

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6253155号  
(P6253155)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/056 (2010.01)	HO 1 M 10/056
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z
請求項の数 20 (全 40 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-195048 (P2014-195048)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2015-88486 (P2015-88486A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成27年10月9日 (2015.10.9)		弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2013-198397 (P2013-198397)	(74) 代理人	100161469
(32) 優先日	平成25年9月25日 (2013.9.25)		弁理士 赤羽 修一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	三村 智則
前置審査			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
		(72) 発明者	望月 宏顕
			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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シートおよび全固体二次電池

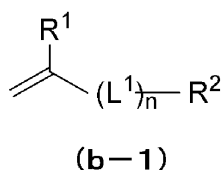
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質 (A) と、平均粒径が10 nm以上1,000 nm以下のバインダー粒子 (B) と、分散媒 (C) とを含む固体電解質組成物であって、

上記バインダー粒子 (B) を構成するポリマーが、下記式 (b-1)、(b-5) および (b-6) のいずれかで表されるモノマーに由来する繰り返し単位 (B1) と、数平均分子量1,000以上500,000以下で下記式 (b-13a-1) ~ (b-13c-1) のいずれかで表されるマクロモノマー (X) に由来する繰り返し単位 (B2) とを含むポリマーである固体電解質組成物。

【化1】



式中、R<sup>1</sup> は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数1~6のアルキル基を示す。

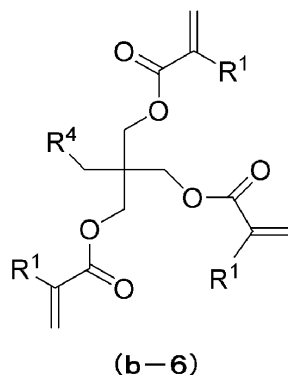
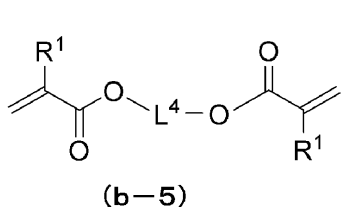
R<sup>2</sup> は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、シアノ基、カ

ルボキシル基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する炭素数 2 ~ 6 の脂肪族複素環基または  $\text{NR}^{\text{N}}_2$  を示す。 $\text{R}^{\text{N}}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示す。

$\text{L}^1$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基またはそれらを組合せた基を示す。 $\text{L}^1$  を構成する原子の数は 1 ~ 36 である。

$n$  は 0 または 1 を示す。

【化 2】



10

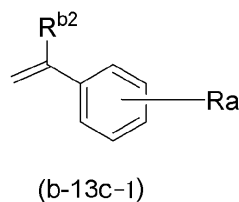
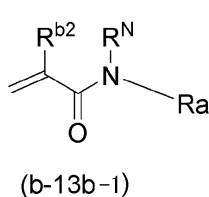
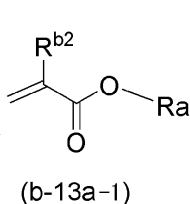
$\text{R}^1$  は、上記式 (b-1) における  $\text{R}^1$  と同義である。

20

$\text{L}^4$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、リン酸連結基、ホスホン酸連結基またはそれらを組合せた基を示す。 $\text{L}^4$  を構成する原子の数は 1 ~ 36 である。

$\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 0 ~ 6 のヒドロキシ基含有基、炭素数 0 ~ 6 のカルボキシ基含有基または (メタ) アクリロイルオキシ基を示す。

【化 3】

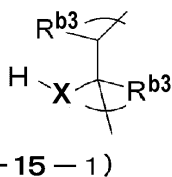


30

式中  $\text{R}^{\text{b}2}$  は、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 $\text{Ra}$  は下記繰返し単位 (b-15-1) を有する基、または、エーテル基、カルボニル基、イミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、および炭素数 6 ~ 22 のアリーレン基から選ばれる基を組合せた連結基を有する基を表す。 $\text{R}^{\text{N}}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である。

【化 4】

40



式中、 $\text{R}^{\text{b}3}$  は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。 $\text{X}$  はエーテル基、カルボニル基、イミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 22 のアリーレン基、またはこれらを組合せた連結基を示す。

【請求項 2】

50

上記マクロモノマー（X）の数平均分子量が、3,000以上30,000以下である請求項1に記載の固体電解質組成物。

【請求項3】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマーが非晶性である請求項1または2に記載の固体電解質組成物。

【請求項4】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が30以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項5】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマーが下記官能基群（b）のうち少なくとも1つを有している請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。 10

官能基群（b）

カルボニル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、エーテル基、シアノ基、チオール基

【請求項6】

上記マクロモノマー（X）に由来する繰り返し単位（B2）がヒドロキシ基を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項7】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマーにカルボニル基が含まれている請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。 20

【請求項8】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマーが、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、および（メタ）アクリロニトリルから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項9】

上記バインダー粒子（B）の平均粒径が200nm以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項10】

上記バインダー粒子（B）を構成するポリマー中の上記マクロモノマー（X）由来の繰り返し単位の割合が50質量%以下1質量%以上である請求項1～9のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。 30

【請求項11】

上記マクロモノマー（X）のSP値が10以下である請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項12】

上記マクロモノマー（X）が、重合性二重結合と炭素数6以上の直鎖炭化水素構造単位を含む請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項13】

上記マクロモノマー（X）が炭素数6～30のアルキレン基を有する請求項12に記載の固体電解質組成物。 40

【請求項14】

さらに周期律表第1族または第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む請求項1～13のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項15】

上記バインダー粒子（B）を上記固体電解質（A）100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた請求項1～14のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

【請求項16】

上記分散媒（C）が、アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒 50

、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

【請求項 1 8】

正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかを請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

10

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 9 に記載の製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

本発明は、固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シートおよび全固体二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムイオン電池には、電解液が用いられている。その電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にした全固体二次電池とする試みが進められている。なかでも、無機の固体電解質を利用する技術の利点としてまず挙げられるのが、信頼性である。リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。様々な安全対策が採られているものの、過充電時などに不具合を来すおそれがないとは言えず、さらなる対応が望まれる。その抜本的な解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる無機化合物からなる全固体二次電池が位置づけられる。

30

全固体二次電池のさらなる利点としては、電極のスタックによる高エネルギー密度化に適していることが挙げられる。具体的には、電極と電解質を直接並べて直列化した構造を持つ電池にすることができる。このとき、電池セルを封止する金属パッケージ、電池セルをつなぐ銅線やバスバーを省略することができるので、電池のエネルギー密度が大幅に高められる。また、高電位化が可能な正極材料との相性の良さなども利点として挙げられる。

【0 0 0 3】

上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン二次電池として、その開発は精力的に進められている（非特許文献 1）。一方で、無機系の全固体二次電池においては、その電解質が硬質の固体であるために不利な点もある。例えば、固体粒子間、固体粒子と集電体間等の界面抵抗が大きくなることが挙げられる。これを改善するために、固体電解質を高温で焼結する方法（特許文献 1）、セルを加圧するジグを利用する方法（特許文献 2）、素子全体を樹脂で覆って加圧する方法（特許文献 3）固体電解質を含むグリーンシートを加圧後に焼成する方法（特許文献 4）などが提案されている。あるいは、正極材料の変質の防止（特許文献 5）、充放電に伴う活物質の体積変化による電極材料の剥離を防止（特許文献 6）、結着性の向上（特許文献 7）といった目的で、無機材料と混合するバインダーを選定した例がある。

40

【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-059843号公報

【特許文献2】特開2008-103284号公報

【特許文献3】特開2000-106154号公報

【特許文献4】特開2012-186181号公報

【特許文献5】特開2012-099315号公報

【特許文献6】特開2011-134675号公報

【特許文献7】特開2013-008611号公報

## 【非特許文献】

10

【0005】

【非特許文献1】NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」（平成21年6月）

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献1～4の工夫により、全固体二次電池における界面抵抗の増大はそれなりに改善されるかもしれないが、そもそも「加圧」という物理力に頼る方法はできれば避けたい。また、特許文献5～7に開示されたバインダーにより諸特性の良化も見込まれるが、界面抵抗等に関する改善効果としてはいまだ十分ではなく、さらなる改良が望まれた。

20

そこで本発明は、全固体二次電池において、加圧によらずに、固体粒子間または固体粒子と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えることができ、かつ良好な結着性をも実現できる固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シートおよび全固体二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

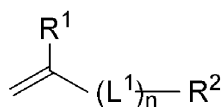
上記の課題は、以下の手段により解決された。

〔1〕周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質(A)と、平均粒径が10nm以上1,000nm以下のバインダー粒子(B)と、分散媒(C)とを含む固体電解質組成物であって、

30

上記バインダー粒子(B)を構成するポリマーが、下記式(b-1)、(b-5)および(b-6)のいずれかで表されるモノマーに由来する繰り返し単位(B1)と、数平均分子量1,000以上500,000以下で下記式(b-13a-1)～(b-13c-1)のいずれかで表されるマクロモノマー(X)に由来する繰り返し単位(B2)とを含むポリマーである固体電解質組成物。

【化1】



(b-1)

40

式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数1～6のアルキル基を示す。

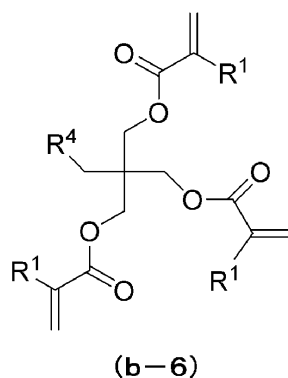
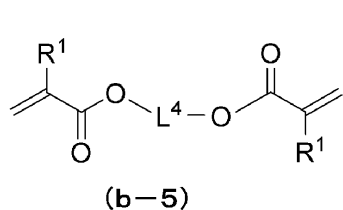
$\text{R}^2$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、シアノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する炭素数2～6の脂肪族複素環基または $\text{NR}^N$ を示す。 $\text{R}^N$ は水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。

$\text{L}^1$ は、炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基またはそれらを組合せた基を示す。 $\text{L}^1$ を構成する原子の数は1～36である。

50

n は 0 または 1 を示す。

【化 2】



10

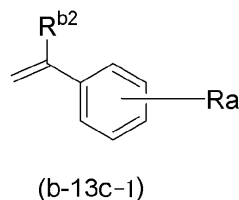
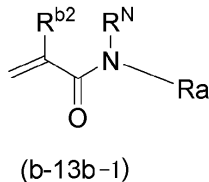
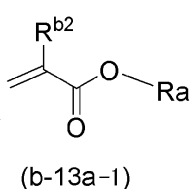
$R^1$  は、上記式 (b-1) における  $R^1$  と同義である。

$L^4$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、リン酸連結基、ホスホン酸連結基またはそれらを組合せた基を示す。 $L^4$  を構成する原子の数は 1 ~ 36 である。

$R^4$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 0 ~ 6 のヒドロキシ基含有基、炭素数 0 ~ 6 のカルボキシル基含有基または (メタ) アクリロイルオキシ基を示す。

