

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6766069号
(P6766069)

(45) 発行日 令和2年10月7日 (2020. 10. 7)

(24) 登録日 令和2年9月18日 (2020. 9. 18)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0585 (2010. 01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139

請求項の数 20 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-555177 (P2017-555177)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成28年12月9日 (2016. 12. 9)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/086822		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02017/099248	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017. 6. 15)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	平成30年5月16日 (2018. 5. 16)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2015-241754 (P2015-241754)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成27年12月11日 (2015. 12. 11)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100118809
			弁理士 篠田 育男
		(72) 発明者	三村 智則
			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】 固体電解質層形成用組成物、バインダー粒子及びこれらの製造方法、並びに、全固体二次電池用電極シート、全固体二次電池用シート及び全固体二

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、平均粒径が 10 nm 以上 50,000 nm 以下であり、周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質がポリマーで内包されたバインダー粒子と、分散媒体とを含む、全固体二次電池の固体電解質層形成用組成物（ただし、イオン伝導性物質として用いた無機固体電解質の粒子と前記ポリマーの粒子との混合物からなる組成物を除く。）。

【請求項 2】

前記イオン伝導性物質が、無機固体電解質又は液体電解質である請求項 1 に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 3】

前記イオン伝導性物質が、無機固体電解質、又は、沸点 100℃以上の液体若しくはイオン液体と Li 塩とを含む液体電解質である請求項 1 又は 2 に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 4】

前記バインダー粒子を形成するポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ウレタン樹脂又はアクリル樹脂である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 5】

10

20

前記分散媒体の ClogP 値が、1 以上である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 6】

前記バインダー粒子を形成するポリマーが、 SP 値 $11 \text{ (cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーに由来する繰り返し単位、又は、 SP 値 $11 \text{ (cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$ 以上の縮合成分に由来する部分構造を有する請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 7】

前記繰り返し単位又は部分構造が、前記ポリマー中に 10 質量%以上有する請求項 6 に記載の固体電解質層形成用組成物。

10

【請求項 8】

前記分散媒体が、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒及び脂肪族化合物溶媒から選ばれる請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 9】

前記無機固体電解質が、下記式 (1) で表される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

$$\text{L}_{a1} \text{M}_{b1} \text{P}_{c1} \text{S}_{d1} \text{A}_{e1} \quad (1)$$

式中、L は Li、Na 及び K から選択される元素を表す。M は B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al 及び Ge から選択される元素を表す。A は I、Br、Cl 又は F を表す。 $a1 \sim e1$ は各元素の組成比を示し、 $a1 : b1 : c1 : d1 : e1$ は $1 \sim 12 : 0 \sim 5 : 1 : 2 \sim 12 : 0 \sim 10$ を満たす。

20

【請求項 10】

前記イオン伝導性物質と前記バインダー粒子を形成するポリマーの質量比率が、イオン伝導性物質：ポリマー = 1 : 1～10 である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 11】

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質を含む請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の固体電解質層形成用組成物に用いるバインダー粒子。

30

【請求項 13】

前記イオン伝導性物質が、無機固体電解質又は液体電解質である請求項 12 に記載のバインダー粒子。

【請求項 14】

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質の存在下で前記バインダー粒子を形成する、請求項 12 又は 13 に記載のバインダー粒子の製造方法。

【請求項 15】

周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質の存在下で、前記バインダー粒子を形成するポリマーを重合する、請求項 14 に記載のバインダー粒子の製造方法。

40

【請求項 16】

前記無機固体電解質と前記バインダー粒子を混合する工程を含む請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の固体電解質層形成用組成物の製造方法。

【請求項 17】

請求項 11 に記載の固体電解質層形成用組成物を金属箔上で製膜する工程を含む、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

【請求項 18】

バインダー粒子を形成するポリマーに周期律表第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質を内包してバインダー粒子を調製した後に、活物

50

質と無機固体電解質と前記バインダー粒子と分散媒体とを混合し、固体電解質層形成用組成物（ただし、イオン伝導性物質として用いた無機固体電解質の粒子と前記ポリマーの粒子との混合物からなる組成物を除く。）を調製する工程を含む、請求項１７に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

【請求項１９】

請求項１０に記載の固体電解質層形成用組成物を基材上に製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法であって、

前記固体電解質層形成用組成物を、無機固体電解質とバインダー粒子と分散媒体とを混合して、調製する工程を含む、全固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項２０】

正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池の製造方法であって、

請求項１７又は１８に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法、又は、請求項１９に記載の全固体二次電池用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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、固体電解質組成物、バインダー粒子、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池、並びに、これらの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充電、放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電、過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、信頼性と安全性のさらなる向上が求められている。

かかる状況下、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は負極、電解質、正極のすべてが固体からなり、有機電解液を用いた電池の課題とされる安全性ないし信頼性を大きく改善することができ、また長寿命化も可能になるとされる。さらに、全固体二次電池は、電極と電解質を直接並べて直列に配した構造とすることができる。そのため、有機電解液を用いた二次電池に比べて高エネルギー密度化が可能となり、電気自動車又は大型蓄電池等への応用が期待されている。

【０００３】

このような全固体二次電池において、負極の活物質層、固体電解質層、及び正極の活物質層のいずれかの層を、無機固体電解質又は活物質と特定の高分子化合物等のバインダー粒子（結着剤）とを含有する材料で形成することが、提案されている。例えば、特許文献１には、活物質層等に特定の粒子状ポリマーからなる結着剤と無機固体電解質とを組み合わせる含有させることが記載されている。また、特許文献２には、電極活物質、電子伝導性を有する導電助剤及び結着剤を含む造粒粒子と、この造粒粒子を分散又は溶解可能な液体とを構成成分として含む電極形成用塗布液が記載されている。さらに、特許文献３には、無機固体電解質と、特定のポリマーで構成された平均粒径が１０ｎｍ以上１，０００ｎｍ以下のバインダー粒子と、分散媒体とを含む固体電解質組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第２０１２／１７３０８９号

【特許文献２】特開２００４－１８６０８９号公報

【特許文献３】特開２０１５－８８４８６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、全固体二次電池の開発が急速に進行しており、全固体二次電池に求められる性能も高くなっている。特に、電極活物質層及び固体電解質層が固体粒子で形成される全固体二次電池においては、イオン伝導度等の電池性能を向上させるため、固体粒子間等の界面抵抗を低減し、それらの結着性を高めることが望まれている。

【0006】

本発明は、全固体二次電池において、固体粒子間等の界面抵抗を低減することができ、しかも良好な結着性をも実現できる固体電解質組成物及びその製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、上記固体電解質組成物に用いるバインダー粒子、並びに、
10
上記固体電解質組成物を用いた、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池を提供することを課題とする。さらに、本発明は、上記バインダー粒子の製造方法、並びに、上記全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池それぞれの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、全固体二次電池において、無機固体電解質又は活物質などの固体粒子を結着させる結着剤として、イオン伝導性物質の存在下で重合したポリマーの粒子を用いると、固体粒子との高い結着性を保持しつつも、固体粒子間等の界面抵抗を低減できること
20
を見出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

【0008】

すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、平均粒径が10nm以上50,000nm以下であり、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質がポリマーで内包されたバインダー粒子と、分散媒体とを含む、全固体二次電池の固体電解質層形成用組成物（ただし、イオン伝導性物質として用いた無機固体電解質の粒子と上記ポリマーの粒子との混合物からなる組成物を除く。）。

<2>イオン伝導性物質が、無機固体電解質又は液体電解質である<1>に記載の固体電解質層形成用組成物。
30

<3>イオン伝導性物質が、無機固体電解質、又は、沸点100℃以上の液体若しくはイオン液体とLi塩とを含む液体電解質である<1>又は<2>に記載の固体電解質層形成用組成物。

<4>バインダー粒子を形成するポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ウレタン樹脂又はアクリル樹脂である<1>～<3>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。

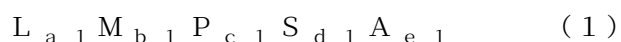
<5>分散媒体のClogP値が、1以上である<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。

<6>バインダー粒子を形成するポリマーが、SP値11（ $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ ）以上のモノマーに由来する繰り返し単位、又は、SP値11（ $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ ）以上の縮合成分に由来する部分構造を有する<1>～<5>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。
40

<7>上記繰り返し単位又は部分構造が、ポリマー中に10質量%以上有する<6>に記載の固体電解質層形成用組成物。

<8>分散媒体が、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒及び脂肪族化合物溶媒から選ばれる<1>～<7>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。

<9>無機固体電解質が、下記式（1）で表される<1>～<8>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。



10

20

30

40

50

式中、LはLi、Na及びKから選択される元素を表す。MはB、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を表す。AはI、Br、Cl又はFを表す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1:b1:c1:d1:e1は1～12:0～5:1:2～12:0～10を満たす。

<10>イオン伝導性物質とバインダー粒子を形成するポリマーの質量比率が、イオン伝導性物質:ポリマー=1:1～10である<1>～<9>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。

<11>周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質を含む<1>～<10>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物。

<12>上記<10>に記載の固体電解質層形成用組成物に用いるバインダー粒子。

<13>イオン伝導性物質が、無機固体電解質又は液体電解質である<12>記載のバインダー粒子。

<14>周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質の存在下でバインダー粒子を形成する、<12>又は<13>に記載のバインダー粒子の製造方法。

<15>周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質の存在下で、バインダー粒子を形成するポリマーを重合する、<14>に記載のバインダー粒子の製造方法。

<16>無機固体電解質とバインダー粒子を混合する工程を含む、<1>～<11>のいずれか1つに記載の固体電解質層形成用組成物の製造方法。

<17>上記<11>に記載の固体電解質層形成用組成物を金属箔上で製膜する工程を含む、全固体二次電池用電極シートの製造方法。

<18>バインダー粒子を形成するポリマーに周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するイオン伝導性物質を内包してバインダー粒子を調製した後に、活物質と無機固体電解質と上記バインダー粒子と分散媒体とを混合し、固体電解質層形成用組成物（ただし、イオン伝導性物質として用いた無機固体電解質の粒子とポリマーの粒子との混合物からなる組成物を除く。）を調製する工程を含む、<17>に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法。

<19>上記<10>に記載の固体電解質層形成用組成物を基材上に製膜する、全固体二次電池用シートの製造方法であって、

上記固体電解質層形成用組成物を、無機固体電解質とバインダー粒子と分散媒体とを混合して、調製する工程を含む、全固体二次電池用シートの製造方法。

<20>正極活物質層と固体電解質層と負極活物質層とをこの順で具備する全固体二次電池の製造方法であって、

上記<17>又は<18>に記載の全固体二次電池用電極シートの製造方法、又は、上記<19>に記載の全固体二次電池用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。

【0009】

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

本明細書において、単に「アクリル」又は「(メタ)アクリル」と記載するときは、メタアクリル及び／又はアクリルを意味する。

【発明の効果】

【0010】

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又は活物質層の材料として用いたときに、その固体粒子間等の界面抵抗を低減することができ、しかも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。また、本発明のバインダー粒子は、無機固体電解質及び分散媒体と組み合わせて用いることにより、これらを含む固体電解質組成物に、上記の優れた効果を付与することができる。さらに、本発明の全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池は、上記の優れた効果を奏する

10

20

30

40

50

固体電解質組成物を利用し、優れた性能を発揮する。

また、本発明の製造方法は、本発明の、固体電解質組成物、バインダー粒子、全固体二次電池用シート、全固体二次電池用電極シート及び全固体二次電池それぞれを好適に製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

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

10

【図2】実施例で作製した全固体二次電池（コイン電池）を模式的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の固体電解質組成物は、特定の無機固体電解質と、イオン伝導性物質を内包した、平均粒径が10～50,000nmのバインダー粒子と、分散媒体とを含む。以下、その好ましい実施形態について説明するが、まず、本発明の固体電解質組成物を用いた全固体二次電池について説明する。

【0013】

〔全固体二次電池〕

20

本発明の全固体二次電池は、正極と、この正極に対向する負極と、正極及び負極の間の固体電解質層とを有する。正極は、正極集電体上に正極活物質層を有する。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有する。

負極活物質層、正極活物質層及び固体電解質層の少なくとも1つの層は、後述する本発明の固体電解質組成物で形成されることが好ましく、中でも、すべての層が本発明の固体電解質組成物で形成されることがより好ましい。

固体電解質組成物で形成された活物質層又は固体電解質層は、好ましくは、含有する成分種及びその含有量比について、固体電解質組成物の固形分におけるものと同じである。

以下に、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されない。

30

【0014】

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に積層してなる構造を有しており、隣接する層同士は直に接触している。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に電子を供給することができる。図示した全固体二次電池の例では、作動部位6に電球をモデル的に採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

40

【0015】

〔正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層〕

全固体二次電池10においては、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層のいずれも本発明の固体電解質組成物で形成されている。

すなわち、固体電解質層3は、無機固体電解質と、イオン伝導性物質を内包する、平均粒径が10nm以上50,000nm以下のバインダー粒子とを含む。固体電解質層は、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含まない。固体電解質層3は、無機固体電解質、隣接する活物質層中に含まれる活物質等の固体粒子の間にバインダー粒子が存在しており、これにより、固体粒子間の界面抵抗が低減され、結着性が高くなっている。

正極活物質層4及び負極活物質層2は、それぞれ、正極活物質又は負極活物質を含み、

50

さらに、無機固体電解質と、イオン伝導性物質を内包する、平均粒径が10 nm以上50,000 nm以下のバインダー粒子とを含む。活物質層が無機固体電解質を含有するとイオン伝導度を向上させることができる。活物質層は、固体粒子間等に、バインダー粒子が存在しており、これにより、これらの界面抵抗が低減され、結着性が高くなっている。

正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2が含有する無機固体電解質及びバインダー粒子は、それぞれ、互いに同種であっても異種であってもよい。

本発明において、正極活物質層及び負極活物質層のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、活物質層又は電極活物質層と称することがある。また、正極活物質及び負極活物質のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、活物質又は電極活物質と称することがある。

【0016】

本発明において、上記バインダー粒子を無機固体電解質又は活物質等の固体粒子と組み合わせ用いる（含有する）と、固体粒子間等の界面抵抗を低減することができ、しかも良好な結着性をも実現できる。

その作用、メカニズムは定かではないが、次のように、考えられる。すなわち、上記の固体粒子と上記バインダー粒子とを共存させると、バインダー粒子と固体粒子との界面接触面積が小さくなり、固体粒子間の界面抵抗の上昇が抑えられる。しかも、バインダー粒子がイオン伝導性物質を内包しているため、バインダー粒子内部にもイオン伝導経路を構築することができ、界面抵抗の上昇を抑えて、低減することもできる。このとき、バインダー粒子はその表面にポリマーが存在するから、固体粒子間等の結着性を保持して、集電体からの固体粒子の剥がれ（剥離）、又は、固体粒子同士の乖離を抑えることができる。これらの作用により、高いイオン伝導度等の優れた電池特性を示すと考えられる。

【0017】

固体粒子等との高い結着性を保持するバインダー粒子を用いる本発明においては、上記の優れた電池特性に加えて、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの放出吸収（全固体二次電池の充放電）に伴って生じる活物質の収縮膨張によっても、活物質と固体電解質との接触状態を保持して、電池寿命を長期化することができる（サイクル特性に優れる）。

本発明においては、バインダー粒子を、固体粒子として、後述する式（1）で表される無機固体電解質と組み合わせ用いると、さらに優れた電池特性を示す。

【0018】

バインダー粒子が固体粒子、活物質又は集電体と結着するメカニズムは、定かではないが、バインダー粒子を形成するポリマーと固体粒子等との相互作用によるものと推定される。このような相互作用として、吸着（化学的吸着及び物理的吸着を含む）、化学反応等が考えられる。

【0019】

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。一般的な電池の寸法を考慮すると、上記各層の厚さは10～1,000 μmが好ましく、20 μm以上500 μm未満がより好ましい。本発明の全固体二次電池においては、正極活物質層4、固体電解質層3及び負極活物質層2の少なくとも1層の厚さが、50 μm以上500 μm未満であることがさらに好ましい。

【0020】

〔集電体（金属箔）〕

正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他に、アルミニウム若しくはステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの（薄膜を形成したもの）が好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッ

10

20

30

40

50

ケル、チタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼がより好ましい。

【0021】

集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 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。

【0022】

本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層又は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。

【0023】

〔筐体〕

上記の各層を配置して全固体二次電池の基本構造を作製することができる。用途によってはこのまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためにはさらに適当な筐体に封入して用いる。筐体は、金属性のものであっても、樹脂（プラスチック）製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金又はステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電氣的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

