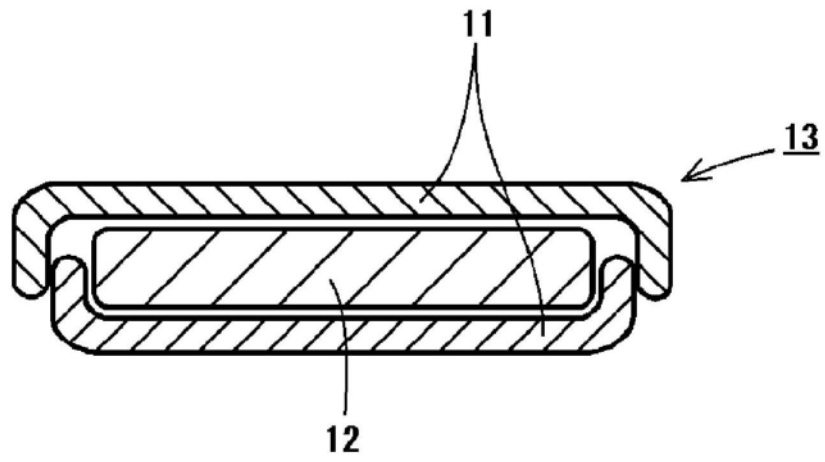


图2