20

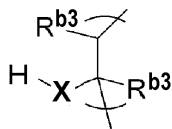
【化 3】



式中  $R^{b2}$  は、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 $R_a$  は下記繰返し単位 (b-15-1) を有する基、または、エーテル基、カルボニル基、イミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、および炭素数 6 ~ 22 のアリーレン基から選ばれる基を組合せた連結基を有する基を表す。 $R^N$  は水素原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である。

30

【化 4】



40

式中、 $R^{b3}$  は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。 $X$  はエーテル基、カルボニル基、イミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 22 のアリーレン基、またはこれらを組合せた連結基を示す。

〔2〕上記マクロモノマー (X) の数平均分子量が、3,000 以上 30,000 以下である〔1〕に記載の固体電解質組成物。

〔3〕上記バインダー粒子 (B) を構成するポリマーが非晶性である〔1〕または〔2〕に記載の固体電解質組成物。

〔4〕上記バインダー粒子 (B) を構成するポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 30 以下である〔1〕~〔3〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

50

〔 5 〕 上記バインダー粒子（ B ）を構成するポリマーが下記官能基群（ b ）のうち少なくとも 1 つを有している〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

官能基群（ b ）

カルボニル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、エーテル基、シアノ基、チオール基

〔 6 〕 上記マクロモノマー（ X ）に由来する繰り返し単位（ B 2 ）がヒドロキシ基を有する〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 7 〕 上記バインダー粒子（ B ）を構成するポリマーにカルボニル基が含まれている〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 8 〕 上記バインダー粒子（ B ）を構成するポリマーが、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、および（メタ）アクリロニトリルから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含む〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

10

〔 9 〕 上記バインダー粒子（ B ）の平均粒径が 200 nm 以下である〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 10 〕 上記バインダー粒子（ B ）を構成するポリマー中の上記マクロモノマー（ X ）由来の繰り返し単位の割合が 50 質量％以下 1 質量％以上である〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 11 〕 上記マクロモノマー（ X ）の S P 値が 10 以下である〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

20

〔 12 〕 上記マクロモノマー（ X ）が、重合性二重結合と炭素数 6 以上の直鎖炭化水素構造単位を含む〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 13 〕 上記マクロモノマー（ X ）が炭素数 6 ～ 30 のアルキレン基を有する〔 12 〕に記載の固体電解質組成物。

〔 14 〕 さらに周期律表第 1 族または第 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む〔 1 〕～〔 13 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 15 〕 上記バインダー粒子（ B ）を上記固体電解質（ A ） 100 質量部に対して、 0 . 1 質量部以上 20 質量部以下で含有させた〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

〔 16 〕 上記分散媒（ C ）が、アルコール化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる〔 1 〕～〔 15 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

30

〔 17 〕 〔 1 〕～〔 16 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

〔 18 〕 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかを〔 1 〕～〔 16 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

〔 19 〕 〔 1 〕～〔 16 〕のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。

40

〔 20 〕 〔 19 〕に記載の製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

#### 【 0009 】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基が複数あるとき、あるいは複数の置換基等（置換基数の規定も同様）を同時に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。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。

#### 【 発明の効果 】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池の固体電解質層や活物質層の材料として用いたときに、加圧によらずに、その固体粒子間または固体粒子と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えることができ、さらに良好な結着性をも実現できるという優れた効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明の好ましい実施形態に係る全固体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。

【図 2】実施例で利用した試験装置を模式的に示す側断面図である。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質 (A) と、特定の側鎖をもつポリマーで構成されたバインダー粒子 (B) とを含む。以下、その好ましい実施形態について説明するが、まずその好ましい応用形態である全固体二次電池の例について説明する。

## 【 0 0 1 3 】

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、その順で有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子 ( $e^-$ ) が供給され、そこにリチウムイオン ( $Li^+$ ) が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン ( $Li^+$ ) が正極側に戻され、作動部位 6 に電子が供給される。図示した例では、作動部位 6 に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層の構成材料として用いることが好ましく、中でも、固体電解質層および正極活物質層、負極活物質層の全ての構成材料として用いることが好ましい。

20

## 【 0 0 1 4 】

正極活物質層 4、固体電解質層 3、負極活物質層 2 の厚さは特に限定されないが、正極活物質層および負極活物質層は目的とする電池用途に応じて、任意に定めることができる。一方、固体電解質層は正負極の短絡を防止しつつ、できる限り薄いことが望ましい。具体的には  $1 \sim 1000 \mu m$  であることが好ましく、 $3 \sim 400 \mu m$  であることがより好ましい。

30

なお、上記負極集電体 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 の各層の間あるいはその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在しないし配設してもよい。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。

## 【 0 0 1 5 】

< 固体電解質組成物 >

( 無機固体電解質 (A) )

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。この観点から、後記電解質塩 (支持電解質) との区別を考慮し、イオン伝導性の無機固体電解質と呼ぶことがある。

40

有機物 (炭素原子) を含まないことから、有機固体電解質 (PEO などに代表される高分子電解質、 $LiTFSI$  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、カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩 ( $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiFSI$ 、 $LiCl$  など) と明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第 1 族または第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する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

50

。

## 【0016】

本発明において、無機固体電解質は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオン伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適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。無機固体電解質は(i)硫化物系無機固体電解質と(ii)酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。

## 【0017】

## (i) 硫化物系無機固体電解質

硫化物固体電解質は、硫黄(S)を含有し、かつ、周期律表第1族または第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。例えば下記式(1)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。

10



(式中、Mは、B、Zn、Si、Cu、Ga及びGeから選択される元素を示す。a～dは各元素の組成比を示し、a:b:c:dは1～12:0～0.2:1:2～9を満たす。)

## 【0018】

式(1)において、Li、M、P及びSの組成比は、好ましくはbが0であり、より好ましくはb=0で且つa、c及びdの比(a:c:d)がa:c:d=1～9:1:3～7であり、さらに好ましくはb=0で且つa:c:d=1.5～4:1:3.25～4.5である。各元素の組成比は、下記するように、硫化物系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。

20

## 【0019】

硫化物系固体電解質は、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。

## 【0020】

Li-P-S系ガラスおよびLi-P-S系ガラスセラミックスにおける、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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65:35～85:15、より好ましくは68:32～75:25である。 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。

30

## 【0021】

具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_2\text{S}$ と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。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。

40

## 【0022】

50

## ( i i ) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系固体電解質は、酸素（O）を含有し、かつ、周期律表第1族または第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。

## 【0023】

具体的な化合物例としては、例えば  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$  ( $x = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y = 0.3 \sim 0.7$ ) (LLT)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ)、LISICON (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 (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する  $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_2 - x\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、ガーネット型結晶構造を有する  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  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 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD (Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種) 等が挙げられる。また、LiAON (Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種) 等も好ましく用いることができる。

その中でも、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$  ( $x = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y = 0.3 \sim 0.7$ ) (LLT)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) は、高いリチウムイオン伝導性を有し、化学的に安定して取り扱いが容易であり好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0024】

リチウムイオン伝導性の酸化物系無機固体電解質としてのイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  以上であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  以上であることが特に好ましい。

## 【0025】

本発明においては、なかでも酸化物系の無機固体電解質を用いることが好ましい。酸化物系の無機固体電解質は総じてより硬度が高いため、全固体二次電池において界面抵抗の上昇を生じやすく、本発明を適用することにより、その対応として効果がより顕著になる。

## 【0026】

無機固体電解質の平均粒子径は特に限定されないが、 $0.01 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。上限としては、 $100 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $50 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質粒子の平均粒径の測定方法は、後記実施例の項で示した無機粒子の平均粒径の測定方法に準ずることとする。

## 【0027】

無機固体電解質 (A) の固体電解質組成物中での濃度は、電池性能と界面抵抗の低減・維持効果の両立を考慮したとき、固形成分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。

なお、本明細書において固形成分とは、100 で乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後記分散媒体以外の成分を指す。

上記無機固体電解質は、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。

## 【0028】

## ( バインダー粒子 ( B ) )

本発明に用いられるバインダー粒子を構成するポリマーは、側鎖成分として数平均分子

10

20

30

40

50

量 1000 以上のマクロモノマー (X) に由来する繰り返し単位が組み込まれている。

【0029】

・主鎖成分

本発明のバインダー粒子 (B) をなすポリマーの主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。主鎖成分を構成するモノマーとしては、重合性不飽和結合を有するモノマーであることが好ましく、例えば各種のビニル系モノマーやアクリル系モノマーを適用することができる。本発明においては、中でも、アクリル系モノマーを用いることが好ましい。さらに好ましくは、(メタ)アクリル酸モノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、および(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーを用いることが好ましい。重合性基の数は特に限定されないが、1~4個であることが好ましい。

本発明に係るバインダー粒子を構成するポリマーは、下記官能基群 (b) のうち少なくとも1つを有していることが好ましい。この官能基群は、主鎖に含まれていても、後述する側鎖に含まれていてもよいが、主鎖に含まれることが好ましい。このように、主鎖等に特定の官能基が含まれることで、固体電解質、活物質、集電体の表面に存在していると考えられる水素原子、酸素原子、硫黄原子との相互作用が強くなり、結着性が向上し、界面の抵抗が下げられるという作用が期待できる。

官能基群 (b)

カルボニル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、エーテル基、シアノ基、チオール基

カルボニル基含有基としてはカルボキシル基、カルボニルオキシ基、アミド基等が挙げられ、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。

アミノ基は炭素数 0~12 が好ましく、0~6 がより好ましく、0~2 が特に好ましい。

スルホン酸基はそのエステルや塩でもよい。エステルの場合、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。

リン酸基はそのエステルや塩でもよい。エステルの場合、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。

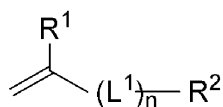
なお、上記官能基は、置換基として存在しても、連結基として存在していてもよい。例えば、アミノ基は2価のイミノ基または3価の窒素原子として存在してもよい。

【0030】

上記のポリマーをなすビニル系モノマーとしては、下記式 (b-1) で表されるものが好ましい。

【0031】

【化2】



(b-1)

【0032】

式中、 $\text{R}^1$  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)、またはアリール基 (炭素数 6~22 が好ましく、6~14 がより好ましい) を表す。中でも水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましい。

【0033】

$\text{R}^2$  は、水素原子、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 2~12 が好ましく、2~6 がより好

10

20

30

40

50

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、カルボキシル基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、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)、またはアミノ基( $\text{NR}^{\text{N}}_2$ :  $\text{R}^{\text{N}}$ は後記の定義に従い、好ましくは水素原子または炭素数1~3のアルキル基)である。なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シアノ基、エテニル基、フェニル基、カルボキシル基、チオール基、スルホン酸基等が好ましい。

$\text{R}^2$ はさらに後記置換基Tを有していてもよい。なかでも、カルボキシル基、ハロゲン原子(フッ素原子等)、ヒドロキシ基、アルキル基などが置換していてもよい。

10

カルボキシル基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基は例えば炭素数1~6のアルキル基を伴ってエステル化されていてもよい。