【0024】

〔固体電解質組成物〕

本発明の固体電解質組成物は、上記の通りであり、以下に具体的に説明する。

（無機固体電解質）

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質を含有する。

無機固体電解質の固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）などに代表される高分子電解質、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）などに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液又はポリマー中でカチオン及びアニオンが解離又は遊離している無機電解質塩（LiPF₆、LiBF₄、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有するものであれば、特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。本発明の全固体二次電池がリチウムイオン電池の場合、無機固体電解質は、リチウムイオンのイオン伝導性を有することが好ましい。

上記無機固体電解質は、全固体二次電池に通常使用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。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。本発明において、活物質と無機固体電解質との間により良好な界面を形成することができる観点から、硫化物系無機固体電解質が好ましく用いられる。

【0025】

（i）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄（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。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、SおよびPを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、目的または場合に応じて、Li、SおよびP以外

の他の元素を含んでもよい。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。

【0026】



【0027】

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

10

【0028】

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。

【0029】

硫化物系無機固体電解質は、非結晶(ガラス)であっても結晶化(ガラスセラミックス化)していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。例えば、Li、PおよびSを含有するLi-P-S系ガラス、またはLi、PおよびSを含有するLi-P-S系ガラスセラミックスを用いることができる。

20

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム(Li₂S)、硫化リン(例えば五硫化二磷(P₂S₅))、単体燐、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチウム(例えばLiI、LiBr、LiCl)及び上記Mであらわされる元素の硫化物(例えばSiS₂、SnS、GeS₂)の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

【0030】

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、Li₂SとP₂S₅との比率は、Li₂S:P₂S₅のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。Li₂SとP₂S₅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1×10⁻⁴ S/cm以上、より好ましくは1×10⁻³ S/cm以上とすることができる。上限は特にないが、1×10⁻¹ S/cm以下であることが実際である。

30

【0031】

具体的な硫化物固体電解質化合物の例として、原料の組み合わせ例として下記に示す。例えば、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などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問われない。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、溶液法および熔融急冷法を挙げられる。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図る

40

50

ことができるからである。

【0032】

(ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

酸化物系無機固体電解質は、イオン伝導度として、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが实际的である。

【0033】

具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a} \text{La}_{y_a} \text{TiO}_3$ (x_a は $0.3 \leq x_a \leq 0.7$ を満たし、 y_a は $0.3 \leq y_a \leq 0.7$ を満たす。)(LLT); $\text{Li}_{x_b} \text{La}_{y_b} \text{Zr}_{z_b} \text{M}^{b_b} \text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} はAl、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。); $\text{Li}_{x_c} \text{B}_{y_c} \text{M}^{c_c} \text{O}_{n_c}$ (M^{c_c} はC、S、Al、Si、Ga、Ge、In及びSnから選ばれる1種以上の元素である。 x_c は $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。); $\text{Li}_{x_d} (\text{Al}, \text{Ga})_{y_d} (\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d} \text{Si}_{a_d} \text{P}_{m_d} \text{O}_{n_d}$ (x_d は $1 \leq x_d \leq 3$ を満たし、 y_d は $0 \leq y_d \leq 1$ を満たし、 z_d は $0 \leq z_d \leq 2$ を満たし、 a_d は $0 \leq a_d \leq 1$ を満たし、 m_d は $1 \leq m_d \leq 7$ を満たし、 n_d は $3 \leq n_d \leq 13$ を満たす。); $\text{Li}_{(3-2x_e)} \text{M}^{e_e} \text{O}_{x_e} \text{D}^{e_e}$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。); $\text{Li}_{x_f} \text{Si}_{y_f} \text{O}_{z_f}$ (x_f は $1 \leq x_f \leq 5$ を満たし、 y_f は $0 < y_f \leq 3$ を満たし、 z_f は $1 \leq z_f \leq 10$ を満たす。); $\text{Li}_{x_g} \text{S}_{y_g} \text{O}_{z_g}$ (x_g は $1 \leq x_g \leq 3$ を満たし、 y_g は $0 < y_g \leq 2$ を満たし、 z_g は $1 \leq z_g \leq 10$ を満たす。); $\text{Li}_3 \text{BO}_3$; $\text{Li}_3 \text{BO}_3 - \text{Li}_2 \text{SO}_4$; $\text{Li}_2 \text{O} - \text{B}_2 \text{O}_3 - \text{P}_2 \text{O}_5$; $\text{Li}_2 \text{O} - \text{SiO}_2$; $\text{Li}_6 \text{BaLa}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$; $\text{Li}_3 \text{PO}_{(4-3/2w)} \text{N}_w$ (w は $w < 1$); 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 (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2 \text{P}_3 \text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x_h+y_h} (\text{Al}, \text{Ga})_{x_h} (\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x_h} \text{Si}_{y_h} \text{P}_{3-y_h} \text{O}_{12}$ (x_h は $0 \leq x_h \leq 1$ を満たし、 y_h は $0 \leq y_h \leq 1$ を満たす。); ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7 \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ (LLZ) 等が挙げられる。

またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム($\text{Li}_3 \text{PO}_4$); リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON; LiPOD^1 (D^1 は、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt及びAuから選ばれる1種以上の元素である。)等が挙げられる。

さらに、 $\text{LiA}^1 \text{ON}$ (A^1 は、Si、B、Ge、Al、C及びGaから選ばれる1種以上の元素である。)等も好ましく用いることができる。

その中でも、LLT、 $\text{Li}_{x_b} \text{La}_{y_b} \text{Zr}_{z_b} \text{M}^{b_b} \text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} 、 x_b 、 y_b 、 z_b 、 m_b 及び n_b は上記の通りである。)、LLZ、 $\text{Li}_3 \text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3 \text{BO}_3 - \text{Li}_2 \text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_{x_d} (\text{Al}, \text{Ga})_{y_d} (\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d} \text{Si}_{a_d} \text{P}_{m_d} \text{O}_{n_d}$ (x_d 、 y_d 、 z_d 、 a_d 、 m_d 及び n_d は上記の通りである。)が好ましく、LLZ、LLT、LAGP ($\text{Li}_{1.5} \text{Al}_{0.5} \text{Ge}_{1.5} (\text{PO}_4)_3$) 又はLATP ($[\text{Li}_{1.4} \text{Ti}_2 \text{Si}_{0.4} \text{P}_{2.6} \text{O}_{12}] - \text{AlPO}_4$) がより好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

無機固体電解質は粒子であることが好ましい。粒子状の無機固体電解質の体積平均粒子径は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、無機固体電解質の体積平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。無機固体電解質粒子を、水（水に不安定な物質の場合はヘプタン）を用いて 20 mL サンプル瓶中で $1\text{ 質量}\%$ の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、 1 kHz の超音波を 10 分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを 50 回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製しその平均値を採用する。

10

【0035】

無機固体電解質の固体電解質組成物中における含有量は、電池性能と界面抵抗の低減と維持効果の両立を考慮したとき、固形分 $100\text{ 質量}\%$ において、 $5\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $90\text{ 質量}\%$ 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、 $99.9\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $99.5\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $99\text{ 質量}\%$ 以下であることが特に好ましい。

ただし、正極活物質又は負極活物質を含有する場合、固体電解質組成物中の無機固体電解質の含有量は、正極活物質又は負極活物質と無機固体電解質との合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

20

なお、本明細書において固形分とは、窒素雰囲気下 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ で6時間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いう。典型的には、後述の分散媒体以外の成分を指す。

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て用いてもよい。

【0036】

（バインダー粒子）

本発明の固体電解質組成物は、平均粒径が 10 nm 以上 $50,000\text{ nm}$ 以下であり、イオン伝導性物質を内包するバインダー粒子を、含有する。

30

【0037】

このバインダー粒子は、イオン伝導性物質とポリマーとで形成され、イオン伝導性物質が粒子内に（上記ポリマーで）内包されている。

本発明において、「イオン伝導性物質が内包される」とは、バインダー粒子において、ポリマーによりイオン伝導性物質が完全又は部分的に被覆されている状態をいう。したがって、本発明においては、イオン伝導性物質の表面は、その一部が露出していてもよく、例えば、イオン伝導性物質に対して質量割合で 5% 以上のポリマーで被覆されている状態をいう。本発明において、イオン伝導性物質を内包するポリマーの、イオン伝導性物質に対する質量割合を「被覆率又は内包率」という。このようにイオン伝導性物質をポリマーの内包させたバインダー粒子は、固体電解質組成物に含有されることで、無機固体電解質又は活物質等の固体粒子を強固に結着性させ、しかも、固体粒子間等の界面抵抗を低減させる。

40

この観点から、イオン伝導性物質は、質量割合で、 10% 以上のポリマーで被覆されている状態が好ましく、 30% 以上のポリマーで被覆されている状態がより好ましく、 60% 以上のポリマーで被覆されている状態が特に好ましい。一方、イオン伝導性物質の被覆率の上限は、特に限定されない。質量割合で、 100% 以下のポリマーで被覆されている状態が好ましい。

【0038】

イオン伝導性物質の被覆率は、次のようにして、算出できる。

バインダー粒子と分散媒体の混合物においては、イオン伝導性物質を内包するバインダ

50

一粒子と分散媒体の混合物とを30℃、3500rpm、30分遠心分離して、上澄み内のイオン伝導性物質の質量 I_s を定量する。得られた定量値を用いて、以下の計算式から、被覆率を計算する。

$$\text{式：} (I_p - I_s) / I_p \times 100 (\%)$$

式中、 I_p は、イオン伝導性物質を内包するバインダー粒子と分散媒体の混合物内のイオン伝導性物の質量（質量）

I_s は、上澄み内のイオン伝導性物の質量（質量）

【0039】

本発明の固体電解質組成物及び全固体二次電池それぞれにおいても、イオン伝導性物質とバインダー粒子を抽出した後に上記方法と同様にして被服率を計算する。

【0040】

イオン伝導性物質は、ポリマーに被覆（内包）されていればよく、ポリマーとイオン伝導性物質との複合体ということもできる。また、バインダー（粒子）は、ポリマーがイオン伝導性物質の表面に付着若しくは密着し、又は、ポリマーによりイオン伝導性物質を被覆若しくは埋蔵しているということもできる。このとき、イオン伝導性物質は分散媒体との親疎水性の差によりポリマー内部に取り込まれる、又は、ポリマーがイオン伝導性物質に吸着（化学的吸着及び物理的吸着を含む）又は化学結合すること等により、イオン伝導性物質を内包すると、考えられる。

【0041】

バインダー粒子の平均粒径は、50、000nm以下であり、1000nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることがさらに好ましく、250nm以下であることが特に好ましい。下限値は10nm以上であり、30nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがさらに好ましく、100nm以上であることが特に好ましい。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、固体粒子等との抵抗被膜の面積が小さくなり、低抵抗化することができる。すなわち、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。

本発明において、バインダー粒子の平均粒径は、イオン伝導性物質を内包した状態での平均粒径をいう。

【0042】

バインダー粒子の平均粒径は、特に断らない限り、以下に記載の測定条件及び定義によるものとする。

バインダー粒子を適宜の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる有機溶媒、例えば、ヘプタン）を用いて20mLサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調製する。希釈後の分散試料は、1kHzの超音波を10分間照射し、その直後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、温度25℃で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを50回行い、得られた体積平均粒子径を平均粒径とする。その他の詳細な条件等は必要によりJIS Z 8828：2013「粒子径解析—動的光散乱法」の記載を参照する。1水準につき5つの試料を作製して測定し、その平均値を採用する。

なお、全固体二次電池を用いる場合は、例えば、全固体二次電池を分解して活物質層又は固体電解質層を剥がした後、その材料について上記バインダー粒子の平均粒径の測定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粒子以外の粒子の平均粒径の測定値を排除することにより行うことができる。

【0043】

—イオン伝導性物質—

バインダー粒子に内包されるイオン伝導性物質は、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの伝導性を有する物質であれば特に限定されない。このイオン伝導性は、本発明の固体電解質組成物に含有する上記無機固体電解質が示すイオン伝導性と、同種の金属イオンの伝導性であることが好ましい。バインダー粒子に内包されるイオン伝導性物質のイオン伝導性は、特に限定されないが、例えば、室温（25℃）で $1 \times 10^{-7} \text{ S}$

10

20

30

40

50

／cm以上のイオン伝導性を示す物質が好ましく用いられる。イオン伝導性物質のイオン伝導性は、次のようにして、測定できる。すなわち、イオン伝導性物質が液体の場合は、厚さ250μmのテフロン（登録商標）製スペーサー（6mmφの穴空き）を準備し、穴の中をイオン伝導性物質で満たし、2枚のステンレス板で挟んだセルを用い、30℃で交流インピーダンス法により求めることができる。イオン伝導性物質が固体の場合は、後述の固体電解質組成物のイオン伝導度測定と同様の方法で測定できる。

【0044】

イオン伝導性物質は、好ましくは上記のイオン伝導性を示す物質であれば、特に限定されず、例えば、無機固体電解質、高分子固体電解質、ゲル電解質、又は、液体電解質等が挙げられる。中でも、無機固体電解質又は液体電解質が好ましく、硫化物系無機固体電解質又は液体電解質がより好ましい。

10

本発明において、イオン伝導性物質は、1種、又は2種以上を用いることができる。

【0045】

(i) 無機固体電解質

無機固体電解質としては、特に限定されず、例えば、本発明の固体電解質組成物に含有される上記無機固体電解質が挙げられ、上記の、硫化物系無機固体電解質又は酸化物系無機固体電解質等が好ましく、硫化物系無機固体電解質が特に好ましい。バインダー粒子に用いる無機固体電解質は、本発明の固体電解質組成物に含有される無機固体電解質と同種でも異種でもよい。

【0046】

20

(ii) 固体高分子電解質

固体高分子電解質（SPE）としては、特に限定されず、例えば、支持電解質の少なくとも1種を含有（溶解）する、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）又はポリカーボネート（PC）が挙げられる。

【0047】

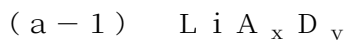
支持電解質としては、特に限定されないが、例えば、無機リチウム塩、含フッ素有機リチウム塩又はオキサレートポレート塩等が挙げられ、リチウム塩（無機リチウム塩、含フッ素有機リチウム塩）が好ましく、無機リチウム塩がより好ましい。これらとしては、二次電池に通常用いられるものを特に限定されることなく用いることができる。例えば、特開2015-046376号公報の段落[0093]～[0096]に記載されたものを用

30

【0048】

支持電解質としては、例えば下記式で表される電解質（Li塩）が挙げられる。

【0049】



式(a-1)中、Aは、P、B、As、Sb、Cl、BrもしくはIであるか、または、P、B、As、Sb、Cl、BrおよびIから選ばれる2種以上の元素の組み合わせを示す。Dは、FまたはOを示す。xは1～6であり、1～3がより好ましい。yは1～12であり、4～6がより好ましい。

上記式(a-1)式で表される電解質の好ましい具体例として、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆およびLiSbF₆から選ばれる無機フッ化物塩、ならびに、LiClO₄、LiBrO₄およびLiIO₄から選ばれる過ハロゲン酸塩を挙げることができる。

40

【0050】



式(a-2)中、R^fはフッ素原子またはパーフルオロアルキル基を示す。このパーフルオロアルキル基の炭素数は1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

上記式(a-2)式で表される電解質の好ましい具体例として、例えば、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(FSO₂)₂およびLiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)から選ばれるパーフルオロアルカンシルホニルイミド

50

塩を挙げることができる。

【0051】

支持電解質としては、なかでも、溶媒溶解後のイオン伝導性の観点から、周期律表第1族もしくは第2族に属する金属の塩が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ から選ばれる金属塩がより好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ から選ばれる金属塩がさらに好ましく、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ から選ばれる金属塩が特に好ましい。

本発明においては、周期律表第1族もしくは第2族に属する金属の塩として、1種または2種以上の金属塩を用いることができる。イオン液体のアニオンと支持電解質のアニオンと同一であっても異なってもよい。

10

【0052】

(iii) ゲル電解質

ゲル電解質としては、特に限定されず、例えば、PEO、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリアクリロニトリル(PAN)等を下記の液体電解質で膨潤させたものが挙げられる。

【0053】

(iv) 液体電解質

液体電解質としては、特に限定されず、例えば、Li塩等の上記支持電解質を含む電解液、上記支持電解質とイオン液体とを含む電解液等が挙げられる。このような電解液としては、特に限定されないが、例えば、少なくとも1種の上記支持電解質と以下の液体とを含む溶液が挙げられる。

20

本発明において、液体電解質は、支持電解質とともに液体(溶媒)又はイオン液体がポリマーに内包される。これにより、内包された電解液がイオン伝導性物質として機能する。

【0054】

上記の、支持電解質を含む電解液は、支持電解質を含む液であれば特に限定されないが、支持電解質と液体(溶媒)とを含む電解液が好ましい。

液体としては、特に限定されないが、非水溶媒であることが好ましく、さらには非プロトン性有機溶媒であることが好ましく、中でも、炭素数2~10の非プロトン性有機溶媒であることが好ましい。上記非水溶剤は、エーテル基、カルボニル基、エステル基又はカーボネート基を有する化合物であることが好ましい。上記化合物は置換基Zを有していてもよく、その例として後記置換基Zが挙げられる。

30

【0055】

非水溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、リン酸トリメチル、ジメチルスルホキシド又はジメチルスルホキシドリン酸等が挙げられる。これらは、一種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

40

中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びγ-ブチロラクトンからなる群のう

50

ちの少なくとも1種が好ましい。特に、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）とジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート又はジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせが好ましい。非水溶媒としてこのような組み合わせにすると、電解質塩の解離性及びイオンの移動度が向上する。

また、特開2015-089468号公報の段落[0029]～[0043]に記載されているシロキサンオリゴマーも非水溶媒として好ましい。

本発明に用いられる非水溶剤は、上記に例示した溶媒に限定されない。

この電解液において、支持電解質と液体との組み合わせは、特に限定されず、目的に応じて、適宜に設定できる。

【0056】

上記の、支持電解質とイオン液体とを含む電解液としては、特に限定されないが、例えば、少なくとも1種の上記支持電解質をイオン液体に溶解させた溶液が挙げられる。イオン液体としては、特に限定されないが、例えば、下記のカチオンと、アニオンとの組み合わせよりなる化合物から選択される化学物質が利用できる。

【0057】

(iv-i) カチオン

カチオンとしては、以下の置換基を有するイミダゾリウムカチオン、以下の置換基を有するピリジニウムカチオン、以下の置換基を有するピペリジニウムカチオン、以下の置換基を有するピロリジニウムカチオン、以下の置換基を有するモルホリニウムカチオン、以下の置換基を有するホスホニウムカチオン、又は、以下の置換基を有する第4級アンモニウムカチオン等が挙げられる。

カチオンとしては、これらのカチオンを1種以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、イミダゾリウムカチオン、四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン又はピロリジニウムカチオンであり、より好ましくはイミダゾリウムカチオン、四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、又はピロリジニウムカチオンであり、さらに好ましくは四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン又はピロリジニウムカチオンである。

置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～8であり、さらに好ましくは炭素数1～4）、ヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～3）、アルキルオキシアルキル基（好ましくは炭素数1～8であり、さらに好ましくは炭素数1～4）、エーテル基、アリル基、アミノアルキル基（好ましくは炭素数1～8でさらに好ましくは炭素数1～4）、アリール基（好ましくは炭素数1～12であり、さらに好ましくは炭素数1～8）が挙げられる。上記置換基はカチオン部位を含有する形で環状構造を形成していてもよい。置換基はさらに後記置換基Zを有していてもよい。

【0058】

(iv-ii) アニオン

アニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、四フッ化ホウ素イオン、硝酸イオン、ジシアナミドイオン、酢酸イオン、四塩化鉄イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン、ビス（パーフルオロブチルメタンスルホニル）イミドイオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、又は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

アニオンとしては、これらのアニオンを1種以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、塩化物イオン、臭化物イオン、四フッ化ホウ素イオン、硝酸イオン、ジシアナミドイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン又はヘキサフルオロリン酸イオンであり、より好ましくは、四フッ化ホウ素イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン又はヘキサフルオロリン酸イオン、ジシアナミドイオンであり、さらに好ましくはビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン又はビス（フルオロスルホニル）イミドイオン、ジシアナミドイオンである。

【0059】

上記のイオン液体としては、例えば、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボラート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホン酸、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアナミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリメチルブチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボラード、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド、(2-アクリロイルエチル)トリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、又は、塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム等が挙げられる。

10

この電解液において、支持電解質とイオン液体との組み合わせは、特に限定されず、目的に応じて、適宜に設定できる。

【0060】

20

イオン伝導性物質として、電解液を用いる場合、その電解液中の溶媒の沸点は100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。一方、沸点の上限は、500℃以下が実際である。なお、液体としてイオン液体を用いる場合はこの限りではない。

【0061】

—ポリマー—

バインダー粒子を形成するポリマーは、イオン伝導性物質を内包可能なものであれば、その構造は特に限定されない。

【0062】

バインダー粒子を形成するポリマーとしては、例えば、含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂（以下、ポリウレタンともいう）、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル等が挙げられる。中でも、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ウレタン樹脂、アクリル樹脂（アクリル酸エステル樹脂）が好ましく、ポリウレア、ウレタン樹脂又はアクリル樹脂が特に好ましい。上記ポリマーは、1種、又は2種以上を、用いることができる。

30

【0063】

(i) アクリル樹脂

アクリル樹脂は、その主鎖を形成する繰り返し単位として、アクリル系モノマーに由来する繰り返し単位を有するポリマーである。アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド及び(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。

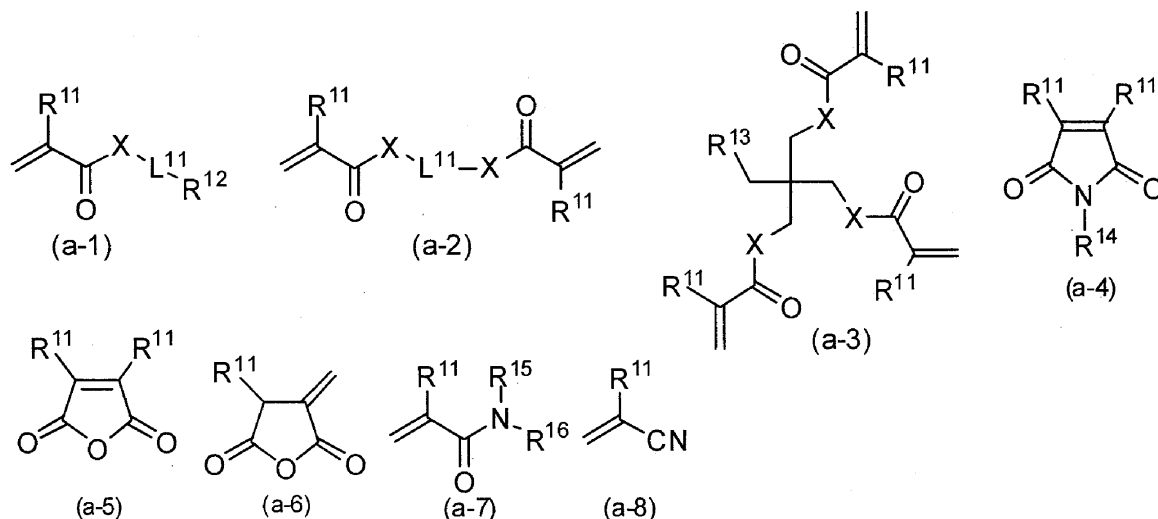
40

これらのモノマーが有するビニル基等の重合性基の数は、特に限定されないが、1～8個であることが好ましく、1～4個であることがより好ましい。

アクリル系モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーとしては、具体的には、下記式(a-1)～(a-8)で表されるモノマーの少なくとも1種に由来する繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。ポリマーに含まれる繰り返し単位となる、式(a-1)～(a-8)で表されるモノマーは1種でも2種以上でもよい。

【0064】

【化 1】



10

【0065】

式中、 R^{11} 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、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表す。

R^{11} として採りうるアルキル基としては、特に限定されないが、炭素数 1～24 のアルキル基が好ましく、1～12 のアルキル基がより好ましく、1～6 のアルキル基が特に好ましい。

20

R^{11} として採りうるアルケニル基としては、特に限定されないが、炭素数 2～24 のアルケニル基が好ましく、2～12 のアルケニル基がより好ましく、2～6 のアルケニル基が特に好ましい。

R^{11} として採りうるアルキニル基としては、特に限定されないが、炭素数 2～24 のアルキニル基が好ましく、2～12 のアルキニル基がより好ましく、2～6 のアルキニル基が特に好ましい。

R^{11} として採りうるアリール基としては、特に限定されないが、炭素数 6～22 のアリール基が好ましく、6～14 のアリール基がより好ましい。

30

R^{11} として採りうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子が好ましい。

R^{11} は、中でも、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチルがより好ましい。

R^{11} が置換基を採りうる基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基）であるとき、 R^{11} はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基 Z が挙げられ、中でも、ハロゲン原子（フッ素原子等）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基が好ましい。

【0066】

R^{12} は、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、特に限定されないが、後述する置換基 Z が挙げられる。中でも、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）、アルコキシ基（炭素数 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）、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）、アラルキルオキシ基（炭素数 7～23 が好ましく、7～15 がより好ましく、7～11 が特に好ましい）、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオール基（スルファニル基）、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）、（メタ）アク

40

50

リロイル基、アミノ基又はアンモニウム基が好ましい。

【0067】

R^{12} として採りうる上記アミノ基は、無置換アミノ基(NH_2)、モノ若しくはジ置換アミノ基(NR^N_2)を含む。 R^N は水素原子又は置換基を表す。置換基としては後述する置換基Zが挙げられ、中でも、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、1~4がより好ましく、1~2が特に好ましい。アミノ基を含む環状構造となっている構造も好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましい)が好ましく、炭素数1~2のアルキル基が特に好ましい。2つの R^N のうち少なくとも1つは置換基である。

R^{12} として採りうるアンモニウム基(塩)は、置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基Zが挙げられ、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、1~4がより好ましく、1~2が特に好ましい。アミノ基を含む環状構造となっている構造も好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましい)が好ましく、炭素数1~2のアルキル基が特に好ましい。アンモニウム基の対イオンは、特に限定されず、例えば、ハロゲン化物イオン(中でも Cl^- 、 Br^- 、 I^- が好ましく、 Cl^- が特に好ましい)、無機フッ化物イオン(例えば PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が挙げられる。 PF_6^- 、 BF_4^- が特に好ましい)、過ハロゲン酸イオン(例えば ClO_4^- 、 BrO_4^- 、 IO_4^- が挙げられる。 ClO_4^- が特に好ましい)、ビススルホニルイミドイオン(例えば $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $N(FSO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)^-$ が挙げられる。 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 又は $N(FSO_2)_2^-$ が特に好ましい)が挙げられる。中でも、ハロゲン化物イオン、ビススルホニルイミドイオンが好ましい。

【0068】

R^{12} は、中でも、水素原子、アルキル基、シアノ基、フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基、アミノ基、アンモニウム基が好ましく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、アンモニウム基がより好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基が特に好ましい。

R^{12} が置換基を採りうる基であるとき、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基Zが挙げられ、中でも、ハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子)、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0069】

R^{13} は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基含有基又はカルボキシ基含有基を表す。好ましくは、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1~6(好ましくは1~3)のカルボキシ基含有基である。なお、 R^{13} は下記連結基 L^{11} (例えば酸素原子)になって、この部分で二量体を構成していてもよい。

ヒドロキシ基含有基としては、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する基であれば特に限定されないが、例えば、ヒドロキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基等が挙げられる。カルボキシ基含有基としては、少なくとも1つのカルボキシ基を有する基であれば特に限定されないが、例えば、カルボキシ基、カルボキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。

本発明において、「XXX基含有基」は、XXX基のみからなる基と、XXX基と連結基とからなる基とを含む。ここで、連結基としては、特に限定されないが、後述する連結基 L^{11} (単結合を除く)が挙げられる。

【0070】

R^{14} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{14} として採りうる置換基としては、後述する置換基Zが挙げられる。 R^{14} は、中でも、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)が好ましい。中でも、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニルが特に好ましい。

【0071】

R^{15} 、 R^{16} は、置換基を表す。 R^{15} 、 R^{16} として採りうる置換基としては、後述する置換基Zが挙げられる。 R^{15} 、 R^{16} は、中でも、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)が好ましい。中でも、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニルが特に好ましい。

10

R^{15} 及び R^{16} は、互いに結合して、N原子を含む環を形成してもよい。このとき、 R^{15} と R^{16} とは、酸素原子、硫黄原子等を介して結合していてもよい。

【0072】

L^{11} は、単結合又は連結基を表す。連結基としては、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)、又はこれらの組み合わせ〕、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—)、アンモニウム連結基(—NR^N₂⁺—)、ポリスルフィド基(Sの数が1～8個)、イミン連結基($R^N-N=C<$ 、 $-N=C(R^N)-$)、スルホニル基(—SO₂—)、スルフィニル基(—SO—)、リン酸連結基(—O—P(OH)(O)—O—)、ホスホン酸連結基(—P(OH)(O)—O—)、又はこれらの組み合わせ〕、又は、これらを組み合わせた連結基が好ましい。 L^{11} における R^N は、 R^{12} として採りうる上記アミノ基の R^N と同義である。

20

なお、置換基又は連結基が縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、二重結合又は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は、5員環又は6員環が好ましい。5員環としては含窒素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、又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、又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も無置換でもよい。

30

【0073】

L^{11} が組み合わせからなる連結基である場合、組み合わせる数は、特に限定されず、例えば、2～30が好ましく、2～16がより好ましく、2～8がさらに好ましく、2又は3が特に好ましい。組み合わせからなる連結基としては、例えば、炭素数1～6(好ましくは1～3)のアルキレン基、炭素数6～24(好ましくは6～10)のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基(NR^N)、カルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、(ポリ)エステル基、(ポリ)アミド基又はそれらの組み合わせに係る基が挙げられる。中でも、炭素数1～3のアルキレン基、酸素原子、カルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、(ポリ)エステル基又はそれらの組み合わせに係る基がより好ましい。他にも後述する例示モノマーが有する連結基が挙げられる。

40

【0074】

L^{11} は、中でも、単結合、アルキレン基(好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは1～3)、カルボニル基、エーテル基、イミノ基、スルホニル基、リン酸連結基、又はこれらを組み合わせた連結基がより好ましい。単結合、炭素数1～3のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、イミノ基又はこれらを組み合わせた連結基が特に好ましい。

50

L¹¹が置換基を採りうる基であるとき、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基Zが挙げられ、中でも、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子）、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0075】

Xは、-O-又は>NHを表す。

【0076】

アクリル系モノマーを有するポリマーとしては、ビニル系モノマーを有していてもよい。ビニル系モノマーは、炭素不飽和結合を有するモノマー（上記アクリル系モノマーを除く）であれば特に限定されない。例えば、スチレンモノマー、ビニルエーテルモノマー、環状オレフィンモノマー（ノルボルネン等）、ジエンモノマー等が挙げられる。上記モノマーはさらに置換基を有してもよい。置換基としては置換基Zが挙げられ、中でも、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子）、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましい。