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。

#### 【0034】

$\text{L}^1$ は、任意の連結基であり、後記連結基Lの例が挙げられる。具体的には、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( $\text{NR}^{\text{N}}$ )、カルボニル基、リン酸連結基( $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ )、ホスホン酸連結基( $-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ )、またはそれらの組合せに係る基等が挙げられる。上記連結基は任意の置換基を有していてもよい。連結原子数、連結原子の数の好ましい範囲も後記と同様である。任意の置換基としては、置換基Tが挙げられ、例えば、アルキル基またはハロゲン原子などが挙げられる。

20

#### 【0035】

$n$ は0または1である。

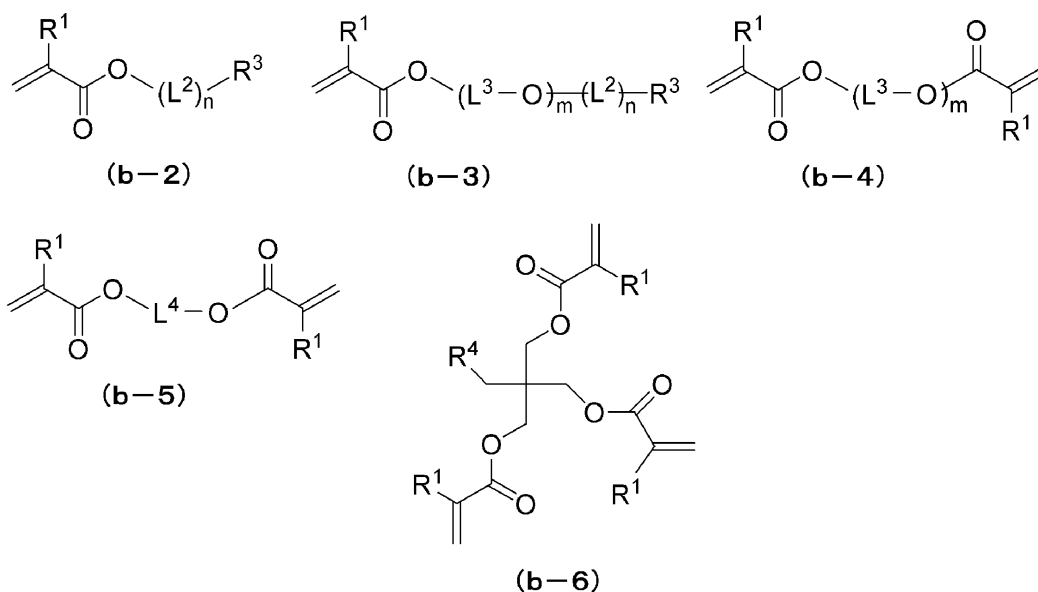
#### 【0036】

上記のポリマーをなすアクリル系モノマーとしては、上記(b-1)のほか、下記式(b-2)~(b-6)のいずれかで表されるものが好ましい。

#### 【0037】

#### 【化3】

30



40

#### 【0038】

$\text{R}^1$ 、 $n$ は、上記式(b-1)と同義である。

$\text{R}^3$ は、 $\text{R}^2$ と同義である。ただし、その好ましいものとしては、水素原子、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、チオール基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を

50

有する脂肪族複素環基、アミノ基 ( $\text{NR}^{\text{N}}_2$ ) などが挙げられる。

$\text{L}^2$  は、任意の連結基であり、 $\text{L}^1$  の例が好ましく、酸素原子、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、カルボニル基、イミノ基 ( $\text{NR}^{\text{N}}$ )、またはそれらの組合せに係る基等がより好ましい。

$\text{L}^3$  は連結基であり、 $\text{L}^2$  の例が好ましく、炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 3) のアルキレン基がより好ましい。

$\text{L}^4$  は、 $\text{L}^1$  と同義である。

$\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 3) のアルキル基、炭素数 0 ~ 6 (好ましくは 0 ~ 3) のヒドロキシ基含有基、炭素数 0 ~ 6 (好ましくは 0 ~ 3) のカルボキシル基含有基、または (メタ) アクリロイルオキシ基である。なお、 $\text{R}^4$  は上記  $\text{L}^1$  の連結基になって、この部分で二量体を構成していてもよい。

$m$  は 1 ~ 200 の整数を表し、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。

#### 【0039】

上記式 (b - 1) ~ (b - 6) において、アルキル基やアリアル基、アルキレン基や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、本発明の効果を維持する限りにおいて任意の置換基を有していてもよい。任意の置換基としては、例えば、置換基 T が挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシル基、チオール基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基、アミノ基等の任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0040】

以下にバインダー粒子を構成するポリマーの主鎖をなすモノマーの例を挙げるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。下記式中の  $n$  は 1 ~ 1,000,000 を表す。

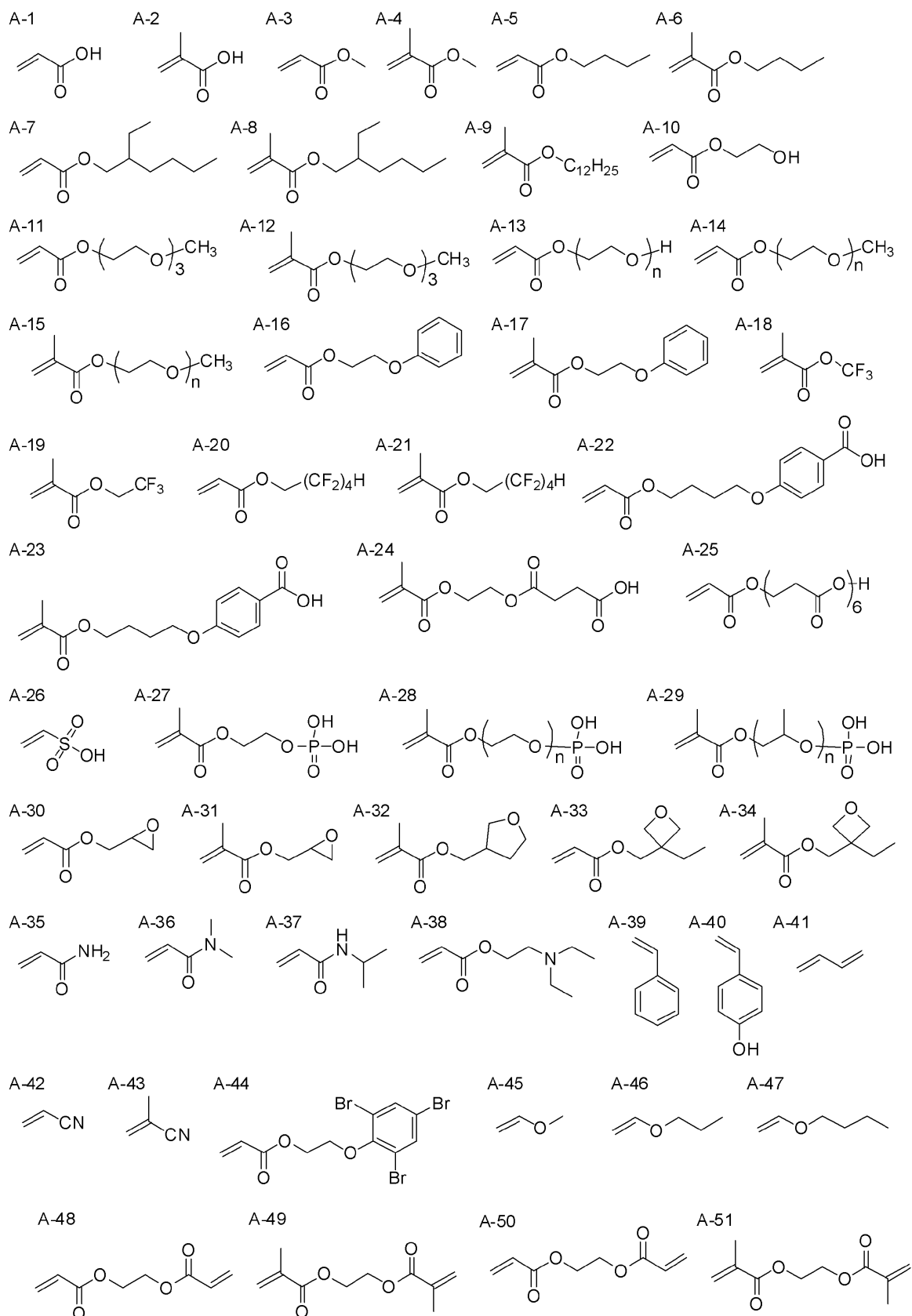
#### 【0041】

10

20

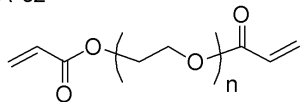
## 【化 4】

## &lt;モノマーの具体例&gt;

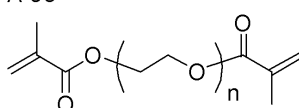


## 【化 5】

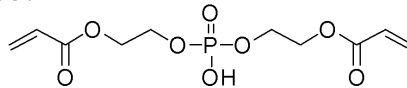
A-52



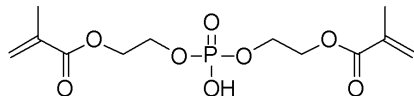
A-53



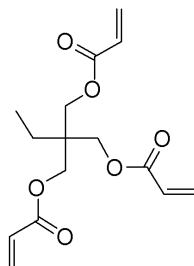
A-54



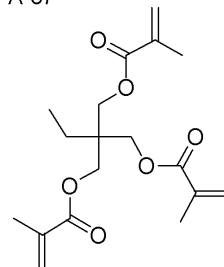
A-55



A-56

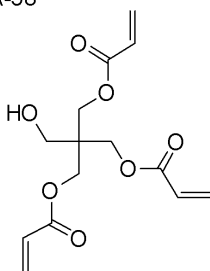


A-57

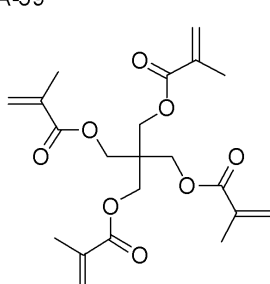


10

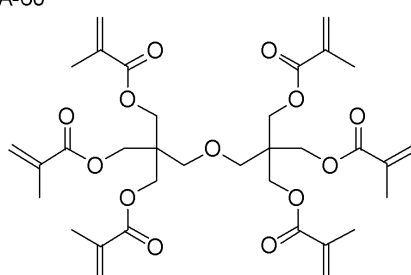
A-58



A-59



A-60



20

## 【 0 0 4 3 】

・側鎖成分（マクロモノマー（X））

マクロモノマーは、数平均分子量が1,000以上であり、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることが特に好ましい。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く、30,000以下であることが特に好ましい。上記バインダー粒子を構成するポリマーが上記の範囲の分子量をもつ側鎖を有することで、より良好に有機溶剤中に均一に分散でき固体電解質粒子と混合して塗布できるようになる。