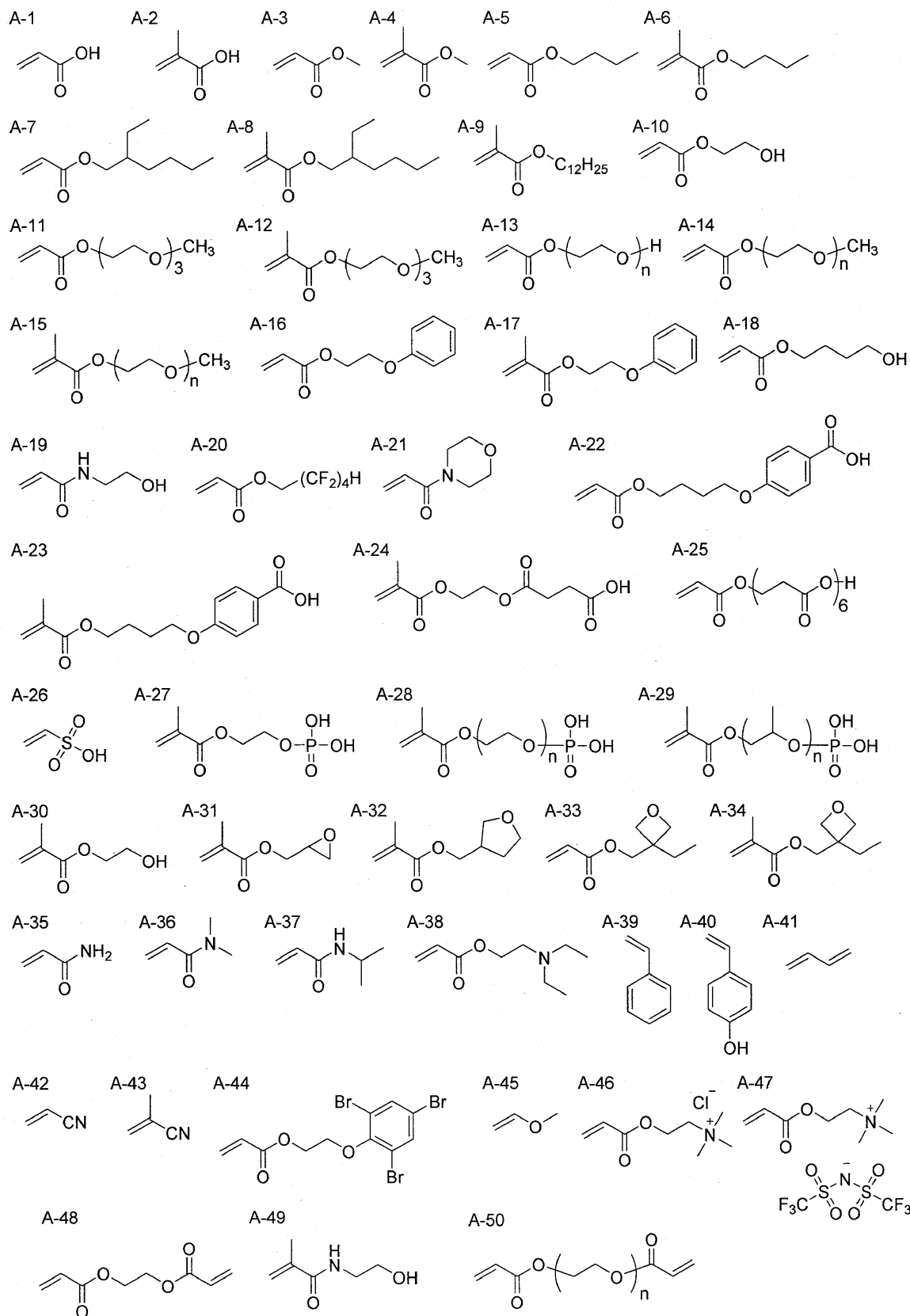
10

【0077】

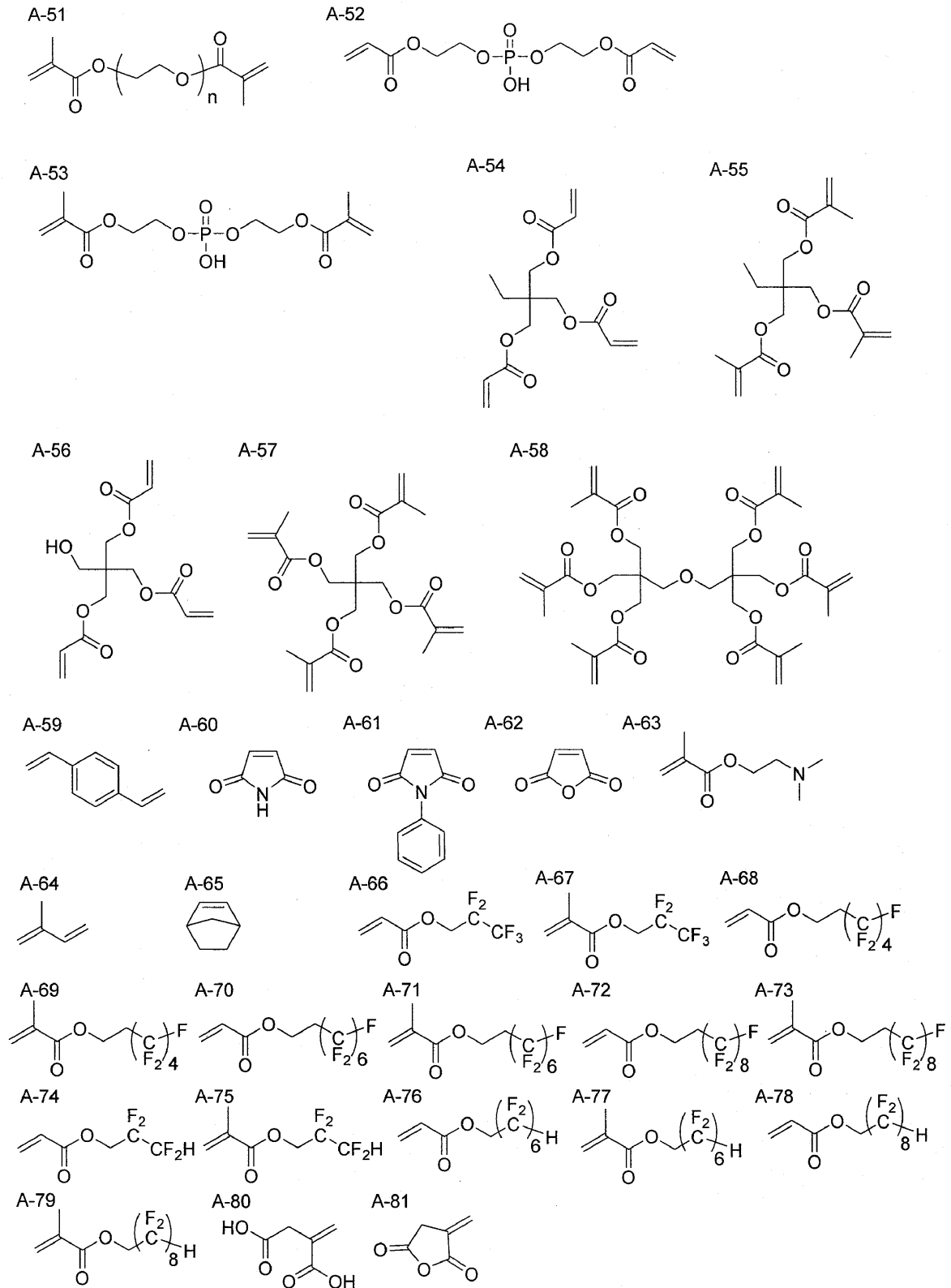
以下に、アクリル系モノマー及びビニル系モノマーの例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記式中、nは、上記とは異なり、1～1,000,000を表し、1～10,000が好ましく、1～500がより好ましい。

【0078】

【化 2】



【化 3】



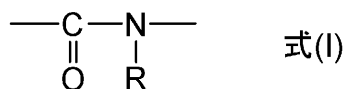
【0080】

(i) 式 (I) で表される部分構造を有するポリマー

バインダー粒子を形成するポリマーとしては、下記式 (I) で表される部分構造を有するポリマー (縮合体) も好ましい。

【0081】

【化 4】



【0082】

式（I）中、Rは、水素原子又は1価の有機基を表す。

式（I）で表される部分構造を有するポリマーとしては、例えば、アミド結合を有するポリマー、ウレア結合を有するポリマー、イミド結合を有するポリマー、ウレタン結合を有するポリマー等が挙げられる。

10

【0083】

Rにおける有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。中でも、Rは水素原子が好ましい。

【0084】

・アミド結合を有するポリマー

アミド結合を有するポリマーとして、ポリアミドなどが挙げられる。

ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物とを縮合重合するか、ラクタムを開環重合することによって得ることができる。

ジアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1-メチルエチルジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス（4, 4'-アミノヘキシル）メタンなどの脂肪族ジアミン化合物、パラキシリレンジアミン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。また、ポリプロピレンオキシ鎖を有するジアミンとして、例えば、市販品として、「ジェファーミン」シリーズ（商品名、ハンツマン社製、三井化学ファイン社製）を用いることができる。「ジェファーミン」シリーズの例として、ジェファーミンD-230、ジェファーミンD-400、ジェファーミンD-2000、ジェファーミンXTJ-510、ジェファーミンXTJ-500、ジェファーミンXTJ-501、ジェファーミンXTJ-502、ジェファーミンHK-511、ジェファーミンEDR-148、ジェファーミンXTJ-512、ジェファーミンXTJ-542、ジェファーミンXTJ-533、ジェファーミンXTJ-536等が挙げられる。

20

30

ジカルボン酸化合物としては、例えば、フタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸、ダイマー酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、パラキシリレンジカルボン酸、メタキシリレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

ジアミン化合物及びジカルボン酸化合物は、それぞれ、1種又は2種以上を用いることができる。また、ポリアミドにおいて、ジアミン化合物及びジカルボン酸化合物の組み合わせは特に限定されない。

40

ラクタムとしては、特に限定されず、ポリアミドを形成する通常のラクタムを特に限定されることなく用いることができる。

【0085】

・ウレア結合を有するポリマー

ウレア結合を有するポリマーとしてはポリウレアが挙げられる。ジイソシアネート化合物とジアミン化合物とをアミン触媒存在下で縮合重合することによってポリウレアを合成することができる。

ジイソシアネート化合物の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシ

50

アネートの二量体、2, 6-トリレンジレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジイルジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；などが挙げられる。これらの中でも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)が好ましい。

10

ジアミン化合物の具体例としては、上述の化合物例等が挙げられる。

ジイソシアネート化合物及びジアミン化合物は、それぞれ、1種又は2種以上を用いることができる。また、ポリウレタにおいて、ジイソシアネート化合物及びジアミン化合物の組み合わせは特に限定されない。

【0086】

・イミド結合を有するポリマー

イミド結合を有するポリマーとしては、ポリイミドが挙げられる。ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを付加反応させてポリアミック酸を形成した後、閉環することで得られる。

20

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 及びピロメリット酸二無水物 (PMDA)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、m-ターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2, 2-ビス[(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、などを挙げるることができる。これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

30

40

テトラカルボン酸成分としては、s-BPDA及びPMDAの少なくとも一方を含むことが好ましく、例えばテトラカルボン酸成分100モル%中にs-BPDAを好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に好ましくは75モル%以上含む。テトラカルボン酸二無水物は、剛直なベンゼン環を有していることが好ましい。

ジアミン化合物の具体例としては、上述の化合物例等が挙げられる。ジアミン化合物は、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖、又はポリエステル鎖の両末端にアミノ基を有する構造が好ましい。

テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物は、それぞれ、1種又は2種以上を用いることができる。また、ポリイミドにおいて、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合

50

物及びジアミン化合物の組み合わせは特に限定されない。

【0087】

・ウレタン結合を有するポリマー

ウレタン結合を有するポリマーとしては、ポリウレタンが挙げられる。ポリウレタンは、ジイソシアネート化合物とジオール化合物とをチタン、スズ、ビスマス触媒存在下で縮合重合することで得られる。

ジイソシアネート化合物としては、上述の化合物例が挙げられる。

ジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（例えば、平均分子量200、400、600、1000、1500、2000、3000、7500のポリエチレングリコール）、ポリプロピレングリコール（例えば、平均分子量400、700、1000、2000、3000、又は4000のポリプロピレングリコール）、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体などが挙げられる。ジオール化合物は市販品としても入手可能であり、例えば、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物、ポリアルキレンジオール化合物、シリコーンジオール化合物が挙げられる。

【0088】

ジオール化合物としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル鎖、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、ポリカーボネート鎖、ポリエステル鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、ポリアルキレン鎖及びシリコーン鎖の少なくとも1種を有していることが好ましい。また、ジオール化合物は、硫化物系無機固体電解質又は活物質との吸着性向上の観点から、炭素-炭素不飽和結合又は極性基（アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、スルホンアミド基、リン酸基、ニトリル基、アミノ基、双性イオン含有基、金属ヒドロキシド、金属アルコキシド）を有していることが好ましい。ジオール化合物は、例えば、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸を用いることができる。炭素-炭素不飽和結合を含有するジオール化合物は、市販品としてブレンマーGLM（日油社製）、特開2007-187836号公報に記載の化合物を好適に用いることができる。

【0089】

ポリウレタンの場合、重合停止剤として、モノアルコール又はモノアミンを用いることができる。重合停止剤は、ポリウレタン主鎖の末端部位に導入される。ソフトセグメントをポリウレタン末端に導入する手法として、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル（ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレンモノアルキルエーテルが好ましい）、ポリカーボネートジオールモノアルキルエーテル、ポリエステルジオールモノアルキルエーテル、ポリエステルモノアルコールなどを用いることができる。

また、極性基若しくは炭素-炭素不飽和結合を有するモノアルコール又はモノアミンを用いることで、ポリウレタン主鎖の末端に極性基又は炭素-炭素不飽和結合の導入が可能である。例えば、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシベンジルアルコール、3-メルカプト-1プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-1-ヘキサノール、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-シアノエタノール、3-ヒドロキシグルタロニトリル、2-アミノエタノール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-メタクリレンジアミンなどが挙げられる。

ジイソシアネート化合物、ジオール化合物、重合停止剤等は、それぞれ、1種又は2種以上を用いることができる。

また、ポリウレタンにおいて、ジイソシアネート化合物及びジオール化合物の組み合わせは特に限定されない。

【0090】

本発明において、ポリマーは、上記のように、1又は2以上の繰り返し単位、又は、上記ポリマーを形成する化合物（縮合成分）に由来する部分構造を有する。繰り返し単位（以下、特に断らない限り、繰り返し単位には部分構造を含む意味で用いる。）の構造は特に限定されない。また、繰り返し単位を2以上有する場合、繰り返し単位の質量比も特に限定されない。このポリマーは、結着性の観点から、SP値が $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーに由来する繰り返し単位、又は、SP値が $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上の縮合成分に由来する部分構造を含むことが好ましく、 $11 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ を超えるモノマー（以下、特に断らない限り、モノマーには縮合成分を含む意味で用いる。）に由来する繰り返し単位を含むことがより好ましく、SP値 $12 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含むことがさらに好ましい。このような $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーに由来する繰り返し単位の、ポリマー中の含有量は、ポリマー全体の質量中、10質量%以上が好ましく、12～80質量%がより好ましく、14～70質量%がさらに好ましく、15～60質量%が特に好ましい。特定のモノマーを特定の割合で有していると、固体電解質組成物の分散性を高めることができ、さらに結着性を高めることができる。

ここで、繰り返し単位のSP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求めた値（H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118）とする。

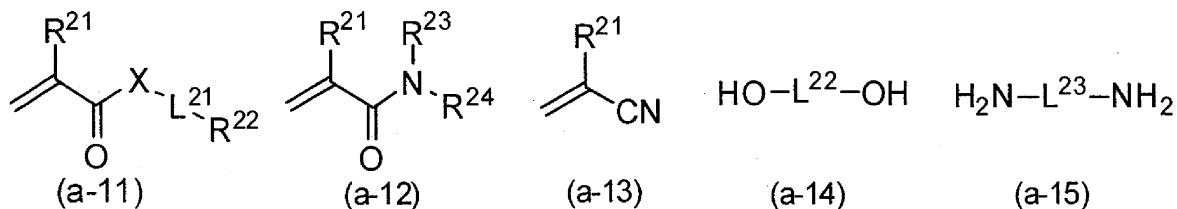
【0091】

SP値が $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーは、特に限定されず、上記アクリル系モノマー、ジヒドロキシ化合物（ジオール化合物）、ジアミノ化合物、ジカルボキシ化合物、ジイソシアネート化合物、テトラカルボン酸二無水物含有化合物、ビニル系モノマー等が挙げられる。

SP値が $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーは、具体的には、下記式（a-11）～（a-15）で表されるモノマーの少なくとも1種を含むことがより好ましい。式（a-11）～（a-15）で表されるモノマーは1種でも2種以上でもよい。

【0092】

【化5】



【0093】

式中、 R^{21} は、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基を表す。 R^{21} として採りうるアルキル基は、上記 R^{11} と同様である。中でもメチル基が特に好ましい。 R^{21} として取りうるハロゲン原子は上記 R^{11} と同様である。 R^{21} は、中でも、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【0094】

R^{22} は、水素原子又は置換基を表す。置換基としては後述する置換基Zが挙げられる。好ましい態様は上記 R^{12} と同様である。中でも、水素原子、アルキル基、シアノ基、

フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基、アミノ基、アンモニウム基が好ましく、水素原子、アルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、アンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルキル基、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシ基、アンモニウム基が特に好ましい。

【0095】

R^{23} 、 R^{24} は、それぞれ、上記 R^{14} と同義である。中でも、水素原子、メチル、エチルが特に好ましい。

【0096】

連結基 L^{21} は、上記 L^{11} と同義である。中でも、単結合、炭素数1～4、好ましくは炭素数1～3のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、イミノ基、又はこれらを組み合わせた連結基が特に好ましい。

連結基 L^{22} 、 L^{23} は、上記 L^{11} と同義である。中でも、単結合、炭素数1～4のアルキレン基、カルボニル基、エーテル基、イミノ基、又はこれらを組み合わせた連結基が特に好ましい。

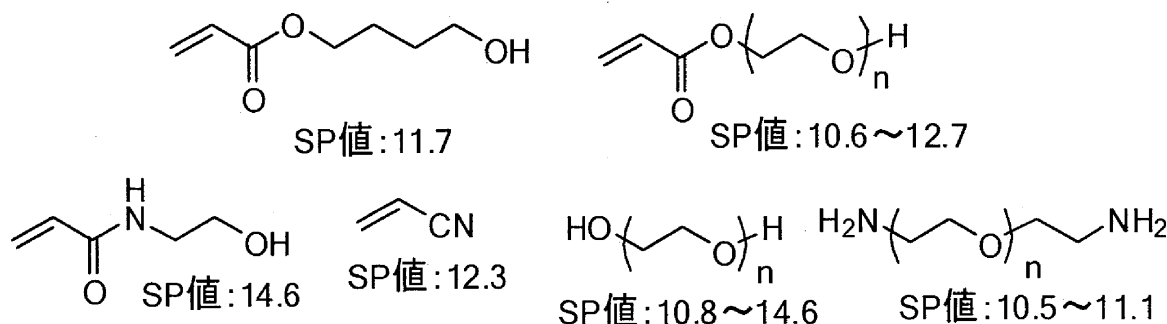
Xは、上記Xと同義である。

【0097】

以下に、SP値 $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上、好ましくはSP値が $11 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ を超えるモノマーの例を、SP値 $(\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ とともに、挙げる。また、上記アクリル系モノマー及びビニル系モノマーの例の中にもSP値 $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマーが含まれる。さらに、上記式(I)で表される部分構造を有するポリマーで説明した各化合物の例の中にもSP値 $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上の縮合成分が含まれる。SP値 $10.5 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ 以上のモノマー及び縮合成分について、本発明は下記例示のものに限定されない。下記式中、nは1～30の整数を表す。

【0098】

【化6】



【0099】

バインダー粒子を形成するポリマーは、ヒドロキシ基又はアミド基（カルバモイル基-CONR₂：Rは水素原子又は置換基（好ましくはアルキル基、エステル基、エーテル基を表す））を有することが好ましい。ヒドロキシ基及びカルバモイル基は、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、側鎖に含まれることが好ましい。このように、側鎖に特定の基が含まれると、硫化物系無機固体電解質との親和性（濡れ性）がさらに良化し、より良好な結着性とイオン伝導度を実現しうる。

【0100】

バインダー粒子を形成するポリマーは、側鎖成分として、質量平均分子量1,000以上のマクロモノマーに由来する繰り返し単位を有することが好ましい。このマクロモノマーとしては、特に限定されず、特開2015-88486号公報の段落[0043]～[0066]に記載のマクロモノマーを好ましく使用することができ、この記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

本発明において、マクロモノマーの質量平均分子量は、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。

また、ポリマー中のマクロモノマーの含有量は、ポリマーの全質量中、10～50質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましい。

【0101】

本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、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又は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、その基に適宜の置換基を有していてもよい意味である。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Zが挙げられる。

また、本明細書において、単に、YYY基と記載されている場合、YYY基は、この基に対応する下記置換基Zの中から選択される。

置換基Zとしては、下記のものが挙げられる。

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、ただし本明細書においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味である。）、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）、アラルキル基（好ましくは炭素数7～23のアラルキル基、例えば、ベンジル、フェネチル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数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又は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、ピロリドン基等）、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、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等、ただし本明細書においてアルコキシ基というときには通常アリールオキシ基を含む意味である。）、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）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、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、ただし本明細書においてアシル基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。）、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、ただし本明細書においてアシルオキシ基というときには通常アリーロイルオキシ基を含む意味である。)、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)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、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)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数6~22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素原子数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)、アリールシリル基(好ましくは炭素原子数6~42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルコキシシリル基、例えば、モノメトキシシリル、ジメトキシシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アリーロキシシリル基(好ましくは炭素原子数6~42のアリーロキシシリル基、例えば、トリフェニロキシシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素原子数0~20のホスホリル基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、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、(メタ)アクリロイルイミノ基((メタ)アクリルアミド基)、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、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Zで挙げた各基は、上記の置換基Zがさらに置換していてもよい。

【0102】

R^P は、水素原子、ヒドロキシ基又は置換基である。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)、アルケニロキシ基(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)、アルキニロキシ基(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)、アラルキロキシ基(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)、アリーロキシ基(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。

【0103】

化合物ないし置換基又は連結基等が、アルキル基若しくはアルキレン基、アルケニル基若しくはアルケニレン基、又はアルキニル基若しくは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。

【0104】

バインダー粒子において、イオン伝導性物質とポリマーとの質量比率は、イオン伝導性

物質がポリマーに内包できるのであれば特に限定されず、イオン伝導性物質：ポリマー＝1：1～10であることが好ましく、1：1.5～8であることがより好ましく、1：2～5であることがさらに好ましい。

【0105】

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、後述するガラス転移温度（ T_g ）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をいう。上記ポリマーの T_g 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、10℃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、－60℃以上であることがより好ましく、－50℃以上であることがさらに好ましく、－40℃以上であることが特に好ましい。

10

【0106】

ガラス転移温度（ T_g ）は、バインダー粒子の乾燥試料を用いて、示差走査熱量計：X-DSC7000（商品名、SII・ナノテクノロジー社製）を用いて下記の条件で測定する。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する。

測定室内の雰囲気：窒素ガス（50mL/min）

昇温速度：5℃/min

測定開始温度：－100℃

測定終了温度：200℃

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量：5mg

20

T_g 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の小数点以下を四捨五入することで T_g を算定する。

なお、全固体二次電池を用いる場合は、例えば、全固体二次電池を分解して活物質層又は固体電解質層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、上記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。

【0107】

バインダー粒子を形成するポリマーの質量平均分子量は、5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、30,000以上がさらに好ましい。上限としては、1,000,000以下が実質的であるが、架橋された態様も好ましい。

30

－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、質量平均分子量をいい、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質量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又は条件2（優先）の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー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 TSKgel 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：1.0mL/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

40

（条件2）優先

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel 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℃

50

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

【0108】

加熱又は電圧の印加によってポリマーの架橋が進行した場合には、上記分子量より大きな分子量となってもよい。好ましくは、全固体二次電池の使用開始時に、バインダー粒子を形成するポリマーが上記範囲の質量平均分子量であることである。

【0109】

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の水分濃度は、100 ppm（質量基準）以下が好ましい。

10

また、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、晶析させて乾燥させてもよく、ポリマー溶液をそのまま用いてもよい。金属系触媒（ウレタン化、ポリエステル化触媒＝スズ、チタン、ビスマス）は少ない方が好ましい。重合時に少なくするか、晶析で触媒を除くことで、共重合体中の金属濃度を、100 ppm（質量基準）以下とすることが好ましい。

【0110】

バインダー粒子は、イオン伝導性物質をポリマーに内包した粒子にできる方法により、製造することができる。その一例として、例えば、イオン伝導性物質をバインダー粒子に注入する方法、イオン伝導性物質の存在下で重合してバインダー粒子を形成する方法、イオン伝導性物質とポリマーとを混合して粒子化する方法等が挙げられる。

20

上記の、イオン伝導性物質の存在下で重合する方法としては、具体的には、上記イオン伝導性物質の存在下で、通常のコ合反応又は縮合反応等に準じて、バインダー粒子を形成するポリマーを合成（モノマーを重合又は縮合）する方法である。この方法によれば、重合又は縮合してなるポリマーにイオン伝導性物質が内包されたバインダー粒子を得ることができる。この方法でバインダー粒子を製造する場合、イオン伝導性物質の内包状態又はその程度（被覆率又は質量比率）は、モノマーの種類及び使用量、重合溶媒、イオン伝導性物質の種類、イオン伝導性物質の量等によって、所定の範囲に適宜に設定できる。また、バインダー粒子の平均粒径は、モノマー種の変更、分散成分量、重合温度、滴下時間、滴下方法等によって、所定の範囲に適宜に設定できる。

また、上記の、イオン伝導性物質とポリマーとを混合して粒子化する方法としては、好ましくは、イオン伝導性物質とポリマーとを溶解する溶媒中で混合し、これらを沈殿（共沈）させて粒子化する方法が挙げられる。この場合、ポリマー又はイオン伝導性物質が沈殿する際にイオン伝導性物質がポリマーに取り込まれて内包された粒子となると考えられる。この方法における製造条件としては、例えば、イオン伝導性物質とポリマーとを溶媒に溶解させ、得られた溶液に、イオン伝導性物質と親和性が低く、ポリマーを不溶化させる溶媒を滴下して粒子を形成する条件などが挙げられる。この方法でバインダー粒子を製造する場合、イオン伝導性物質の内包状態又はその程度は、ポリマーの使用量、溶解させる溶媒、不溶化させる溶媒、滴下速度、滴下方法、イオン伝導性物質の種類、イオン伝導性物質の量、ポリマー種、ポリマーの分子量等によって、所定の範囲に適宜に設定できる。バインダー粒子の平均粒径は、溶解させる溶媒、不溶化させる溶媒、滴下速度、滴下方法、イオン伝導性物質の種類、イオン伝導性物質の量、ポリマー種、ポリマーの分子量、温度、滴下時間、滴下方法等によって、所定の範囲に適宜に設定できる。

30

40

本発明においては、イオン伝導性物質の存在下で、モノマーを重合又は縮合して、バインダー粒子を合成する方法が好ましい。

【0111】

ポリマーの重合反応又は縮合反応に用いる溶媒は、特に限定されない。なお、無機固体電解質又は活物質と反応しないこと、さらにそれらを分解しない溶媒を用いることが好ましい。例えば、炭化水素溶媒（トルエン、ヘプタン、キシレン）又はエステル溶媒（酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、エーテル溶媒（テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジエトキシエタン）、ケトン溶媒（アセトン、メチ

50

ルエチルケトン、シクロヘキサノン）、ニトリル溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル）、ハロゲン溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム）を用いることができる。

【0112】

本発明において、バインダー粒子は、上記のものを1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0113】

固体電解質組成物中の、バインダー粒子の含有量は、その固形分中、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。

10

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。

【0114】

固体電解質組成物中の各構成成分の質量比率は、特に限定されないが、無機固体電解質：イオン伝導性物質（上記バインダー粒子を形成するイオン伝導性物質）：バインダー（上記バインダー粒子を形成するポリマー）＝100：0.01～20：0.1～40が好ましく、100：0.1～5：0.5～10がさらに好ましく、100：0.3～1：1～5が特に好ましい。

【0115】

20

（分散媒体）

本発明の固体電解質組成物は、分散媒体を含有する。

分散媒体は、上記の各成分を分散させるものであればよく、例えば、各種の有機溶媒が挙げられる。分散媒体の具体例としては下記のものが挙げられる。

アルコール化合物溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールが挙げられる。

エーテル化合物溶媒としては、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）、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン（1,2-、1,3-及び1,4-の各異性体を含む）等）が挙げられる。

30

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、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどが挙げられる。

40

アミノ化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。

ケトン化合物溶媒としては、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。

芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

50

脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどが挙げられる。

ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、イソブチロニトリルなどが挙げられる。

エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸ブチル、ペンタン酸ブチルなどが挙げられる。

非水系分散媒体としては、上記芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒等が挙げられる。

【0116】

本発明においては、中でも、アミノ化合物溶媒、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、脂肪族化合物溶媒が好ましく、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒及び脂肪族化合物溶媒がさらに好ましい。本発明においては、硫化物系無機固体電解質を用いて、さらに上記の特定の有機溶媒を選定することが好ましい。この組み合わせを選定することにより、硫化物系無機固体電解質に対して活性な官能基が含まれないため硫化物系無機固体電解質を安定に取り扱え、好ましい。特に、硫化物系無機固体電解質と脂肪族化合物溶媒との組み合わせが好ましい。

【0117】

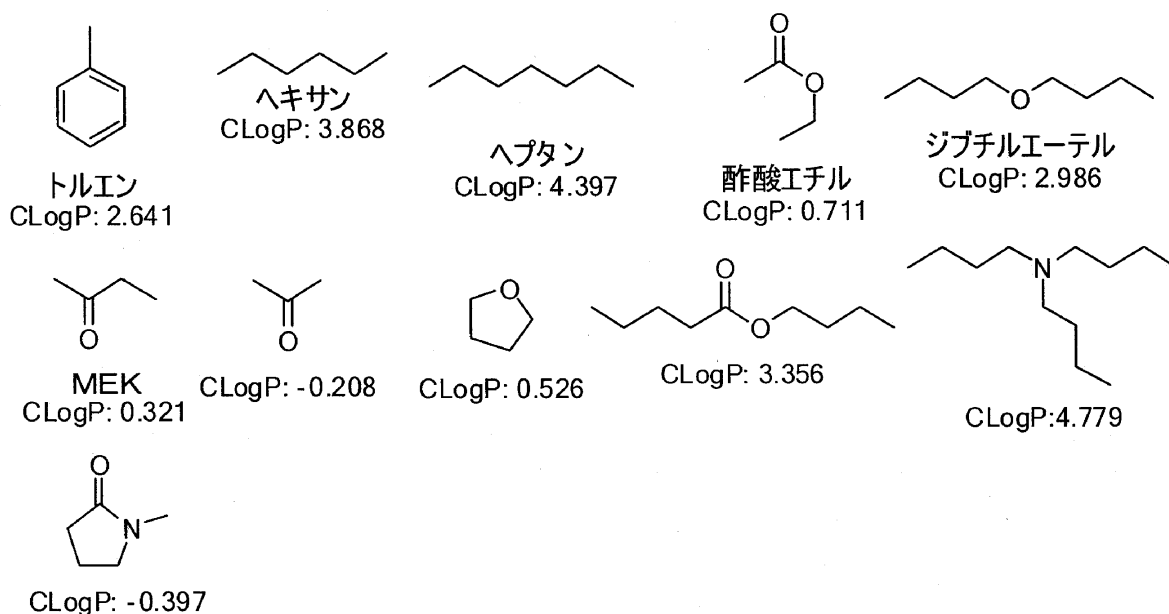
本発明に用いる分散媒体は、 CLogP 値が1以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2以上であることがさらに好ましく、2.5以上であることが特に好ましい。上限は特にないが、10以下であることが实际的である。

このような分散媒体として上記したものの中から挙げると、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ジブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、酢酸エチル、酪酸ブチル、テトラヒドロフラン、トリブチルアミンなどがある。これらの中でも、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、ジブチルエーテル、トリブチルアミンが特に好ましい。 CLogP 値を上記の範囲に設定することにより、官能基が存在しない、又は疎水的な置換基を有することになり、硫化物系無機固体電解質が分解せずに安定的に取り扱うことができる。

以下に、いくつかの分散媒体の CLogP 値を化学式とともに示す。

【0118】

【化7】



【0119】

本発明において、 CLogP 値とは、1-オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $\log P$ を計算によって求めた値である。 CLogP 値の計算に用いる方法又はソフトウェアについては公知のものを用いることができるが、特に断らない限り、Perkine

l m e r社のChemDrawを用いて構造を描画し、算出した値とする。

【0120】

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、70℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがさらに好ましい。

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。

【0121】

本発明において、固体電解質組成物中の、分散媒体の含有量は、固体電解質組成物の粘度と乾燥負荷とのバランスを考慮して適宜に設定することができる。一般的には、固体電解質組成物中、20～99質量%が好ましく、30～85質量%がより好ましく、40～80質量%が特に好ましい。

【0122】

（活物質）

本発明の固体電解質組成物には、周期律表第1族又は第2族に属する金属元素のイオンの挿入放出が可能な活物質を含有してもよい。活物質としては、以下に説明するが、正極活物質及び負極活物質が挙げられ、正極活物質である遷移金属酸化物、又は、負極活物質である金属酸化物が好ましい。

本発明において、活物質（正極活物質、負極活物質）を含有する固体電解質組成物を、電極層用組成物（正極層用組成物、負極層用組成物）ということがある。

【0123】

－正極活物質－

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び／又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物、又は、硫黄などのLiと複合化できる元素などでもよい。

中でも、正極活物質としては、遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素 M^a （Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素）を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素 M^b （リチウム以外の金属周期律表の第1（Ia）族の元素、第2（IIa）族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどの元素）を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素 M^a の量（100mol%）に対して0～30mol%が好ましい。Li/ M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

遷移金属酸化物の具体例としては、（MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、（MB）スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、（MC）リチウム含有遷移金属リン酸化合物、（MD）リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物、（ME）リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

【0124】

（MA）層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiCoO_2$ （コバルト酸リチウム〔LCO〕）、 $LiNi_2O_2$ （ニッケル酸リチウム）、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ （ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム〔NCA〕）、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ （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）が挙げられる。

（MB）スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$ 、 $Li_2NiMn_3O_8$ が挙げられる。

（MC）リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 $LiFePO_4$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 $LiFeP_2O_7$ 等のピロリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ （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。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

本発明では、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物が好ましく、 LiCoO_2 又は NMC がより好ましい。

【0125】

正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は特に限定されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質を所定の粒子径にするには、通常の粉碎機又は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。正極活物質粒子の体積平均粒子径(球換算平均粒子径)は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-920 (商品名、 HORIBA 社製)を用いて測定することができる。

10

【0126】

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

正極活物質層を形成する場合、正極活物質層の単位面積(cm^2)当たりの正極活物質の質量(mg)(目付量)は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

20

【0127】

正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分 100 質量%において、 $10 \sim 95$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 90$ 質量%がより好ましく、 $50 \sim 85$ 質量%がさらに好ましく、 $70 \sim 80$ 質量%が特に好ましい。