30

## 【 0 0 4 4 】

ここで本発明の好ましい実施形態に係る固体電解質組成物の作用について触れると、バインダーポリマーにおける上記の側鎖成分は溶剤への分散性を良化する働きを有するものと解される。これにより、バインダーが溶剤中で粒子状に好適に分散されるので、固体電解質を局部的あるいは全面的に被覆することなく固着させることができる。その結果、バインダー粒子間に均等な間隔が保持され粒子間の電氣的なつながりを遮断しないため、固体粒子間、集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えられると考えられる。さらに、そのバインダーポリマーが側鎖を有することでバインダー粒子が固体電解質粒子に付着するだけでなく、その側鎖が絡みつく効果も期待できる。これにより固体電解質に係る界面抵抗の抑制と固着性の良化との両立が図られるものと考えられる。さらに、その分散性の良さから、水中乳化重合などと比較して有機溶剤中に転層させる工程を省略でき、また、沸点が低い溶剤を分散媒として用いることができるようになる。なお、側鎖成分（X）の分子量は、バインダー粒子（B）を構成するポリマーを合成するときに組み込む重合性化合物（マクロモノマー）の分子量を測定することで同定することができる。

40

## 【 0 0 4 5 】

- 分子量の測定 -

本発明においてポリマーの分子量については、特に断らない限り、数平均分子量をいい、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数平均分子量を計測する。測定法としては、基本として下記条件1または条件2（優先）

50

の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー種によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

(条件1)

カラム：TOSOH TSK gel Super AWM-H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：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

(条件2)

カラム：TOSOH TSK gel Super HZM-H、TOSOH TSK gel Super HZ4000、TOSOH TSK gel Super HZ2000をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：40

キャリア流量：1.0 ml / min

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI (屈折率) 検出器

【0046】

マクロモノマー(X)のSP値は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以上であることが実際的である。

【0047】

- SP値の定義 -

本明細書において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 Painting, 1970, Vol. 42, 76-118)。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、側鎖成分(X)のSP値は、上記側鎖をなす原料モノマーのSP値とほぼ変わらず、それにより評価してもよい。

【0048】

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、側鎖成分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、固体電解質との結着性を向上させ、かつ、これにより溶媒との親和性を高め、安定に分散させることができ好ましい。

【0049】

上記のマクロモノマー(X)の側鎖成分の主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。マクロモノマー(X)は、重合性不飽和結合を有することが好ましく、例えば各種のビニル基や(メタ)アクリロイル基を有することができる。本発明においては、中でも、(メタ)アクリロイル基を有することが好ましい。

なお、本明細書において、「アクリル」ないし「アクリロイル」と称するときには、アクリロイル基のみならずその誘導構造を含むものを広く指し、アクリロイル基の1位に特定の置換基を有する構造を含むものとする。ただし、狭義には、1位が水素原子の場合をアクリルないしアクリロイルと称することがある。1位にメチル基を有するものをメタクリルと呼び、アクリル(1位が水素原子)とメタクリル(1位がメチル基)のいずれかのものを意味して(メタ)クリルなどと称することがある。

【0050】

上記マクロモノマー(X)は、(メタ)アクリル酸モノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、および(メタ)アクリロニトリルから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含むことが好ましい。また、上記マクロモノマー(X)は、重合性二重結合と炭素数6以上の直鎖炭化水素構造単位S(好ましくは炭素数6以上30以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数8以上24以下のアルキレン基)を含むことが好ましい。このように、側鎖をなすマクロモノマーが直鎖炭化水素構造単位Sを有することで、溶媒との親

10

20

30

40

50

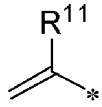
和性が高くなり分散安定性が向上するという作用が期待できる。

【 0 0 5 1 】

上記のマクロモノマー ( X ) は、下記式 ( b - 1 1 ) で表される部位を有することが好ましい。

【 0 0 5 2 】

【 化 6 】



(b-11)

10

【 0 0 5 3 】

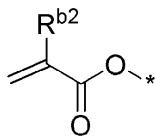
$R^{11}$  は  $R^1$  と同義である。\* は結合部である。

【 0 0 5 4 】

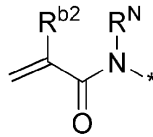
上記のマクロモノマー ( X ) としては、下記式 ( b - 1 2 a ) ~ ( b - 1 2 c ) で表される部位を有することが好ましい。以下これらの部位を「特定重合性部位」と呼ぶことがある。

【 0 0 5 5 】

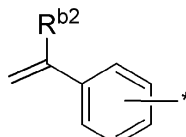
【 化 8 】



(b-12a)



(b-12b)



(b-12c)

20

【 0 0 5 6 】

$R^{b2}$  は  $R^1$  と同義である。\* は結合部である。 $R^N$  は後記置換基 T で示す定義と同義である。式 ( b - 1 2 c )、( b - 1 3 c )、( b - 1 4 c ) のベンゼン環には任意の置換基 T が置換していてもよい。

30

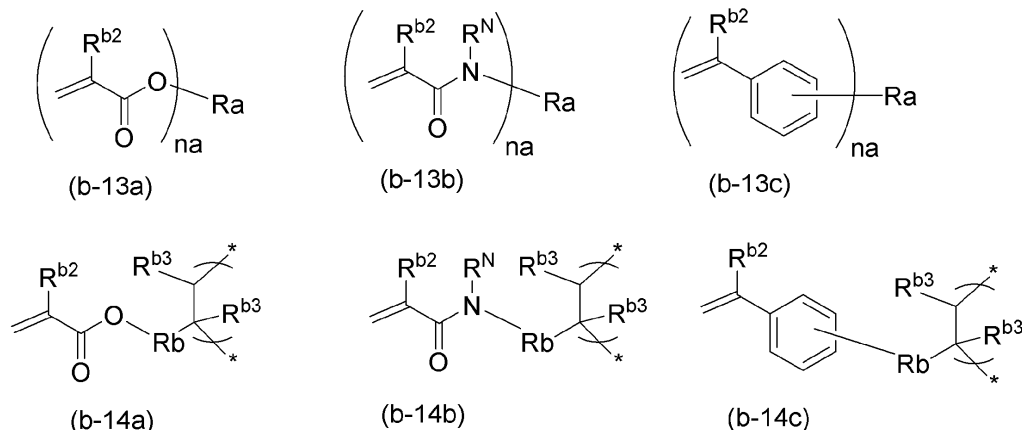
\* の結合部の先に存在する構造部としては、マクロモノマーとしての分子量を満たせば特に限定されないが、炭素原子、酸素原子、水素原子から構成される構造部位であることが好ましい。このとき、置換基 T を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子 ( フッ素原子 ) などをも有していてもよい。

【 0 0 5 7 】

上記のマクロモノマー ( X ) は、下記式 ( b - 1 3 a ) ~ ( b - 1 3 c ) で表される化合物または ( b - 1 4 a ) ~ ( b - 1 4 c ) で表される繰り返し単位を有する化合物であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

## 【化 9】



10

## 【 0 0 5 9 】

$R^{b2}$ 、 $R^{b3}$  は、 $R^1$  と同義である。

## 【 0 0 6 0 】

$n_a$  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 または 2 である。

## 【 0 0 6 1 】

$R_a$  は  $n_a$  が 1 のときは置換基（好ましくは有機基）、 $n_a$  が 2 以上のときは連結基を表す。

20

$R_b$  は二価の連結基である。

$R_a$  および  $R_b$  が連結基であるとき、その連結基としては、下記連結基 L が挙げられる。具体的には、炭素数 1 ~ 30 のアルカン連結基（2 価の場合アルキレン基）、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルカン連結基（2 価の場合シクロアルキレン基）、炭素数 6 ~ 24 のアリール連結基（2 価の場合アリーレン基）、炭素数 3 ~ 12 のヘテロアリール連結基（2 価の場合ヘテロアリーレン基）、エーテル基（-O-）、スルフィド基（-S-）、ホスフィニデン基（-PR-：R は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基）、シリレン基（-SiRR'-：R、R' は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基）カルボニル基、イミノ基（-NR<sup>N</sup>-：R<sup>N</sup> は後記の定義に従い、ここでは、水素原子もしくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基）、またはその組み合わせであることが好ましい。なかでも、炭素数 1 ~ 30 のアルカン連結基（2 価の場合アルキレン基）、炭素数 6 ~ 24 のアリール連結基（2 価の場合アリーレン基）、エーテル基、カルボニル基、またはその組み合わせであることが好ましい。

30

$R_a$  および  $R_b$  を構成する連結基は、炭素原子、酸素原子、水素原子から構成される連結構造であることが好ましい。あるいは、 $R_a$  および  $R_b$  を構成する連結基が、後記繰り返し単位（b-15）を有する構造部であることも好ましい。 $R_a$  および  $R_b$  が連結基であるときの連結基を構成する原子の数や連結原子数は後記連結基 L と同義である。

## 【 0 0 6 2 】

$R_a$  が一価の置換基であるときには、後記置換基 T の例が挙げられ、なかでもアルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。このとき、連結基 L が介在して置換していても、置換基内に連結基 L が介在していてもよい。

40

あるいは、 $R_a$  が一価の置換基であるときは、-R<sub>b</sub>-R<sub>c</sub> の構造や、後記繰り返し単位（b-15）を有する構造部であることも好ましい。ここで R<sub>c</sub> は、後記置換基 T の例が挙げられ、なかでもアルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

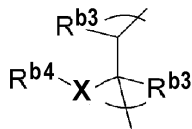
このとき、 $R_a$  および  $R_b$  は、それぞれ、少なくとも、炭素数 1 ~ 30 の直鎖炭化水素構造単位（好ましくはアルキレン基）を含有することがより好ましく、上記直鎖炭化水素構造単位 S を含むことがより好ましい。また、上記  $R_a$  ~  $R_c$  は、それぞれ、連結基または置換基を有していてもよく、その例としては後記連結基 L や置換基 T が挙げられる。

50

## 【 0 0 6 4 】

上記のマクロモノマー（X）はさらに下記式（b - 15）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

## 【 化 1 0 】



(b-15)

式中、 $R^{b4}$  は、水素原子または後記置換基 T である。好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基である。 $R^{b4}$  がアルキル基、アルケニル基、アリール基であるとき、さらに後記置換基 T を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子やヒドロキシ基などを有していても良い。

X は連結基であり、連結基 L の例が挙げられる。好ましくは、エーテル基、カルボニル基、イミノ基、アルキレン基、アリーレン基、またはその組合せである。組合せに係る連結基としては、具体的には、カルボニルオキシ基、アミド基、酸素原子、炭素原子、および水素原子で構成された連結基が挙げられる。 $R^{b4}$  および X が炭素を含むときその好ましい炭素数は、後記置換基 T および連結基 L と同義である。連結基の好ましい構成原子数や連結原子数も同義である。

その他、マクロモノマー X には、上述した重合性基を有する繰り返し単位のほか、上記式 b - 15 のような（メタ）アクリレート構成単位、ハロゲン原子（例えばフッ素原子）を有していてもよいアルキレン鎖（例えばエチレン鎖）が挙げられる。このとき、アルキレン鎖には、エーテル基（O）等が介在していてもよい。

## 【 0 0 6 5 】

置換基としては、上記の連結基の末端に任意の置換基が配置された構造が挙げられる、末端置換基の例としては、後記置換基 T が挙げられ、上記  $R^1$  の例が好ましい。

なお、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、上記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、所望の効果を奏する範囲で、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。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・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、下記置換基 T が挙げられる。

置換基 T としては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数 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（好ましくは炭素原子数 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（好ましくは炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 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）、アリール基（好ましくは炭素原子数 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）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 20 のヘテロ環基、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 または 6 員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、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 - オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 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

10

20

30

40

50

ルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリアルオキシ基、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)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数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等)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~26のアリア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(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基を含み、例えば、アミノ、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(好ましくは炭素原子数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(好ましくは炭素原子数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等)、アリーロイル基(好ましくは炭素原子数7~23のアリーロイル基、例えば、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ等)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素原子数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(好ましくは炭素原子数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(好ましくは炭素原子数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(好ましくは炭素原子数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)、アリアルチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリアルチオ基、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)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素原子数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)、アリアルスルホニル基(好ましくは炭素原子数6~22のアリアルスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素原子数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)、アリアルシリル基(好ましくは炭素原子数6~42のアリアルシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素原子数0~20のリン酸基、例えば、 $-O-P(=O)(R^P)_2$ )、ホスホニル基(好ましくは炭素原子数0~20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ )、ホスフィニル基(好ましくは炭素原子数0~20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ )、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシル基、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。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・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・アルキニレン基等を含むとき、これら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く、上記のように置換されていても無置換でもよい。

本明細書で規定される各置換基は、本発明の効果を奏する範囲で下記の連結基Lを介在して置換されていても、その構造中に連結基Lが介在していてもよい。たとえば、アルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等はさらに構造中に下記のヘテロ連結基を介在していてもよい。

連結基Lとしては、炭化水素連結基〔炭素数1~10のアルキレン基(より好ましくは炭素数1~6、さらに好ましくは1~3)、炭素数2~10のアルケニレン基(より好ましくは炭素数2~6、さらに好ましくは2~4)、炭素数2~10のアルキニレン基(より好ましくは炭素数2~6、さらに好ましくは2~4)、炭素数6~22のアリーレン基(より好ましくは炭素数6~10)〕、ヘテロ連結基〔カルボニル基( $-CO-$ )、チオカルボニル基( $-CS-$ )、エーテル基( $-O-$ )、チオエーテル基( $-S-$ )、イミノ基( $-NR^N-$ )、イミン連結基( $R^N-N=C<$ ,  $-N=C(R^N)-$ )、スルホニル

基 ( - S O<sub>2</sub> - )、スルフィニル基 ( - S O - )、リン酸連結基 ( - O - P ( O H ) ( O ) - O - )、ホスホン酸連結基 ( - P ( O H ) ( O ) - O - )、またはこれらを組み合  
 せた連結基が好ましい。なお、縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、  
 二重結合や三重結合を適宜形成して連結していてもよい。形成される環として好ましくは、  
 5員環または6員環が好ましい。5員環としては含窒素の5員環が好ましく、その環を  
 なす化合物として例示すれば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、イン  
 ドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリ  
 ン、カルバゾール、またはこれらの誘導体などが挙げられる。6員環としては、ピペリジ  
 ン、モルホリン、ピペラジン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。またアリール基  
 、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていて無  
 置換でもよい。

10

R<sup>N</sup>は水素原子または置換基である。置換基としては、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がさらに好ましく、1~3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がさらに  
 好ましく、2~3が特に好ましい)、アルキニル基 (炭素数2~24が好ましく、2~1  
 2がより好ましく、2~6がさらに好ましく、2~3が特に好ましい)、アラルキル基 (炭  
 素数7~22が好ましく、7~14がより好ましく、7~10が特に好ましい)、アリ  
 ール基 (炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~10が特に好ましい)  
 )が好ましい。

R<sup>P</sup>は水素原子、ヒドロキシ基、または置換基である。置換基としては、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がさらに好ましく、1~  
 3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がさらに好ましく、2~3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がさらに好ましく、2~3が特に好まし  
 い)、アラルキル基 (炭素数7~22が好ましく、7~14がより好ましく、7~10が特  
 に好ましい)、アリール基 (炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~  
 10が特に好ましい)、アルコキシ基 (炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ま  
 しく、1~6がさらに好ましく、1~3が特に好ましい)、アルケニルオキシ基 (炭素  
 数2~24が好ましく、2~12がより好ましく、2~6がさらに好ましく、2~3が特  
 に好ましい)、アルキニルオキシ基 (炭素数2~24が好ましく、2~12がより好まし  
 く、2~6がさらに好ましく、2~3が特に好ましい)、アラルキルオキシ基 (炭素  
 数7~22が好ましく、7~14がより好ましく、7~10が特に好ましい)、アリール  
 オキシ基 (炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~10が特に好まし  
 い)、が好ましい。

20

30

本明細書において、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であることがさらに好ましく、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  
 間を結ぶ経路に位置し連結に関与する最少の原子数を言う。たとえば、- C H<sub>2</sub> - 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。

40

具体的に連結基の組合せとしては、以下のものが挙げられる。オキシカルボニル基 ( -  
 O C O - )、カーボネート基 ( - O C O O - )、アミド基 ( - C O N H - )、ウレタン基  
 ( - N H C O O - )、ウレア基 ( - N H C O N H - )、(ポリ)アルキレンオキシ基 ( -  
 ( L r - O ) x - )、カルボニル (ポリ)オキシアルキレン基 ( - C O - ( O - L r ) x  
 - )、カルボニル (ポリ)アルキレンオキシ基 ( - C O - ( L r - O ) x - )、カルボニル  
 オキシ (ポリ)アルキレンオキシ基 ( - C O O - ( L r - O ) x - )、(ポリ)アルキレ  
 ンイミノ基 ( - ( L r - N R<sup>N</sup> ) x - )、アルキレン (ポリ)イミノアルキレン基 ( - L r  
 - ( N R<sup>N</sup> - L r ) x - )、カルボニル (ポリ)イミノアルキレン基 ( - C O - ( N R<sup>N</sup>  
 - L r ) x - )、カルボニル (ポリ)アルキレンイミノ基 ( - C O - ( L r - N R<sup>N</sup> ) x  
 - )、(ポリ)エステル基 ( - ( C O - O - L r ) x - 、 - ( O - C O - L r ) x - 、 -

50

(O-Lr-CO)x-、-(Lr-CO-O)x-、-(Lr-O-CO)x-)、(ポリ)アミド基(-(CO-NR<sup>N</sup>-Lr)x-、-(NR<sup>N</sup>-CO-Lr)x-、-(NR<sup>N</sup>-Lr-CO)x-、-(Lr-CO-NR<sup>N</sup>)x-、-(Lr-NR<sup>N</sup>-CO)x-)などである。xは1以上の整数であり、1~500が好ましく、1~100がより好ましい。

Lrはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が好ましい。Lrの炭素数は、1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が特に好ましい。複数のLrやR<sup>N</sup>、R<sup>P</sup>、x等は同じである必要はない。連結基の向きは上記の記載により限定されず、適宜所定の化学式に合わせた向きで理解すればよい。

#### 【0066】

10

上記マクロモノマーとして、末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーを用いてもよい。ここで、マクロモノマーは、ポリマー鎖部分とその末端のエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な官能基の部分からなる。

#### 【0067】

マクロモノマー(X)に由来する繰り返し単位の共重合比は特に限定されないが、バインダー粒子を構成するポリマー中、1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%以上であることが特に好ましい。上限としては、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。

#### 【0068】

20

##### ・バインダー粒子の諸元

バインダー粒子(B)を構成するポリマーの数平均分子量は5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、30,000以上であることが特に好ましい。上限としては、1,000,000以下であることが好ましく、200,000以下であることがより好ましい。

#### 【0069】

バインダー粒子(B)の配合量は、上記固体電解質(活物質を用いる場合はこれを含む)100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが特に好ましい。

30

固体電解質組成物に対しては、その固形成分中、バインダー粒子が0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。

バインダー粒子を上記の範囲で用いることにより、一層効果的に固体電解質の固着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

#### 【0070】

バインダー粒子(B)は一種を単独で用いても、複数の種類のものを組み合わせて用いてもよい。また、他の粒子と組み合わせて用いてもよい。

40

#### 【0071】

本発明においてバインダー粒子の平均粒径は重要であり、1,000nm以下に設定され、750nm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以下であることがさらに好ましく、200nm以下であることが特に好ましい。下限値は10nm以上に設定され、20nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。本発明においてバインダー粒子の平均粒径は、特に断らない限り、後記実施例の項のバインダーの平均粒径の測定で測定した条件によるものとする。

固体電解質が粒子状であるときには、固体電解質の平均粒径より、上記バインダー粒子の粒径が小さいことが好ましい。

50

バインダー粒子の大きさを上記の範囲とすることにより、良好な密着性と界面抵抗の抑制とを実現することができる。

なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について後述のバインダーの粒径測定の方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたバインダー以外の粒子の粒径の測定値を排除することにより行うことができる。

#### 【0072】

本発明においてバインダー粒子を構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、後述するT<sub>g</sub>の測定法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ポリマーのことを言う。上記ポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、50以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましく、0以下であることが特に好ましい。下限値としては、-80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く、-60以上であることが特に好ましい。本発明においてバインダー粒子をなすポリマーのガラス転移温度は、特に断らない限り、後記実施例の項で示したポリマーのガラス転移温度で測定した条件によるものとする。

なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を水に入れてその材料を分散させた後、ろ過を行い、残った固体を収集し後述するT<sub>g</sub>の測定法でガラス転移温度を測定することにより行うことができる。

#### 【0073】

バインダー粒子(B)はこれを構成するポリマーのみからなってもよく、あるいは、別種の材料(ポリマーや低分子化合物、無機化合物など)を含む形で構成されていてもよい。好ましくは、構成ポリマーのみからなるバインダー粒子である。

#### 【0074】

(分散媒(C))

本発明の固体電解質組成物においては、上記の各成分を分散させる分散媒体を用いてもよい。分散媒体としては、例えば、水溶性有機溶媒が挙げられる。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-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等のアルコール化合物溶媒、アルキレングリコールアルキルエーテル(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)を含むエーテル化合物溶媒が挙げられる。

#### 【0075】

アミド化合物溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、1-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、2-ピロリジノン、 $\gamma$ -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。

#### 【0076】

ケトン化合物溶媒としては、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、シクロヘキサノンが挙げられる。

#### 【0077】

エーテル化合物溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

## 【0078】

芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

## 【0079】

脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどが挙げられる。

## 【0080】

ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。

## 【0081】

本発明においては、なかでも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることが好ましい。分散媒体は常圧（1気圧）での沸点が50以上であることが好ましく、80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以下であることがさらに好ましい。上記分散媒体は、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。