【0128】

—負極活物質—

本発明の固体電解質組成物が含有してもよい負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び/又は放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫又は酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体又はリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、 Sn 、 Si 又は In 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、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、特には制限されないが、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。

30

【0129】

負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、アセチレンブラック(AB)等のカーボンブラック、黒鉛(天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等)、及び PAN (ポリアクリロニトリル)系の樹脂又はフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。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 (ポリビニルアルコール)系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、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にもできる。

40

【0130】

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素質材料と黒鉛系炭素質材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭 $62-22066$ 号公報、特開平 $2-6856$ 号公報、同 $3-45473$ 号公報に記載される面間隔又は密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平 $5-908$

50

44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。

【0131】

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 α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 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。

10

【0132】

上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13 (III B) 族 $\sim$ 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、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈、i₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃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、Li₂SnO₂であってもよい。

20

【0133】

負極活物質はチタン原子を含有することも好ましい。より具体的にはLi₄Ti₅O₁₂ (チタン酸リチウム [LTO]) がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。

【0134】

本発明においては、ハードカーボン又は黒鉛が好ましく用いられ、黒鉛がより好ましく用いられる。なお、本発明において、上記炭素質材料は1種単独でも2種以上を組み合わせ

30

【0135】

負極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。負極活物質の平均粒子径は、0.1 $\sim$ 60 μ mが好ましい。所定の粒子径にするには、通常の粉碎机又は分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、巡回気流型ジェットミル又は篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、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。所望の粒子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は、前述の正極活物質の体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定することができる。

40

【0136】

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。

【0137】

Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵及び／又は放出できる炭素材料、又は、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。

【0138】

本発明においては、Si系の負極を適用することが好ましい。一般的にSi負極は、炭

50

素負極（黒鉛、アセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、単位重量あたりのLiイオンの吸蔵量が増加する。そのため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点がある。

【0139】

上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

負極活物質層を形成する場合、負極活物質層の単位面積（ cm^2 ）当たりの負極活物質の質量（mg）（目付量）は特に限定されるものではない。設計された電池容量に応じて、適宜に決めることができる。

【0140】

負極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、40～75質量%であることがさらに好ましい。

【0141】

（導電助剤）

本発明の固体電解質組成物は、活物質の電子導電性を向上させる等のために用いられる導電助剤を適宜必要に応じて含有してもよい。導電助剤としては、一般的な導電助剤を用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でも良く、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体などの導電性高分子を用いてもよい。またこれらの内1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

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

【0142】

（リチウム塩）

本発明の固体電解質組成物は、リチウム塩（支持電解質）を含有することも好ましい。

リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はなく、例えば、上記バインダー粒子で説明したリチウム塩が挙げられる。

このリチウム塩は、上記バインダー粒子（バインダー粒子を形成する上記ポリマー）に内包されていない（固体電解質層組成物中に例えば単独で存在している）点で、バインダー粒子に内包されているリチウム塩とは異なる。

リチウム塩の含有量は、固体電解質100質量部に対して、0質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

【0143】

（分散剤）

本発明の固体電解質組成物は、分散剤を含有してもよい。分散剤を添加することで電極活物質及び無機固体電解質のいずれかの濃度が高い場合においてもその凝集を抑制し、均一な活物質層及び固体電解質層を形成することができる。

分散剤としては、全固体二次電池に通常使用されるものを適宜選定して用いることができる。例えば、分子量200以上3000未満の低分子又はオリゴマーからなり、官能基群（I）で示される官能基と、炭素数8以上のアルキル基又は炭素数10以上のアリール基を同一分子内に含有するものが好ましい。

官能基群（I）：酸性基、塩基性窒素原子を有する基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリルアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、シアノ基、チオール基及びヒドロキシ基（酸性基、塩基性窒素原子を有する基、アルコ

10

20

30

40

50

キシシリル基、シアノ基、チオール基及びヒドロキシ基が好ましく、カルボキシ基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基がより好ましい。)

本発明の全固体二次電池において、分散剤を含む層がある場合、層中の分散剤の含有量は、0.2～10質量%が好ましい。

【0144】

(固体電解質組成物の調製)

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質、バインダー粒子及び分散媒体と、必要により他の成分とを、混合又は添加することにより、製造できる。例えば、各種の混合機を用いて上記成分を混合することにより、製造できる。混合条件としては、特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロー

10

ミル、ニーダー、ディスクミル等が挙げられる。
固体電解質組成物の製造方法においては、バインダー粒子を形成するポリマーにイオン伝導性物質を内包してバインダー粒子を調製した後に、無機固体電解質とバインダー粒子と分散媒体等とを混合する工程を含むことが好ましい。この好ましい工程において、ポリマーにイオン伝導性物質を内包する方法は上記の通りである。

【0145】

[全固体二次電池用シート]

本発明の全固体二次電池用シートは、全固体二次電池に用いられるシートであればよく、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート(全固体二次電池用固体電解質シートともいう)、電極又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート(全固体二次電池用電極シート)等が挙げられる。本発明において、これら各種のシートをまとめて全固体二次電池用シートということがある。

20

【0146】

本発明の全固体二次電池用シートは、基材上に固体電解質層又は活物質(電極層)を有するシートである。この全固体二次電池用シートは、基材と固体電解質層又は活物質を有していれば、他の層を有してもよいが、活物質層を有するものは後述する全固体二次電池用電極シートに分類する。他の層としては、例えば、保護層、集電体、コート層(集電体、固体電解質層、活物質)等が挙げられる。

本発明の全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、本発明の全固体二次電池の固体電解質層を形成するための、基材上に、固体電解質層と、必要により保護層とをこの順で有するシートが挙げられる。

30

基材としては、固体電解質層を支持できるものであれば特に限定されず、上記集電体で説明した材料、有機材料、無機材料等のシート体(板状体)等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック等が挙げられる。

【0147】

全固体二次電池用シートの固体電解質層の構成、層厚は、本発明の全固体二次電池において説明した固体電解質層の構成、層厚と同じである。

このシートは、本発明の固体電解質組成物を基材上(他の層を介していてもよい)に製膜(塗布乾燥)して、基材上に固体電解質層を形成することにより、得られる。

40

ここで、本発明の固体電解質組成物は、上記の方法によって、調製できる。

【0148】

本発明の全固体二次電池用電極シート(単に「本発明の電極シート」ともいう。)は、本発明の全固体二次電池の活物質層を形成するための、集電体としての金属箔上に活物質層を有する電極シートである。この電極シートは、通常、集電体及び活物質層を有するシートであるが、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。

電極シートを構成する各層の構成、層厚は、本発明の全固体二次電池において説明した各層の構成、層厚と同じである。

50

電極シートは、本発明の、活物質を含有する固体電解質組成物を金属箔上に製膜（塗布乾燥）して、金属箔上に活物質層を形成することにより、得られる。活物質を含有する固体電解質組成物を調製する方法は、活物質を用いること以外は、上記固体電解質組成物を調製する方法と同じである。すなわち、電極シートは、バインダー粒子を形成するポリマーにイオン伝導性物質を内包してバインダー粒子を調製した後に、活物質と無機固体電解質とバインダー粒子と分散媒体とを混合する工程により、調製することができる。

【0149】

[全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造]

全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートの製造は、常法によって行うことができる。具体的には、全固体二次電池及び全固体二次電池用電極シートは、本発明の固体電解質組成物等を用いて、上記の各層を形成することにより、製造できる。以下詳述する。

【0150】

本発明の全固体二次電池は、本発明の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（製膜）する工程を含む（介する）方法により、製造できる。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料（正極層用組成物）として、正極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を塗布して、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、負極用材料（負極層用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体（金属箔）を重ねることにより、正極活物質層と負極活物質層の間に固体電解質層が挟まれた構造の全固体二次電池を得ることができる。必要によりこれを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることができる。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

【0151】

別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料（負極層用組成物）として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。さらに、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質組成物を基材上に塗布して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。さらに、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

【0152】

上記の形成法の組み合わせによっても全固体二次電池を製造することができる。例えば、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート、全固体二次電池用負極シート及び全固体二次電池用固体電解質シートをそれぞれ作製する。次いで、全固体二次電池用負極シート上に、基材から剥がした固体電解質層を積層した後に、上記全固体二次電池用正極シートと張り合わせることで全固体二次電池を製造することができる。この方法において、固体電解質層を全固体二次電池用正極シートに積層し、全固体二次電池用負極シートと張り合わせることもできる。

上記の製造方法においては、正極層用組成物、固体電解質組成物及び負極層用組成物のいずれか1つに本発明の固体電解質組成物を用いればよく、いずれも、本発明の固体電解

質組成物を用いることが好ましい。

【0153】

(各層の形成(成膜))

固体電解質組成物の塗布方法は、特に限定されず、適宜に選択できる。例えば、塗布(好ましくは湿式塗布)、スプレー塗布、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布、バーコート塗布が挙げられる。

このとき、固体電解質組成物は、それぞれ塗布した後に乾燥処理を施してもよいし、重層塗布した後に乾燥処理をしてもよい。乾燥温度は特に限定されない。下限は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。この
10
ような温度範囲で加熱することで、分散媒体を除去し、固体状態にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材を損傷せずに済むため好ましい。これにより、全固体二次電池において、優れた総合性能を示し、かつ良好な結着性と、非加圧でも良好なイオン伝導度を得ることができる。

【0154】

塗布した固体電解質組成物、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては、特に限定されず、一般的には50~1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した固体電解質組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、一般的には30~300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。一方、無機固体電解質とバインダー粒子が共存する場合、バインダー粒子を形成する上記ポリマーのガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。ただし、一般的には上記ポリマーの融点を越えない温度である。
20

加圧は塗布溶媒又は分散媒体をあらかじめ乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒又は分散媒体が残存している状態で行ってもよい。

【0155】

加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下(露点-20℃以下)、不活性ガス中(例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中)などいずれでもよい。
30

プレス時間は短時間(例えば数時間以内)で高い圧力をかけてもよいし、長時間(1日以上)かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具(ネジ締め圧等)を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積又は膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

【0156】

(初期化)

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は、特に限定されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

【0157】

[全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、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、
50

ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、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。さらに、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。

【0158】

中でも、高容量か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安全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安全性が求められる。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。

10

【0159】

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いう。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Li-P-S又はLLT、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粒子として高分子化合物を適用することができる。

20

無機固体電解質とは、上述した、ポリエチレンオキサイド等の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Li-P-S又はLLT、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」又は「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ニルイミド）が挙げられる。

30

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、一部において凝集又は偏在が生じていてもよい。また、特に固体電解質組成物というときには、基本的に固体電解質層等を形成するための材料となる組成物（典型的にはペースト状）を指し、上記組成物を硬化して形成した電解質層等はこれに含まれないものとする。

【実施例】

40

【0160】

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。なお、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組成を表す「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、「室温」は25℃を意味する。

【0161】

[実施例1]

実施例1では、基材と固体電解質層とを有する全固体二次電池用シート、及び図2に示す全固体二次電池を、作製して、それらの性能（結着性及びイオン伝導性）を評価した。＜バインダー粒子の合成（バインダー粒子分散液の調製）＞

（1）電解液含有型バインダー粒子B-1～B-4の合成

50

(1-1) バインダー粒子B-1の合成

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコに、ヘプタンを160質量部、アクリル酸ブチルA-5（和光純薬工業社製）60質量部、アクリロニトリルA-42（和光純薬工業社製）24質量部、アクリル酸A-1（和光純薬工業社製）10質量部、40質量部（固形分量）の、下記のようにして合成したマクロモノマーMM-1、電解液として、 LiPF_6 のEC/DEC=1/1溶液（濃度1 M、キシダ化学社製）24質量部、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬工業社製）1.4質量部を、それぞれ、加えた。これに流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後、80℃に昇温し、4時間攪拌した。得られた混合物に、1.4質量部のV-601をさらに添加し、90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、バインダー粒子B-1の分散液を得た。平均粒径は234 nm、固形分濃度は12.3%、質量平均分子量は126,000であった。

10

【0162】

(マクロモノマーMM-1の合成)

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコにトルエンを190質量部加え、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液（下記処方α）を2時間かけて滴下し、80℃で2時間攪拌した。その後、V-601（和光純薬工業社製）を0.2質量部添加し、さらに95℃で2時間攪拌した。攪拌後95℃に保った溶液に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（東京化成工業社製）を0.025質量部、メタクリル酸グリシジル（和光純薬工業社製）を13質量部、テトラブチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）を2.5質量部加えて120℃3時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのちメタノールに加えて沈殿させ、沈殿物をろ取後、メタノールで2回洗浄後、ヘプタン300質量部を加えて溶解させた。得られた溶液の一部を減圧留去することでマクロモノマーMM-1の溶液を得た。固形分濃度は43.4%、SP値は9.1、質量平均分子量は16,000であった。得られたマクロモノマーMM-1を以下に示す。

20

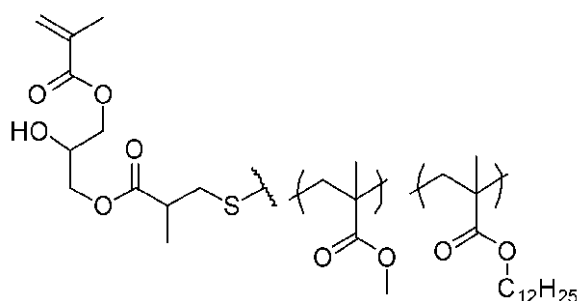
(処方α)

メタクリル酸ドデシル	（和光純薬工業社製）	150質量部
メタクリル酸メチル	A-4（和光純薬工業社製）	59質量部
3-メルカプトイソ酪酸	（東京化成工業社製）	2質量部
V-601	（和光純薬工業社製）	1.9質量部

30

【0163】

【化8】



マクロモノマーMM-1

40

【0164】

(1-2) バインダー粒子B-2の合成

バインダー粒子B-1の合成において、マクロモノマーMM-1を下記のようにして合成したマクロモノマーMM-2に変更したこと以外はバインダー粒子B-1の合成と同様にして、バインダー粒子B-2の分散液を得た。平均粒径は287 nm、固形分濃度は14.1%、質量平均分子量は113,000であった。

【0165】

50

(マクロモノマーMM-2の合成)

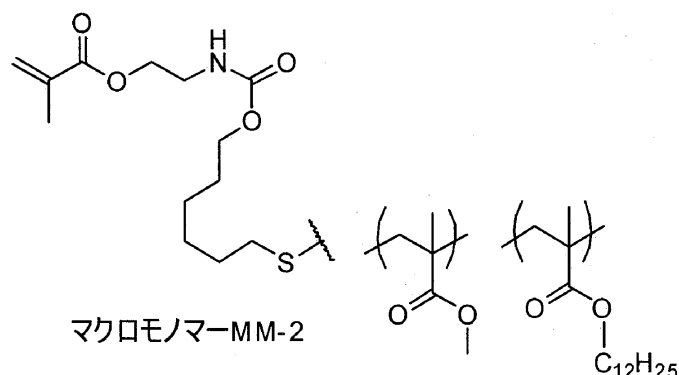
還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコにトルエンを190質量部加え、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液(下記処方β)を2時間かけて滴下し、80℃で2時間攪拌した。その後、V-601を0.2質量部添加し、さらに95℃で2時間攪拌した。攪拌後95℃に保った溶液に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(東京化成工業社製)を0.025質量部、メタクリル酸2-イソシアナトエチル(和光純薬工業社製)を13質量部、ビスマス触媒:ネオスタンU-600(商品名、日東化成社製)を0.6質量部加えて95℃3時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのちメタノールに加えて沈殿させ、沈殿物をろ取後、メタノールで2回洗浄後、ヘプタン300質量部を加えて溶解させた。得られた溶液の一部を減圧留去することでマクロモノマーMM-2の溶液を得た。固形分濃度は40.5%、質量平均分子量は13,000であった。得られたマクロモノマーMM-2を以下に示す。

(処方β)

メタクリル酸ドデシル (和光純薬工業社製)	150質量部
メタクリル酸メチル A-4 (和光純薬工業社製)	59質量部
6-メルカプト-1-ヘキサノール (Aldrich社製)	2質量部
V-601 (和光純薬工業社製)	1.9質量部

【0166】

【化9】



【0167】

(1-3) バインダー粒子B-3の合成

バインダー粒子B-1の合成において、電解液として、LiPF₆のEC/DEC=1/1溶液(濃度1M)をLiPF₆のEC/DMC=3/7溶液(濃度1M、キシダ化学社製)に変更したこと以外はバインダー粒子B-1の合成と同様にして、バインダー粒子B-3の分散液を得た。平均粒径は275 nm、固形分濃度は15.3%、質量平均分子量は101,000であった。

【0168】

(1-4) バインダー粒子B-4の合成

バインダー粒子B-1の合成において、LiPF₆のEC/DEC=1/1溶液(濃度1M)を、イオン液体であるDEME-TFSI(関東化学社製)に1Mの濃度でLiTFSI(リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド)を溶解させた溶液(電解液)に、変更したこと以外はバインダー粒子B-1の合成と同様にして、バインダー粒子B-4の分散液を得た。平均粒径は256 nm、固形分濃度は18.2%、質量平均分子量は108,000であった。

【0169】

(2) 硫化物系無機固体電解質含有型バインダー粒子B-5の合成

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコにヘプタンを160質量部、ヒドロキシエチルアクリレートA-10(和光純薬工業社製)60質量部、メタクリル酸メ

チルA-4（和光純薬工業社製）24質量部、アクリル酸A-1（和光純薬工業社製）10質量部、40質量部（固形分量）の上記マクロモノマーMM-1、下記で合成したLPS（硫化物系無機固体電解質）40質量部、重合開始剤V-601（和光純薬工業社製）1.4質量部を、それぞれ、加えた。これに、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温し、4時間攪拌した。得られた混合物に、1.4質量部のV-601をさらに添加し、90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、バインダー粒子B-5の分散液を得た。平均粒径は298nm、固形分濃度は40.3%、質量平均分子量は88,000であった。

【0170】

（3）固体高分子電解質含有型バインダー粒子B-6の合成

還流冷却管、ガス導入コックを付した1L三口フラスコにヘプタンを160質量部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレートA-14（SP値：11.3（ $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ）、 $n=9$ 、Aldrich社製）30質量部、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（和光純薬工業社製）10質量部（あらかじめ、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレートに溶解させておく）、メタクリル酸メチルA-4（和光純薬工業社製）34質量部、アクリル酸A-1（和光純薬工業社製）20質量部、40質量部（固形分量）の上記マクロモノマーMM-1、重合開始剤V-601（和光純薬工業社製）1.4質量部を、それぞれ、加えた。これに、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温し、4時間攪拌した。得られた混合物に、1.4質量部のV-601をさらに添加し、90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈することで、バインダー粒子B-6の分散液を得た。平均粒径は267nm、固形分濃度は38.5%、質量平均分子量は101,000であった。

【0171】

（4）硫化物系無機固体電解質含有型バインダー粒子B-7～B-13の合成

バインダー粒子B-5の合成において、表1に示すように、イオン導電性物質と、イオン伝導性物質：ポリマーの質量比となる使用量とを、それぞれ、変更したこと以外は、バインダー粒子B-5の合成と同様にして、バインダー粒子B-7～B-13の分散液をそれぞれ得た。平均粒径、固形分濃度及び質量平均分子量を表1に示す。

【0172】

（5）硫化物系無機固体電解質含有型バインダー粒子B-14の合成

（5-1）末端ジオールポリメタクリル酸ドデシルの合成

500mL三口フラスコ中にメチルエチルケトン20mLを仕込み、窒素気流下、75℃に加熱した。一方、500mLメスシリンダーにドデシルメタクリレート（和光純薬工業社製）70gとメチルエチルケトン110gとを仕込み、攪拌した。これに連鎖移動剤としてチオグリセロール（和光純薬工業社製）2.9gとラジカル重合開始剤V-601（和光純薬工業社製）3.2gとを加えて、さらに攪拌した。得られたモノマー溶液を2時間かけて、上記500mL三口フラスコに滴下し、ラジカル重合を開始させた。さらに、滴下終了後、75℃で6時間加熱攪拌を続けた。得られた重合液を減圧濃縮し、メチルエチルケトンを留去した後、固形物をヘプタンに溶解して、末端ジオール変性ポリメタクリル酸ドデシルの25質量%ヘプタン溶液292gを得た。

得られたポリマーの質量平均分子量は3200であった。

【0173】

（5-2）ポリウレアコロイド粒子（Aa-1）の合成

上記（5-1）で合成した末端ジオール変性ポリメタクリル酸ドデシルの25質量%ヘプタン溶液260gを、1Lの三口フラスコに加え、ヘプタン110gで希釈した。これにイソホロンジイソシアネート（和光純薬工業社製）11.1gとネオスタンU-600（日東化成社製）0.1gとを加え、75℃で5時間加熱攪拌した。その後、これに、イソホロンジアミン0.4gをヘプタン125gで希釈した希釈液を1時間かけて滴下した。反応液は、滴下開始後10分で透明から薄い黄色の蛍光色を有する溶液へと変化した

。これより、ウレアコロイドが形成していることが分かる。反応液を室温に冷却し、ポリウレアコロイド粒子（A a - 1）の15質量%ヘプタン溶液506 gを得た。

ポリウレアコロイド粒子（A a - 1）のポリウレアの質量平均分子量は9600であった。

【0174】

（5-3）硫化物系無機固体電解質含有型バインダー粒子B-14の合成

上記ポリウレアコロイド粒子（A a - 1）を用いてバインダー粒子B-7を合成した。

具体的には、50 mLサンプル瓶にジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（東京化成社製）2.6 g、1,4-ブタンジオール（和光純薬工業社製）0.42 g、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸（東京化成社製）0.28 g、及びクラレポリオール P-1020（商品名、クラレ社製）2.9 g、下記で合成したLPS（硫化物系無機固体電解質）2.6 gを加えた。これに、（5-2）で合成したポリウレアコロイド粒子（A a - 1）の15質量%ヘプタン溶液15.7 gを加え、50℃で加温しながらホモジナイザーで30分間分散した。この間、混合液は微粒子化し、薄橙色のスラリーとなった。得られたスラリーを、予め、80℃、400 rpmで攪拌した100 mL三口フラスコに手早く投入し、ネオスタンU-600（日東化成社製）0.1 gを加えて、80℃で3時間加熱攪拌した。スラリーは、白色乳濁状となった。これより、ポリウレタン粒子が形成されたことが推定される。得られた白色乳濁状のスラリーを冷却することで、バインダー粒子B-14の分散液を得た。平均粒径は258 nm、固形分濃度は52.3%、質量平均分子量は98000であった。

【0175】

（6）硫化物系無機固体電解質含有型バインダー粒子B-15の合成

（6-1）ポリイミドの合成

1 Lの三口フラスコに、N-メチルピロリドン123 mLと、4,4'-（2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（東京化成社製）54.97 g（0.124 mol）とを加えて40℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、2,2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（東京化成社製）41.44 g（0.124 mol）のN-メチルピロリドン84.0 mL溶液を30分かけて、系内を40℃に保ちつつ、滴下した。反応液を40℃で2.5時間攪拌した後、ピリジン2.94 g（0.037 mol）、無水酢酸31.58 g（0.31 mol）をそれぞれ加えて、さらに80℃で3時間攪拌した。その後、反応液にアセトン676.6 mLを加え、希釈した。5 Lステンレス容器にメタノール1.15 L、アセトン230 mLを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。得られたポリマーを吸引ろ過し、60℃で送風乾燥させて80.7 gのポリマーP-1を得た。

（6-2）バインダー粒子B-15の合成

10質量部のポリマーP-1を30質量部のTHFに溶解し、下記で合成したLPS（硫化物系無機固体電解質）4質量部を加えた。得られた液にヘプタン200質量部を滴下した。得られた固体をろ別し、乾固させることで、バインダー粒子B-15を得た。

平均粒径は374 nm、固形分濃度は100%、質量平均分子量は87000であった。

【0176】

（硫化物系無機固体電解質LPSの合成）

アルゴン雰囲気下（露点-70℃）のグローブボックス内で、硫化リチウム（Li₂S、Aldrich社製、純度>99.98%）2.42 g及び五硫化二リン（P₂S₅、Aldrich社製、純度>99%）3.90 gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。Li₂S及びP₂S₅の混合比は、モル比でLi₂S:P₂S₅=75:25とした。

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを66 g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ

社製)に容器をセットし、温度25℃で、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質(Li/P/Sガラス、LPSと表記することがある。)6.20gを得た。

【0177】

得られた、バインダー粒子におけるイオン伝導性物質の内包状態、バインダー粒子の分散液及びマクロモノマー溶液の固形分濃度、並びに、バインダー粒子を形成するポリマー及びマクロモノマーの、ガラス転移点(Tg)、平均粒径及び質量平均分子量を、測定した結果を表1に示す。

<固形分濃度の測定方法>

バインダー粒子の分散液及びマクロモノマー溶液の固形分濃度は、下記方法に基づいて、測定した。

10

7cmφのアルミカップ内にバインダー粒子の分散液又はマクロモノマー溶液を約1.5g秤量し、少数点第3位までの秤量値を読み取った。続いて窒素雰囲気下で90℃2時間、140℃2時間加熱し、乾燥させた。得られたアルミカップ内の残存物の質量を測り、下記式により固形分濃度を算出した。測定は、5回行い、最大値及び最小値を除いた、3回の平均を採用した。

固形分濃度(%) = アルミカップ内の残存物量(g) / バインダー粒子の分散液又はマクロモノマー溶液(g)

<Tgの測定方法>

バインダー粒子を形成するポリマーのガラス転移点(Tg)を、上記方法により、測定した。その結果を表1に示す。

20

<イオン伝導性物質の内包状態の確認>

合成した各バインダー粒子B-1～B-15において、イオン伝導性物質の内包状態を、上記被覆率を算出して、確認した。

<バインダー粒子の平均粒径の測定>

バインダー粒子の平均粒径(PD)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粒子の分散液の乾燥試料を適宜の溶媒(固体電解質組成物の調製に用いる分散媒体。バインダー粒子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。この分散液試料に1kHzの超音波を10分間照射した後に、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(商品名、HORIBA社製)を用いて、樹脂粒子の体積平均粒径を測定した。

30

<質量平均分子量の測定>

バインダー粒子を形成するポリマー及びマクロモノマーの質量平均分子量は、上記方法(条件2)により、測定した。

【0178】

【表 1】

表 1

No.	SP 値が 10.5(cal ^{1/2} cm ^{-3/2})以上 のモノマー		イオン 伝導性 物質	被覆率 %	イオン伝導 性物質: ポリマー (質量比)	PD nm	質量 平均 分子量	固形分 濃度 %	T _g ℃
	種類	含有量 %							
B-1	アクリロニトリル	18	LiPF ₆ in EC/DEC =1/1 溶液	79	1:5.6	234	126,000	12.3	-18
B-2	アクリロニトリル	18		78	1:5.6	287	113,000	14.1	-19
B-3	アクリロニトリル	18	LiPF ₆ in EC/DMC =3/7 溶液	83	1:5.6	275	101,000	15.3	-15
B-4	アクリロニトリル	18	LiTFSI/DEME-TFSI	97	1:5.6	256	108,000	18.2	-13
B-5	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LPS	100	1:3.4	298	88,000	40.3	0
B-6	PEOAA	24	LiTFSI	100	1:2.4	267	101,000	38.5	-33
B-7	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/EMI-TFSI	97	1:5.6	289	95,000	18.5	-13
B-8	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/EMI-CNCN	97	1:5.6	295	89,000	17.9	-13
B-9	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/EMI-FSI	97	1:5.6	268	98,000	19.5	-13
B-10	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/DEME-TFSI	97	1:5.6	256	106,000	19.3	-13
B-11	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiFSI/DEME-TFSI	97	1:5.6	245	103,000	16.5	-13
B-12	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/DEME-TFSI	52	1:0.5	580	68,000	17.9	-13
B-13	ヒドロキシエチル アクリレート*	45	LiTFSI/DEME-TFSI	99	1:10	215	117,000	19.5	-13
B-14	—	—	LPS	100	1:3.3	258	98000	52.3	9
B-15	—	—	LPS	100	1:2.5	374	87000	100	370

【0179】

<表の注釈>

*を付したモノマーは、ヒドロキシ基を有する。

DEME-TFSI:

N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

EMI-TFSI: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

EMI-CNCN: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアナミド

EMI-FSI: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド

LiTFSI: リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

LiFSI: リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド

PEOAA: ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート

EC: エチレンカーボネート

DEC: ジエチルカーボネート

DMC: ジメチルカーボネート

【0180】

<比較のためのバインダー粒子BC-1の合成>

オートクレーブに、アクリル酸 *n*-ブチル (A-5) 700 質量部、スチレン 200 質量部、メタクリル酸 (A-2) 5 質量部、ジビニルベンゼン 10 質量部、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 質量部、イオン交換水 1500 質量部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 15 質量部を仕込み、10 分攪拌した。その後、80℃に加熱して重合を行った。そして、重合開始後、冷却して重合反応を停止した。得られた分散液にデカリン 3000 質量部を加えて減圧乾燥して水分を除去することで、バインダー粒子 BC-1 のラテックスを得た。

【0181】

<比較のためのバインダー粒子 BC-2 の合成>

10

還流冷却管、ガス導入コックを付した 1 L 三口フラスコにシクロヘキサノン 160 質量部を加え、これに流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入して、80℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液 (末端アクリロイル変性アルキレンオキシドマクロモノマー (商品名: プレンマー AME-400、日油社製) 140 質量部と、(N, N-ジエチルーN-メチルーN-(2-メトキシエチル) アンモニウム ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (関東化学社製) 90 質量部とを混合した液) を、2 時間かけて滴下し、その後 80℃で 2 時間攪拌した。その後、V-601 を 1.4 質量部添加し、さらに 90℃で 2 時間攪拌した。得られた溶液を乾固することで、バインダー粒子 BC-2 を得た。

【0182】

20

<比較のためのバインダー粒子 BC-3 の合成>

還流冷却管、ガス導入コックを付した 2 L 三口フラスコに、下記のようにして合成したマクロモノマー MC-1 の 40 質量%ヘプタン溶液を 7.2 g、メタクリル酸メチル A-4 (和光純薬工業社製) を 12.7 g、アクリロニトリル A-42 (和光純薬工業社製) 5.4 g、ヘプタン (和光純薬工業社製) 207 g、アゾイソブチロニトリル 1.4 g を、それぞれ、添加し、流速 200 mL/min にて窒素ガスを 10 分間導入した後に、100℃に昇温した。これに、別容器にて調製した液 (下記マクロモノマー MC-1 の 40 質量%ヘプタン溶液 93.1 g、メタクリル酸メチル (A-4) 240.6 g、アクリロニトリル (A-42) 103.2 g、ヘプタン 300.0 g、アゾイソブチロニトリル 2.1 g をそれぞれ混合した液) を、4 時間かけて滴下した。滴下完了後、反応液にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を添加した。その後、100℃で 2 時間攪拌し、室温まで冷却した。反応液をろ過することで、バインダー粒子 BC-3 の分散液を得た。固形成分濃度は 39.2% であった。

30

【0183】

(マクロモノマー MC-1 の合成)

1,2-ヒドロキシステアリン酸 (和光純薬工業社製) の自己縮合体 (GPC ポリスチレンスタンダード数平均分子量: 2,000) にグリシジルメタクリレート A-31 (東京化成工業社製) を反応させてマクロモノマーを合成した。このマクロモノマーとメタクリル酸メチル A-4 とグリシジルメタクリレート (東京化成工業社製) とのモル比が 1:0.99:0.01 となる割合で、マクロモノマーとメタクリル酸メチルとグリシジルメタ

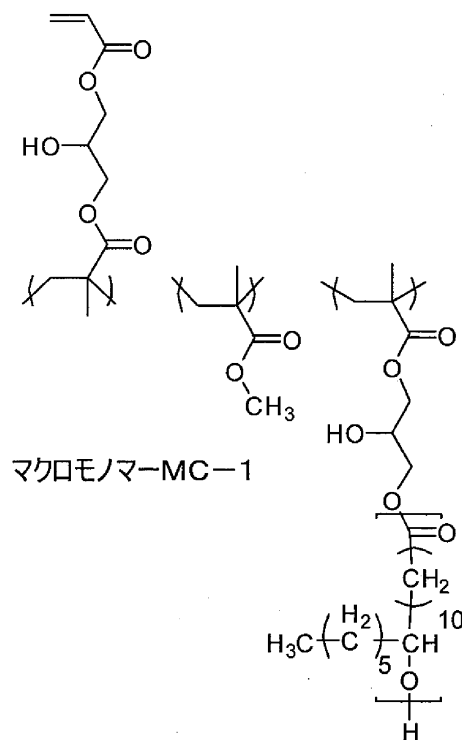
40

クリレートとを重合してポリマーを得た。このポリマーに、さらにアクリル酸 A-1 (和光純薬社製) を反応させて、目的とするマクロモノマー MC-1 を得た。このマクロモノマー MC-1 の SP 値は 9.3、質量平均分子量は 2300 であった。