本発明において、固体電解質組成物における分散媒体の量は、固体電解質組成物の粘度と乾燥負荷とのバランスで任意の量とすることができる。一般的に、固体電解質組成物中、20～99質量%であることが好ましい。

## 【0082】

（支持電解質〔リチウム塩等〕（D））

本発明に用いることができる支持電解質（リチウム塩等）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、特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

## 【0083】

（L-1）無機リチウム塩： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等の無機フッ化物塩； $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBrO}_4$ 、 $\text{LiIO}_4$ 等の過ハロゲン酸塩； $\text{LiAlCl}_4$ 等の無機塩化物塩等。

## 【0084】

（L-2）含フッ素有機リチウム塩： $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

## 【0085】

（L-3）オキサトボレート塩：リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

これらのなかで、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

なお、電解液に用いる電解質は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

## 【0086】

リチウム塩の含有量は、固体電解質（A）100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。上限としては、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

## 【0087】

（正極活物質（E-1））

本発明の固体電解質組成物には、正極活物質を含有させてもよい。それにより、正極材料用の組成物とすることができる。正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素 $M^a$  (Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素)を有することが好ましい。また、混合元素 $M^b$  (リチウム以外の金属周期律表の第1 (I a) 族の元素、第2 (II a) 族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなど)を混合してもよい。この、遷移金属酸化物として例えば、下記式(MA) ~ (MC)のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、あるいはその他の遷移金属酸化物として $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、上記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

10

## 【0088】

遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 $M^a$ を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 $M^b$  (好ましくはAl)などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0 ~ 30 mol %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。

## 【0089】

〔式(MA)で表される遷移金属酸化物(層状岩塩型構造)〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



20

## 【0090】

式中、 $M^1$ は上記 $M^a$ と同義である。 $a$ は0 ~ 1.2 (0.2 ~ 1.2が好ましい)を表し、0.6 ~ 1.1であることが好ましい。 $b$ は1 ~ 3を表し、2であることが好ましい。 $M^1$ の一部は上記混合元素 $M^b$ で置換されていてもよい。上記式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

## 【0091】

本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



30

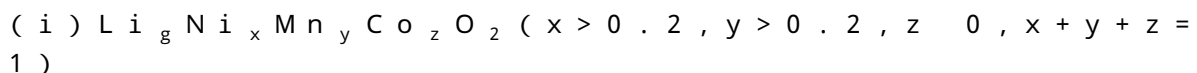
## 【0092】

ここで $g$ は上記 $a$ と同義である。 $j$ は0.1 ~ 0.9を表す。 $i$ は0 ~ 1を表す。ただし、 $1-j-i$ は0以上になる。 $k$ は上記 $b$ と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 $LiCoO_2$  (コバルト酸リチウム [LCO])、 $LiNi_2O_2$  (ニッケル酸リチウム)  $LiNi_{0.85}Co_{0.01}Al_{0.05}O_2$  (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$  (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$  (マンガンニッケル酸リチウム)である。

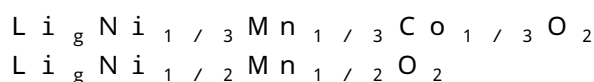
40

## 【0093】

式(MA)で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



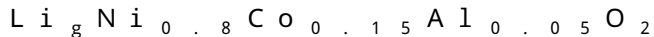
代表的なもの：



50

( i i )  $\text{Li}_g \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Al}_z \text{O}_2$  (  $x > 0.7$  ,  $y > 0.1$  ,  $0.1 > z > 0.05$  ,  $x + y + z = 1$  )

代表的なもの :



【 0 0 9 4 】

〔 式 ( M B ) で表される遷移金属酸化物 ( スピネル型構造 ) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式 ( M B ) で表されるものも好ましい

。

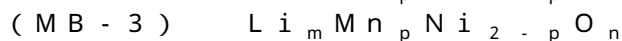
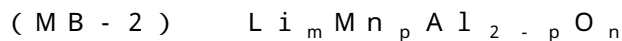


【 0 0 9 5 】

式中、 $\text{M}^2$  は上記 M a と同義である。c は 0 ~ 2 ( 0.2 ~ 2 が好ましい ) を表し、0.6 ~ 1.5 であることが好ましい。d は 3 ~ 5 を表し、4 であることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

式 ( M B ) で表される遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。

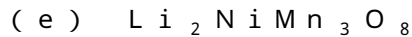
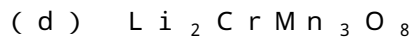
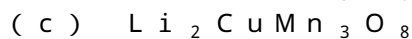
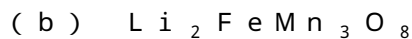
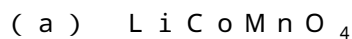


【 0 0 9 7 】

m は c と同義である。n は d と同義である。p は 0 ~ 2 を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$  である。

【 0 0 9 8 】

式 ( M B ) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。

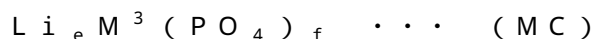


高容量、高出力の観点で上記のうち Ni を含む電極が更に好ましい。

【 0 0 9 9 】

〔 式 ( M C ) で表される遷移金属酸化物 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記式 ( M C ) で表されるものも好ましい。



【 0 1 0 0 】

式中、e は 0 ~ 2 ( 0.2 ~ 2 が好ましい ) を表し、0.5 ~ 1.5 であることが好ましい。f は 1 ~ 5 を表し、0.5 ~ 2 であることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

上記  $\text{M}^3$  は V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu から選択される一種以上の元素を表す。上記  $\text{M}^3$  は、上記の混合元素  $\text{M}^b$  のほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb 等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3 \text{Fe}_2 ( \text{PO}_4 )_3$  等のオリビン型リン酸鉄塩、 $\text{LiFeP}_2 \text{O}_7$  等のピロリン酸鉄類、 $\text{LiCoPO}_4$  等のリン酸コバルト類、 $\text{Li}_3 \text{V}_2 ( \text{PO}_4 )_3$  ( リン酸バナジウムリチウム ) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

なお、Li の組成を表す上記 a , c , g , m , e 値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Li を含有したときの安定な状態の値で評価される。上記式 ( a ) ~ ( e ) では特定値として Li の組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

50

本発明において、用いられる正極活物質の平均粒子径は特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉砕機や分級機を用いればよい。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。正極活物質粒子の平均粒子径の測定方法は、後記実施例の項で示した無機粒子の平均粒径の測定方法に準ずる。

#### 【0103】

正極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、20～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましい。

#### 【0104】

(負極活物質(E-2))

本発明の固体電解質組成物には、負極活物質を含有させてもよい。それにより、負極材料用の組成物とすることができる。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、SnやSi等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、構成成分としてチタン及び/又はリチウム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。

#### 【0105】

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、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂や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。さらに、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系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、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、平板状の黒鉛等を挙げること

#### 【0106】

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材料と黒鉛系炭素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や密度、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。

#### 【0107】

負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さら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トも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で、2 $\theta$ 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。2 $\theta$ 値で $40^\circ$ 以上 $70^\circ$ 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 $\theta$ 値で $20^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下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。

#### 【0108】

上記非晶質酸化物及びカルコゲナイトからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイトがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(V B)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイトが特に好ましい。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、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnSiS}_3$ などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_2\text{SnO}_2$ であってもよい。

#### 【0109】

負極活物質の平均粒子径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子径にするには、よく知られた粉碎機や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や篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。負極活物質粒子の平均粒子径の測定方法は、後記実施例の項で示した無機粒子の平均粒径の測定方法に準ずる。

10

#### 【0110】

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。

#### 【0111】

$\text{Sn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 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・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

20

#### 【0112】

負極活物質はチタン原子を含有することが好ましい。より具体的には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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。特定の負極と更に特定の電解液を組合せることにより、様々な使用条件においても二次電池の安定性が向上する。

#### 【0113】

負極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましい。

30

#### 【0114】

なお、上記の実施形態では、本発明に係る固体電解質組成物に正極活物質ないし負極活物質を含有させる例を示したが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。例えば、上記特定の重合性化合物 (B) を含まないバインダー組成物として正極活物質ないし負極活物質を含むペーストを調製してもよい。このとき、上記の固体電解質を含有させることが好ましい。このような、常用される正極材料ないし負極材料と組み合わせ、上記本発明の好ましい実施形態に係る固体電解質組成物を用い固体電解質層を形成してもよい。また、正極および負極の活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。一般的な導電助剤としては、電子伝導性材料として、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などを含ませることができる。

40

#### 【0115】

<集電体 (金属箔)>

正・負極の集電体としては、化学変化を起こさない電子伝導体が用いられることが好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムや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、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、

50

アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

【0116】

上記集電体の形状としては、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。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

【0117】

<全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、上記固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成した電池用電極シートとする方法が挙げられる。例えば、正極集電体である金属箔上に正極材料となる組成物を塗布後、乾燥し、正極層を形成する。次いでその電池用正極シート上に、固体電解質組成物を塗布後、乾燥し、固体電解質層を形成する。さらに、その上に、負極材料となる組成物を塗布後、乾燥し、負極層を形成する。その上に、負極側の集電体（金属箔）を重ねることで、正極層と負極層の間に、固体電解質層が挟まれた全固体二次電池の構造を得ることができる。なお、上記の各組成物の塗布方法は常法によればよい。このとき、正極活物質層をなす組成物、無機固体電解質層をなす組成物（固体電解質組成物）、及び負極活物質層をなす組成物のそれぞれの塗布の後に、乾燥処理を施しても良いし、重層塗布した後に乾燥処理をしても良い。乾燥温度は特に限定されないが、 $30^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $60^\circ\text{C}$ 以上がより好ましい。上限は、 $300^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $250^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒体を除去し、固体状態とさせることができる。これにより、全固体二次電池において、良好な結着性と非加圧でのイオン伝導性を得ることができる。

【0118】

<全固体二次電池の用途>

本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、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、メモリーカードなどが挙げられる。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。

【0119】

なかでも、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い信頼性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の信頼性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

【0120】

本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

(1) 周期律表第1族または第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んでいる固体電解質組成物（正極または負極の電極用組成物）。

(2) 上記固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

(3) 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかを上記固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

(4) 上記固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。

(5) 上記電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

また、本発明の好ましい実施形態においては、界面活性剤を入れずにバインダー粒子を形成することができ、それに伴う副反応等の阻害因子を低減することができるという利点を有する。また、それに伴い、転層乳化工程を省略できることができ、相対的に製造効率の向上にもつながる。

#### 【0121】

全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のLLTやLLZ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質粒子のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のLLTやLLZが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Liイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Liイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがあるが、上記のイオン輸送材料としての電解質と区別するときにはこれを「電解質塩」または「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては例えばLiTFSI（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）が挙げられる。

本発明において「組成物」というときには、2種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0122】

以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明が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「部」および「%」というときには、特に断らない限り質量基準である。