得られたマクロモノマー MC-1 を以下に示す。

【0184】

【化 10】



10

20

【0185】

<比較のためのバインダー粒子BC-4の合成>

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコに、ヘプタンを160質量部、アクリル酸ブチルA-5（和光純薬工業社製）60質量部、メタクリル酸メチルA-4（和光純薬工業社製）24質量部、アクリル酸メチルA-3（和光純薬工業社製）10質量部、40質量部（固形分量）の上記マクロモノマーMM-1、重合開始剤V-601（商品名、和光純薬工業社製）1.4質量部を、それぞれ、加えた。これに流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後、80℃に昇温し、4時間攪拌した。得られた混合物に、1.4 gのV-601をさらに添加し、90℃で2時間攪拌した。得られた溶液をヘプタンで希釈した。その後、電解液として、LiPF₆のEC/DEC=1/1溶液（濃度1 M、キシダ化学社製）24質量部を加えることで、バインダー粒子BC-4の分散液を得た。平均粒径は228 nm、固形分濃度は40.3%、質量平均分子量は113,000、イオン伝導性物質：ポリマーの質量比は1:5.6、T_gは-18℃であった。バインダー粒子BC-4において、バインダー粒子BC-4を形成するポリマーに上記電解液は内包（被覆）されていなかった（被覆率0%）。

30

【0186】

<固体電解質組成物の調製例>

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、表2に示すように、上記で合成したLPS4.85 g（S-2は4.7 g）、バインダー粒子を0.15 g（固形分質量、S-2は0.3 g）、分散媒体17.0 gを投入した。その後に、この容器をフリッチュ社製遊星ボールミルP-7にセットし、温度25℃、回転数300 rpmで2時間混合を続け、各固体電解質組成物S-1～S-17及びT-1～T-4を調製した。

40

【0187】

表2中に示す分散媒体のClogPは、上記のようにして、算出した値である。

【0188】

【表 2】

表 2

No.	硫化物系無機固体電解質		バインダー粒子		分散媒体	CLog P 値	備考
		%		%			
S-1	LPS	97%	B-1	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-2	LPS	94%	B-1	6%	ヘフタン	4.4	本発明
S-3	LPS	97%	B-1	3%	MEK	0.32	本発明
S-4	LPS	97%	B-2	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-5	LPS	97%	B-3	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-6	LPS	97%	B-4	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-7	LPS	97%	B-5	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-8	LPS	97%	B-6	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-9	LPS	97%	B-7	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-10	LPS	97%	B-8	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-11	LPS	97%	B-9	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-12	LPS	97%	B-10	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-13	LPS	97%	B-11	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-14	LPS	97%	B-12	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-15	LPS	97%	B-13	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-16	LPS	97%	B-14	3%	ヘフタン	4.4	本発明
S-17	LPS	97%	B-15	3%	ヘフタン	4.4	本発明
T-1	LPS	97%	BC-1	3%	トルエン	2.64	比較例
T-2	LPS	97%	BC-2	3%	アセトニトリル	-0.93	比較例
T-3	LPS	97%	BC-3	3%	ヘフタン	4.4	比較例
T-4	LPS	97%	BC-4	3%	ヘフタン	4.4	比較例

【0189】

<表の注釈>

表中、硫化物系無機固体電解質及びバインダー粒子の数字は質量比（％）

CLog P 値：分散媒体の CLog P 値

LPS：上記で合成した硫化物系無機固体電解質

MEK：メチルエチルケトン

【0190】

<全固体二次電池用シート（全固体二次電池用固体電解質シート）の作製>

上記で得られた各固体電解質組成物を厚み 20 μm のアルミ箔上に、アプリケーション（商品名：SA-201 ベーカー式アプリケーション、テスター産業社製）により塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ 2 時間加熱し、固体電解質組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた固体電解質組成物を 80 $^{\circ}\text{C}$ の温度及び 600 MPa の圧力で加熱及び加圧し、各全固体二次電池用シート No. 101～117 及び C11～c13 を得た。固体電解質層の膜厚は 50 μm であった。

作製した全固体二次電池用シートについて、以下の試験を行い、結果を表 3 に記載した。

【0191】

<イオン伝導度の測定>

上記で得られた全固体二次電池用シートを直径 14.5 mm の円板状に切り出し、この全固体二次電池用シート 12 を図 2 に示すコインケース 11 に入れた。具体的には、直径

15 mmの円板状に切り出したアルミ箔（図2に図示しない）を固体電解質層と接触させ、スパーサーとワッシャー（ともに図2において図示しない）を組み込んで、ステンレス製の2032型コインケース11に入れた。コインケース11をかしめることでイオン伝導度測定用セル（コイン電池）13を作製した。

【0192】

上記で得られたイオン伝導度測定用セルを用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、30℃の恒温槽中、SOLARTRON社製 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER（商品名）を用いて電圧振幅5 mV、周波数1 MHz～1 Hzまで交流インピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式（A）により計算して求めた。

10

イオン伝導度（mS/cm）＝

$1000 \times \text{試料膜厚（cm）} / \left(\text{抵抗（}\Omega\text{）} \times \text{試料面積（cm}^2\text{）} \right) \cdots \text{式（A）}$

【0193】

<結着性の評価>

全固体二次電池用シートを2 cm×10 cmの大きさに切り出した。このシートのアルミ箔（集電体）側の面をステンレス鋼（SUS）製の棒（SUS棒）に長手方向に沿って巻きつけ、固体電解質層のアルミ箔からの剥離の有無を観察した。この手順を直径の大きいSUS棒から小さいSUS棒に順に行い、固体電解質層がアルミ箔から剥離したときのSUS棒の直径で、以下の基準により、結着性を評価した。本試験において、固体電解質層がアルミ箔から一部でも剥がれ落ちたときを「剥離」と判断した。本試験において、評価基準「3」以上が合格である。

20

－評価基準－

固体電解質層がアルミ箔から剥離したときのSUS棒の直径が、

5：10 mm未満

4：10 mm以上20 mm未満

3：20 mm以上40 mm未満

2：40 mm以上100 mm未満

1：100 mm以上

【0194】

【表 3】

表 3

No.	電解質層	結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	備考
101	S-1	4	0.61	本発明
102	S-2	5	0.55	本発明
103	S-3	4	0.38	本発明
104	S-4	4	0.59	本発明
105	S-5	4	0.49	本発明
106	S-6	4	0.60	本発明
107	S-7	4	0.59	本発明
108	S-8	4	0.43	本発明
109	S-9	5	0.63	本発明
110	S-10	5	0.65	本発明
111	S-11	5	0.62	本発明
112	S-12	5	0.62	本発明
113	S-13	5	0.61	本発明
114	S-14	3	0.62	本発明
115	S-15	5	0.39	本発明
116	S-16	4	0.56	本発明
117	S-17	3	0.52	本発明
c11	T-1	1	0.11	比較例
c12	T-2	1	0.03	比較例
c13	T-3	3	0.27	比較例
c14	T-4	3	0.31	比較例

【0195】

表3に記載の結果から、イオン伝導性物質を内包した特定のバインダー粒子と無機固体電解質と分散媒体とを含む本発明の固体電解質組成物は、固体粒子間等の界面抵抗の上昇を抑えることができ（イオン伝導度が高く）、しかも良好な結着性をも実現できることが分かった。

これに対して、ポリマーからなるバインダー粒子を含む比較例の固体電解質組成物（c11及びc12）は、イオン伝導度、結着性のいずれも十分ではなかった。また、比較例の固体電解質組成物（c13）は、SP値が11以上の（ $ca11^{1/2}cm^{-3/2}$ ）以上のモノマーに由来する繰り返し単位を有するポリマーからなるバインダー粒子を含むものであり、結着性は本試験の合格レベルに到達していたが、イオン伝導度が十分ではなかった。さらに、イオン伝導性物質を内包していないバインダー粒子を含む、比較例の固体電解質組成物（c14）は、イオン伝導度の向上が認められたが、十分ではなかった。

【0196】

〔実施例2〕

実施例2では、図1に示す層構成を有する、図2に示す全固体二次電池を作製して、その性能を評価した。

<正極層用組成物の調製>

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、表4に示すように、実施例1で合成したLPSを2.7g、バインダー粒子の分散液を固形分として0.3g、分散媒体22gを投入した。その後に、この容器を

フリッチュ社製遊星ボールミルP-7にセットし、温度25℃で、回転数300rpmで2時間攪拌した。その後、正極活物質7.0gを投入し、再びこの容器を遊星ボールミルP-7にセットし、温度25℃、回転数100rpmで15分間混合を続けた（U-3は配合量変更）。このようにして、各正極層用組成物U-1～U-14及びV-1～V-4を得た。

【0197】

【表4】

表 4

No.	正極活物質		固体電解質		バインダー粒子		分散媒体	備考
		%		%		%		
U-1	NMC	70	LPS	27	B-1	3	ヘプタン	本発明
U-2	LCO	70	LPS	27	B-1	3	ヘプタン	本発明
U-3	NMC	68	LPS	26	B-1	6	ヘプタン	本発明
U-4	NMC	70	LPS	27	B-3	3	ヘプタン	本発明
U-5	NMC	70	LPS	27	B-4	3	ヘプタン	本発明
U-6	NMC	70	LPS	27	B-5	3	ヘプタン	本発明
U-7	NMC	70	LPS	27	B-6	3	ヘプタン	本発明
U-8	NMC	70	LPS	27	B-7	3	ヘプタン	本発明
U-9	NMC	70	LPS	27	B-8	3	ヘプタン	本発明
U-10	NMC	70	LPS	27	B-10	3	ヘプタン	本発明
U-11	NMC	70	LPS	27	B-11	3	ヘプタン	本発明
U-12	NMC	70	LPS	27	B-12	3	ヘプタン	本発明
U-13	NMC	70	LPS	27	B-13	3	ヘプタン	本発明
U-14	NMC	70	LPS	27	B-14	3	ヘプタン	本発明
V-1	NMC	70	LPS	27	BC-1	3	トルエン	比較例
V-2	NMC	70	LPS	27	BC-2	3	アセトニトリル	比較例
V-3	NMC	70	LPS	27	BC-3	3	ヘプタン	比較例
V-4	NMC	70	LPS	27	BC-4	3	ヘプタン	比較例

【0198】

<表の注釈>

含有量：質量基準

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（日本化学工業）

LCO； LiCoO_2 コバルト酸リチウム

【0199】

<全固体二次電池用正極シートの作製>

後記表5に示すように、上記で得られた各正極層用組成物を厚み20μmのアルミ箔上に、上記ペーカー式アPLICエーターにより塗布し、80℃2時間加熱し、正極層用組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた正極層用組成物を加熱（120℃）しながら加圧（600MPa、1分）し、膜厚80μmの正極活物質層を有する全固体二次電池用正極シートを作製した。

次いで、全固体二次電池用正極シートの正極活物質層上に実施例1で作製した各固体電解質組成物（表5）を、上記ペーカー式アPLICエーターにより塗布し、80℃2時間加熱し、固体電解質組成物を乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、乾燥させた固体電解質組成物を加熱（120℃）しながら加圧（600MPa、1分）し、膜厚30μmの固体電解質層を備えた全固体二次電池用正極シートを作製した。

【0200】

＜全固体二次電池の作製＞

上記で得られた全固体二次電池用正極シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、スペ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11に入れ、固体電解質層上に15mmφに切り出したインジウム箔を重ねた。その上にさらにステンレス箔を重ねた後、コインケース11をかしめることで、図2に示す全固体二次電池No. 201～214及びc21～c24を作製した。

このようにして製造した全固体二次電池の層構成は図1に示す層構成を有する。

【0201】

＜抵抗の評価＞

上記で作製した各全固体二次電池を、充放電評価装置TOSCAT-3000（商品名、東洋システム社製）により評価した。充電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が3.6Vに達するまで行った。放電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が1.9Vに達するまで行った。これを繰り返し、3サイクル目の 5 mAh/g （活物質質量1g当たりの電気量）放電後の電池電圧を以下の基準で読み取り、抵抗を評価した。電池電圧が高いほど低抵抗であることを示す。本試験において、評価基準が「C」以上が合格である。

－評価基準－

A：3.3V以上

B：3.1V以上3.3V未満

C：2.9V以上3.1V未満

D：2.9V未満

E：充放電できず

【0202】

＜放電容量維持率の評価＞

上記で作製した各全固体二次電池を、充放電評価装置TOSCAT-3000により評価した。充電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が3.6Vに達するまで行った。放電は電流密度 0.1 mA/cm^2 で電池電圧が1.9Vに達するまで行った。上記条件で3サイクル充放電を繰り返すことで初期化を行った。

初期化後の各全固体二次電池について、電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、次いで、電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が2.5Vに達するまで放電した。この充放電を1サイクルとして、充放電を繰り返した。

この充放電サイクルにおいて、初期化後1サイクル目の放電容量を100%としたときの、放電容量維持率が80%に達した際のサイクル数を、以下の基準で評価した。本試験において、評価基準が「C」以上が合格である。

－評価基準－

A：200サイクル以上

B：100サイクル以上200サイクル未満

C：50サイクル以上100サイクル未満

D：50サイクル未満

E：充放電できず

【0203】

10

20

30

40

【表 5】

表 5

No.	層構成		抵抗	放電容量 維持率	備考
	正極層	固体電 解質層			
201	U-1	S-1	A	B	本発明
202	U-2	S-1	A	B	本発明
203	U-3	S-1	B	A	本発明
204	U-4	S-5	C	B	本発明
205	U-5	S-6	B	B	本発明
206	U-6	S-7	A	B	本発明
207	U-7	S-8	C	B	本発明
208	U-8	S-9	A	A	本発明
209	U-9	S-10	A	A	本発明
210	U-10	S-12	A	A	本発明
211	U-11	S-13	A	A	本発明
212	U-12	S-14	A	C	本発明
213	U-13	S-15	C	A	本発明
214	U-14	S-16	B	C	本発明
c21	V-1	T-1	D	E	比較例
c22	V-2	T-2	E	E	比較例
c23	V-3	T-3	C	D	比較例
c24	V-4	T-4	D	C	比較例

【0204】

表5の結果から、イオン伝導性物質を内包した特定のバインダー粒子と無機固体電解質と分散媒体とを含む本発明の固体電解質組成物を用いて正極活物質層及び固体電解質層を形成した全固体二次電池は、抵抗が小さく、しかもサイクル特性にも優れていた。このように、本発明の固体電解質組成物は、抵抗（固体粒子間等の界面抵抗）が小さく（イオン伝導度が高く）、さらには放電容量維持率も高い（結着性にも優れた）全固体二次電池を製造できた。

これに対して、ポリマーからなる結着剤（バインダー粒子）を含有する比較のための固体電解質組成物T-1及びT-2（No. c21及びc22は特許文献1及び2に記載の発明に対応する）を用いて正極活物質層及び固体電解質層を形成した全固体二次電池は、抵抗もサイクル特性も十分ではなかった。また、上記固体電解質組成物T-3（No. c23は特許文献3に記載の発明に対応する）を用いて正極活物質層及び固体電解質層を形成した全固体二次電池は、抵抗が小さかったが、サイクル特性は十分ではなかった。さらに、イオン伝導性物質を内包していない結着剤（バインダー粒子）を含有する比較のための固体電解質組成物T-4（No. c24）を用いて正極活物質層及び固体電解質層を形成した全固体二次電池は、抵抗が大きく、イオン伝導度の点で十分ではなかった。

【0205】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

【0206】

本願は、2015年12月11日に日本国で特許出願された特願2015-241754に基づく優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

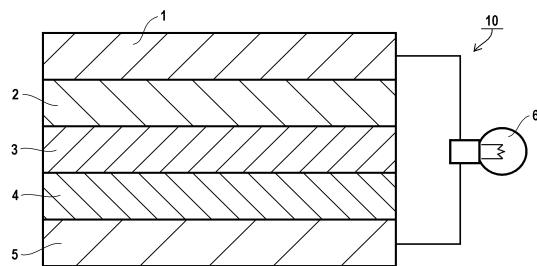
【符号の説明】

【0207】

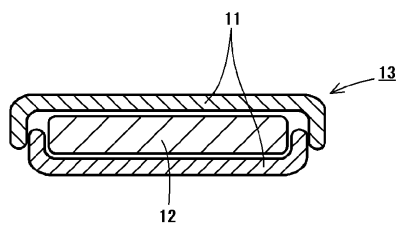
- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 10 全固体二次電池
- 11 コインケース
- 12 全固体二次電池用シート
- 13 イオン伝導度測定用セル（コイン電池）

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B	13/00	Z

(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
(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 阿川 寛樹

(56)参考文献 特開2009-080999 (JP, A)
特開2015-167126 (JP, A)
特開2003-142100 (JP, A)
特開2012-243476 (JP, A)
国際公開第2012/173089 (WO, A1)
特開2015-088486 (JP, A)
特開2003-022841 (JP, A)
特開2010-033732 (JP, A)
特開2013-008611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05-10/0587, 10/36-10/39
H 0 1 M 4/00-4/62
H 0 1 B 1/06
H 0 1 B 13/00