#### 【0123】

##### <実施例1・比較例1>

##### (樹脂の合成例)

還流冷却管、ガス導入コックを付した2L三口フラスコに、マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を7.2g、アクリル酸メチル（和光純薬工業株式会社製）を12.4g、メタクリル酸メチル（和光純薬工業株式会社製）を6.7g、ヘプタン（和光純薬工業株式会社製）を207g、アゾイソブチロニトリル1.4gを添加し、流速200mL/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93.1g、アクリル酸メチルを222.8g、メタクリル酸メチルを120.0g、ヘプタン300.0g、アゾイソブチロニトリル2.1g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0.5gを添加した。その後100℃で2時間攪拌したあと室温まで冷却し、ろ過することで樹脂B-1の分散液を得た。固形成分濃度は39.2%、粒径は198nmであった。

他の例示バインダーも同様の方法で調製できる（下記表1参照）。

#### 【0124】

##### <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（和光純薬工業株式会社製）の自己縮合体（GPCポリ

10

20

30

40

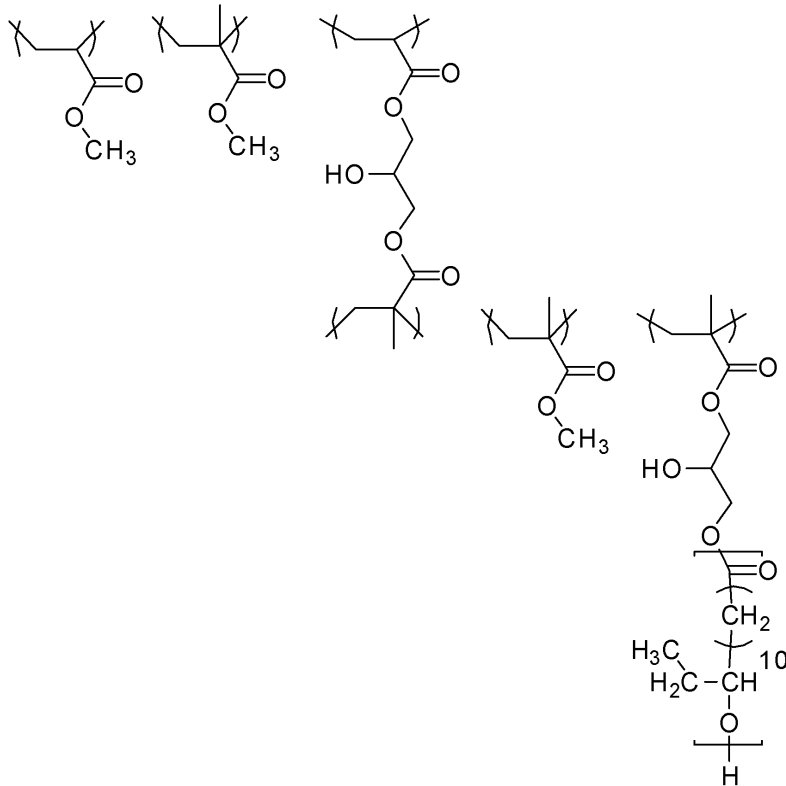
50

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(東京化成工業株式会社製)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(東京化成工業株式会社製)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(和光純薬株式会社製)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11000であった。

下記に合成されたマクロモノマーおよびポリマーの推定構造式を示す。

【0125】

【化7】



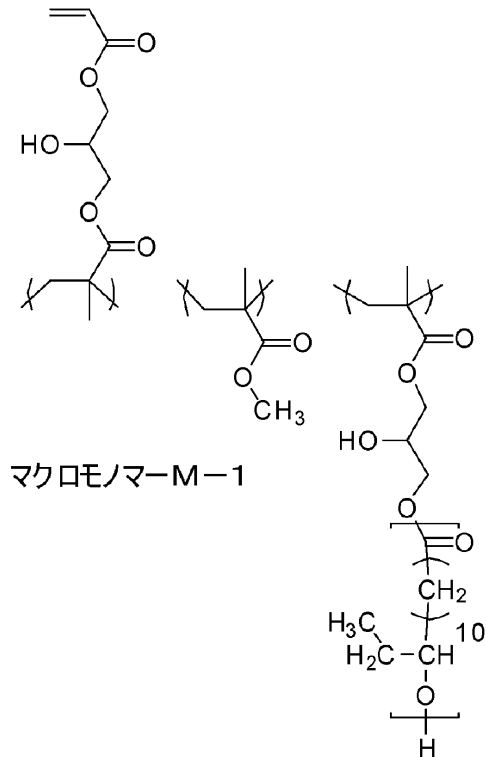
10

20

30

【0126】

## 【化 8】



10

20

## 【 0 1 2 7】

【表 1】

バインダー	MC1		MC2		MC3		MC4		MM	
		部		部		部		部		部
B-1	A-3	65	A-4	35					M-1	11
B-2	A-3	90	A-27	10					M-1	11
B-3	A-3	20	A-14	80					M-1	11
B-4	A-1	2	A-3	20	A-7	76	A-31	2	M-1	11
B-5	A-3	50	A-4	50					M-1	11
B-6	A-39	25	A-41	75					M-1	11
B-7	A-3	65	A-4	35					M-1	11
B-8	A-4	70	A-42	30					M-1	11

30

## 【 0 1 2 8】

&lt; 表の注釈 &gt;

表中数字は質量部（主鎖成分が100部となるように記載した）

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

MC：主鎖を構成するモノマー

MM：側鎖を構成するモノマー（マクロモノマー）

40

## 【 0 1 2 9】

（固体電解質組成物の調製例）

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、無機固体電解質LLT（豊島製作所製）9.5g、バインダーB-1を0.5g（固形成分重量）、分散媒として、ヘプタン15.0gを投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルに容器をセットし、回転数300rpmで2時間混合を続け、固体電解質組成物S-2を得た。調製された固体電解質粒子の平均粒径は、50μmであった。組成物T-2を除く他の例示固体電解質組成物も同様の方法で調製した。

## 【 0 1 3 0】

50

【表 2】

組成物	固体 電解質		バインダー		分散媒
S-1	LLT	90	B-1	10	ヘプタン
S-2	LLT	95	B-1	5	ヘプタン
S-3	LLT	95	B-2	5	ヘプタン
S-4	LLT	95	B-3	5	ヘプタン
S-5	LLT	95	B-4	5	ヘプタン
S-6	LLT	95	B-5	5	ヘプタン
S-7	LLT	95	B-6	5	ヘプタン
S-8	LLT	95	B-2	5	MEK
S-9	LLZ	95	B-1	5	ヘプタン
S-10	LLT	95	B-7	5	ヘプタン
S-11	LLT	95	B-8	5	ヘプタン
T-1	LLT	100	-	-	ヘプタン
T-2	LLT	95	PTFE	5	-
T-3	LLT	95	HSBR	5	ヘプタン
T-4	LLT	95	PEO	5	ヘプタン

10

## 【0131】

20

&lt; 表の注釈 &gt;

表中数字は質量比（％）

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

LLT :  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ LLZ :  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン

MEK : メチルエチルケトン

HSBR : 水素添加スチレン - ブタジエンゴム

PEO : 下記の合成方法で得たポリマー粒子

オートクレーブに、アクリル酸 *n* - ブチル 700 部、スチレン 200 部、メタクリル酸 5 部、ジビニルベンゼン 10 部、乳化剤としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王社製、エマルゲン 108、非イオン性界面活性剤、アルキル基の炭素数 12、HLB 値 12.1）25 部、イオン交換水 1500 部、重合開始剤としてのアゾビスブチロニトリル 15 部を仕込み、十分攪拌した。その後、80℃ に加温して重合を行なった。そして、重合開始後、冷却して重合反応を停止することで、ポリマー粒子のラテックスを得た。平均粒径は 120 nm であった。

30

## 【0132】

（固体電解質組成物 T - 2 の調製例）

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、無機固体電解質 LLT（豊島製作所製）9.5 g、バインダーとして PTFE 粒子を 0.5 g を投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルに容器をセットし、回転数 300 rpm で 2 時間混合を続け、固体電解質組成物 T - 2 を得た。

40

## 【0133】

（固体電解質シートの作製例）

上記で得られた固体電解質組成物を厚み 20 μm のアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーターにより塗布し、80℃ 1 時間とさらに 110℃ 1 時間加熱し、塗布溶媒を乾燥させた。その後、厚み 20 μm の銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、固体電解質シートを得た。電解質層の膜厚は 30 μm であった。他の固体電解質シートも同様の方法で調製した。

## 【0134】

50

(二次電池正極用組成物の調製例)

プラネタリーミキサー(ＴＫハイビスミックス、ＰＲＩＭＩＸ社製)に、表３に記載の正極活物質１００部(平均粒径 １０ μm)、アセチレンブラック５部、上記により得られた固体電解質組成物Ｓ-１ ７５部、ＭＥＫ２７０部を加え、４０ｒｐｍで一時間撹拌をおこなった。

【０１３５】

(二次電池負極用組成物の調製例)

プラネタリーミキサー(ＴＫハイビスミックス、ＰＲＩＭＩＸ社製)に、表３に記載の負極活物質、アセチレンブラック５部、上記で得られた固体電解質組成物Ｓ-１ ７５部、ＭＥＫ２７０部を加え、４０ｒｐｍで一時間撹拌をおこなった。

10

【０１３６】

(二次電池用正極シートの作製例)

上記で得られた二次電池正極用組成物を厚み２０ μmのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリーケーターにより塗布し、８０ １時間とさらに１１０ １時間加熱し、乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用正極シートを得た。

比較例ｃ１２を除く二次電池用負極シートも同様の方法で調製できる。

【０１３７】

(二次電池用電極シートの作製例)

上記で得られた二次電池用正極シート上に、上記で得られた固体電解質組成物を、任意のクリアランスを有するアプリーケーターにより塗布し、８０ １時間とさらに１１０ １時間加熱し、乾燥させた。

20

その後、上記で得られた二次電池負極用組成物(固体電解質シートを作成する場合は塗布しない)をさらに塗布し、８０ １時間とさらに１１０ １時間加熱し、乾燥させた。負極層上に厚み２０ μmの銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。このとき、各組成物は同時に塗布しても良いし、塗布乾燥プレスを同時/逐次でも良い。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

【０１３８】

(比較例ｃ１２の作製例)

30

上記で得られた固体電解質組成物Ｔ-２を任意の密度になるように加圧成型することでシート状の固体電解質シートを得た。作製したシートを直径１４．５mmの円板状に切り出し２０ μmのアルミ箔で挟みコイン電池部材を用いることで電気化学測定用セルを作製した。

【０１３９】

< 結着性の評価 >

固体電解質シートまたは二次電池用正極シートに幅１２mm、長さ６０mmのセロテープ(登録商標)(商品名、ニチバン社製)を貼り、１０mm/minの速度で５０mm引き剥がした際に、剥離した部分の面積の比率で評価した。測定は、１０回行い、最大値および最小値を除いた、８回の平均を採用した。試験用のサンプルは各水準について５つのものを用いてその平均値を採用した。なお電解質シートの結着性評価の値は二次電池用正極シートにおける上記評価結果を用いた。

40

５： ０％

４： ０％超５％未満

３： ５％以上２０％未満

２： ２０％以上５０％未満

１： ５０％以上

【０１４０】

< イオン伝導度の測定 >

上記で得られた固体電解質シートまたは二次電池電極シートを直径１４．５mmの円板

50

状に切り出し、スパーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の2032型コインケースに入れて（固体電解質シートを用いる場合はさらに直径14.5mmの円板状に切り出したアルミ箔を固体電解質層と接触するようにコインケースに入れた）、コイン電池を作製した。コイン電池の外部より、電極間に圧力をかけることができるジグに挟み、各種電気化学的測定に用いた。電極間の圧力は500kgf/cm<sup>2</sup>とした。

上記で得られたコイン電池を用いて、30の恒温槽中、SOLARTRON社製1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZERを用いて電圧振幅5mV、周波数1MHz～1Hzまで交流インピーダンス測定することで試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式(1)により計算して求めた。このとき、電池の加圧には図2に示した試験体を用いた。11が上部支持板、12が下部支持板、13がコイン電池、14がコインケース、15が電極シート（固体電解質シートまたは二次電池電極シート）、Sがネジである。

10

イオン伝導度 (mS/cm) =

$1000 \times \text{試料膜厚 (cm)} / (\text{抵抗 (Ω)} \times \text{試料面積 (cm}^2\text{)}) \cdots \text{式 (1)}$

【0141】

< 粒径の測定 >

( バインダーの平均粒径の測定 )

バインダー粒子の平均粒径の測定は、以下の手順で行った。上記にて調製したバインダーを任意の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる分散媒。バインダーB-1の場合はヘプタン）を用いて1質量%の分散液を調製した。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（HORIBA社製）を用いて、樹脂粒子の体積平均粒径を測定した。

20

【0142】

( 無機粒子の平均粒径の測定 )

無機粒子の平均粒径の測定は、以下の手順で行った。無機粒子を水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて1質量%の分散液を調製した。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（HORIBA社製）を用いて、無機粒子の体積平均粒径を測定した。

【0143】

< Tgの測定方法 >

30

ガラス転移点は、上記の乾燥試料を用いて、示差走査熱量計（SIIテクノロジー社製、DSC7000）を用いて下記の条件で測定した。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用した。

- ・測定室内の雰囲気：窒素（50mL/min）
- ・昇温速度：5 /min
- ・測定開始温度：-100
- ・測定終了温度：200（c12は250）
- ・試料パン：アルミニウム製パン
- ・測定試料の質量：5mg
- ・Tgの算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度をTgとした

40

【0144】

【表 3】

実施例	セル構成			バインダー		結着性	イオン伝導度	
	正極	電解質層	負極	粒径 (nm)	Tg (°C)		(mS/cm)	
							加圧状態	非加圧状態
101	－	S-1	－	198	28	5	0.15	0.13
102	LMO S-1	S-1	黒鉛 S-1	198	28	5	0.11	0.10
103	－	S-2	－	198	28	5	0.16	0.15
104	LMO S-2	S-2	LTO S-2	198	28	5	0.12	0.11
105	LCO S-2	S-2	黒鉛 S-2	198	28	5	0.12	0.11
106	－	S-3	－	181	23	5	0.16	0.15
107	NMC S-3	S-3	黒鉛 S-3	181	23	5	0.12	0.11
108	－	S-4	－	177	−20	5	0.18	0.18
109	NMC S-4	S-4	LTO S-4	177	−20	5	0.13	0.13
110	－	S-5	－	152	−22	5	0.16	0.16
111	LMO S-5	S-5	LTO S-5	152	−22	5	0.12	0.12
112	－	S-6	－	185	38	4	0.15	0.13
113	NMC S-6	S-6	黒鉛 S-6	185	38	4	0.11	0.1
114	－	S-7	－	196	0	5	0.14	0.12
115	NMC S-7	S-7	LTO S-7	196	0	5	0.11	0.10
116	－	S-8	－	181	23	5	0.16	0.15
117	LMO S-8	S-8	LTO S-8	181	23	5	0.12	0.11
118	－	S-9	－	198	28	5	0.16	0.15
119	NMC S-9	S-9	黒鉛 S-9	198	28	5	0.12	0.11
120	－	S-10	－	886	28	4	0.16	0.14
121	NMC S-10	S-10	LTO S-10	886	28	4	0.12	0.10
122	－	S-11	－	183	28	5	0.18	0.16
123	NMC S-11	S-11	LTO S-11	183	−11	5	0.13	0.11
c11	－	T-1	－	－	－	1	0.14	0.02
c12	－	T-2	－	289	207	1	0.13	0.03
c13	－	T-3	－	－	−57	2	0.12	0.04
c14	－	T-4	－	120	−23	3	0.11	0.07

&lt; 表の注釈 &gt;

LMO;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  マンガン酸リチウムLTO;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  チタン酸リチウム (商品名「エナマイトLT-106」、石原産業株式会社製) 100部 (平均粒径  $6\mu\text{m}$ )LCO;  $\text{LiCoO}_2$  コバルト酸リチウムNMC;  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  ニッケル、マンガン、コバルト酸リチウム

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 5 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

上記樹脂組成物 B - 1 に対して、マクロモノマーを M - 2 ~ M - 5 に変えた以外同様にして、上記の各評価を行った。結果は下表 4 のとおり、良好な性能を示した。

## 【 0 1 4 6 】

【表 4】

実施例	モノマー			MM		バインダー		結着性	イオン伝導度	
	#1	#2	#3	SP 値	分子量	粒径 (nm)	Tg (°C)		(mS/ cm)	
									加圧	非加圧
101	A-3	A-4	M-1	9.3	11	198	28	5	0.15	0.13
201	A-3	A-4	M-2	9.2	9	174	26	5	0.15	0.13
202	A-3	A-4	M-3	9.2	13	185	27	5	0.14	0.12
203	A-3	A-4	M-4	7.3	100	195	41	5	0.15	0.11
204	A-3	A-4	M-5	9.1	6	188	-37	5	0.14	0.12

MM：マクロモノマー

分子量：数平均分子量（× 1 0 0 0）

## 【 0 1 4 7 】

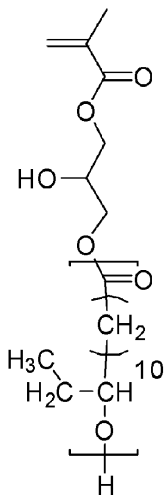
（マクロモノマー M - 2 の合成例）

12 - ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業株式会社製）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（東京化成工業株式会社製）を反応させることでマクロモノマー M - 2 を得た。12 - ヒドロキシステアリン酸とグリシジルメタクリレートの比率は、99：1 とした（モル比）。このマクロモノマー M - 2 の SP 値は 9.2、数平均分子量は 9000 であった。

マクロモノマー M - 2 の推定構造は下記のとおりである。

## 【 0 1 4 8 】

## 【化 9】



マクロモノマー M-2

## 【 0 1 4 9 】

（マクロモノマー M - 3 の合成例）

12 - ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業株式会社製）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 4 - ヒドロキシステアレン（和光純薬工業株式会社）を反応させることでマクロモノマー M - 3 を得た。12 - ヒドロキシステアリン酸と 4 - ヒドロキシステアレンの比率は、99：1 とした（モル比）。このマクロモノマー M - 3 の SP 値は 9.2、数平均分子量 13000 であった。

## 【 0 1 5 0 】

(マクロモノマー M - 4 の合成例)

官能基含有フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体 (Fluon PFA 接着グレード：旭硝子社製) にグリシジルメタクリレート (東京化成工業株式会社製) を反応させることでマクロモノマー M - 4 (GPC ポリスチレンスタンダード数平均分子量：100,000) を得た。フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体 (旭硝子社製) とグリシジルメタクリレートの比率は、99 : 1 とした (モル比)。このマクロモノマー M - 4 の SP 値は、7.3 であった。

【0151】

(マクロモノマー M - 5)

片末端メタクリロイル化ポリ - n - ブチルアクリレートオリゴマー (Mn = 6,000、商品名：AB - 6、東亜合成化学工業 (株) 製) をマクロモノマー M - 5 として用いた。このマクロモノマー M - 5 の SP 値は、9.1 であった。

【0152】

< 実施例 3 ・ 比較例 2 >

上記実施例 101 に対して、バインダーの粒径を変えた以外同様に、上記の各評価を行った。結果は下表 5 のとおりに、良好な性能を示した。このとき、粒径の変更はバインダー合成時の滴下スピードを変えることで行った。

【表 5】

実施例	モノマー			MM		バインダー		結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	
	#1	#2	#3	SP 値	分子量	粒径 (nm)	Tg (°C)		加圧	非加圧
101	A-3	A-4	M-1	9.3	11	198	28	5	0.15	0.13
301	A-3	A-4	M-1	9.3	10	1083	28	4	0.13	0.08

MM：マクロモノマー

分子量：数平均分子量 (× 1000)

【0153】

< 実施例 4 >

試験 101 の条件において、バインダー B - 1 の A - 3 を、A - 19, A - 44、バインダー B - 2 の A - 27 を A - 26, A - 56 (平均粒径はいずれも約 200 nm) にそれぞれ代えた以外同様に上記の試験を行った。その結果、いずれの固体電解質シートまたは二次電池電極シートにおいても良好な非加圧時のイオン伝導度が得られることを確認した。

【符号の説明】

【0154】

1 負極集電体

2 負極活物質層

3 固体電解質層

4 正極活物質層

5 正極集電体

6 作動部位

10 全固体二次電池

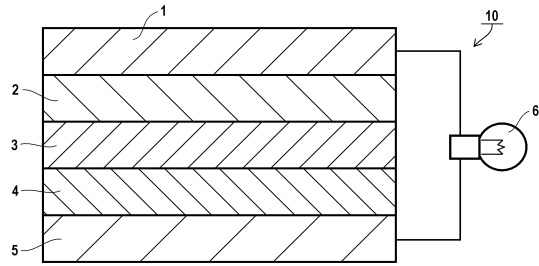
11 上部支持板

12 下部支持板

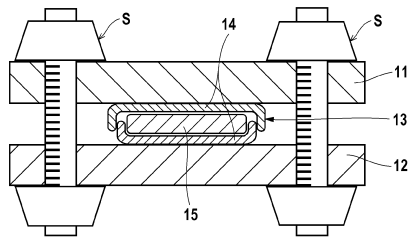
13 コイン電池

S ネジ

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 10/058 (2010.01) H 0 1 M 10/058  
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A

(72)発明者 牧野 雅臣  
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

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開2011-014387(JP,A)  
国際公開第2012/173089(WO,A1)  
国際公開第2005/112180(WO,A1)  
特開2000-281737(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H 0 1 M 10/04 - 10/0587  
H 0 1 M 4/00 - 4/62  
H 0 1 B 1/00 - 1/24