



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119318035 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202380044898.X

(22) 申请日 2023. 06. 20

(30) 优先权数据

2022-100913 2022. 06. 23 JP

2023-081754 2023. 05. 17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024. 12. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022773 2023. 06. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/249014 JA 2023. 12. 28

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 永田裕三

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 庞东成

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

C08K 3/08 (2006. 01)

C08K 3/10 (2018. 01)

C08L 101/00 (2006. 01)

C08L 101/02 (2006. 01)

C08L 101/08 (2006. 01)

H01M 4/13 (2010. 01)

H01M 4/139 (2010. 01)

H01M 10/052 (2010. 01)

H01M 10/0562 (2010. 01)

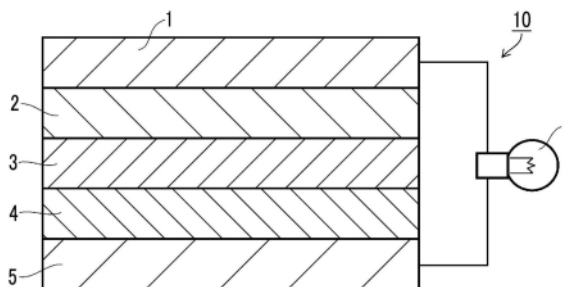
权利要求书1页 说明书53页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用粘合剂组合物、二次电池用含固体电解质组合物、全固态二次电池用片材及全固态二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种二次电池用粘合剂组合物、含有该粘合剂组合物及无机固体电解质且含金属元素成分的含量在特定范围内的二次电池用含固体电解质组合物、具有由该组合物构成的层的全固态二次电池用片材及全固态二次电池,所述二次电池用粘合剂组合物以含金属元素成分的含量 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm含有粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分及由在聚合物的所有构成成分中具有小于30质量%的源自烯属不饱和羧酸的构成成分的聚合物构成的粘合剂。



1. 一种二次电池用粘合剂组合物,其含有粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分及聚合物粘合剂,其中,

所述含金属元素成分在组合物中的含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm,

形成所述聚合物粘合剂的聚合物在聚合物的所有构成成分中具有小于30质量%的源自烯属不饱和羧酸的构成成分。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

所述含金属元素成分含有至少一种选自Al、B、Ga、In、Si及Ge中的金属元素。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

形成所述聚合物粘合剂的聚合物包含具有下述官能团组(a)中的至少1种极性官能团的构成成分,

<极性官能团(a)>

磺酸基、磷酸基、膦酸基、羟基、除所述源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基、氧杂环丁烷基、环氧基、二羧酸酐基、硫醇基、醚基、硫醚基、硫酯基、氟烷基或这些的盐。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

形成所述聚合物粘合剂的聚合物具有羧基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

形成所述聚合物粘合剂的聚合物在聚合物的所有构成成分中具有0.1~10质量%的具有羧基的构成成分。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

所述聚合物粘合剂的重均分子量为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

7. 一种二次电池用含固体电解质组合物,其含有权利要求1至6中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物及具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质,其中,

二次电池用含固体电解质组合物中的含金属元素成分的含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm。

8. 根据权利要求7所述的二次电池用含固体电解质组合物,其含有活性物质。

9. 根据权利要求7或8所述的二次电池用含固体电解质组合物,其含有导电助剂。

10. 一种全固态二次电池用片材,其具有由权利要求7至9中任一项所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的层。

11. 一种全固态二次电池用片材,其具有由权利要求8或9所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的活性物质层。

12. 一种全固态二次电池,其依次具备正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层,其中,

所述正极活性物质层、所述固体电解质层及所述负极活性物质层中的至少一个层为由权利要求7至9中任一项所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的层。

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

所述正极活性物质层及所述负极活性物质层中的至少1个层为由权利要求8或9所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的活性物质层。

二次电池用粘合剂组合物、二次电池用含固体电解质组合物、 全固态二次电池用片材及全固态二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池用粘合剂组合物、二次电池用含固体电解质组合物、全固态二次电池用片材及全固态二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池(也称为非水二次电池。)为具有负极、正极及负极与正极之间具有非水溶液系电解质并且通过使锂离子等特定金属离子在两极之间往复移动而能够进行充放电的蓄电池。作为这种非水二次电池,使用有机电解液的非水电解液二次电池和使用固体电解质的全固态二次电池被用于广泛的用途。尤其,全固态二次电池的负极、电解质、正极全部由固体构成,能够大幅改善作为非水电解液二次电池的课题的安全性及可靠性。并且还能够延长寿命。此外,全固态二次电池能够设为将电极和固体电解质直接排列并串联配置而成的结构。因此,与非水电解液二次电池相比,全固态二次电池能够实现高能量密度化,可期待在电动汽车或大型蓄电池等中的应用。

[0003] 关于非水电解液二次电池及全固态二次电池中的电极层(负极活性物质层、正极活性物质层)、固体电解质层等(有时统称为构成层。),考虑到生产率的提高等,通常使用含有构成活性物质、无机固体电解质等各层的原料化合物等的组合物(构成层形成材料)来形成。当由这些固体粒子(活性物质、导电助剂、无机固体电解质等)形成构成层时,粘合剂在使固体粒子彼此牢固地粘合且显现所期望的电池特性方面发挥重要作用。因此,对粘合剂本身或粘合剂组合物也进行了各种研究。例如,正在研究减少引起电池特性的下降、发生短路等的金属杂质的混入量或含量的粘合剂及粘合剂组合物。

[0004] 具体而言,在专利文献1中记载有通过包括去除粒子状金属成分的粒子状金属去除工序的特定的制造方法而获得的“粒径20 μm 以上的粒子状金属成分的含量为10ppm以下的二次电池用粘合剂组合物”。并且,在专利文献2中记载有“一种粘合剂,其为含有具有羧基的交联聚合物或其盐的二次电池电极用粘合剂,其中,所述交联聚合物或其盐含有30质量%以上且100质量%以下的源自烯属不饱和羧酸单体的结构单元,所述交联聚合物或其盐的多价金属离子含量为100ppm以下。”。此外,在专利文献3中记载有“一种非水系二次电池正极用粘合剂组合物,其包含第1粘合材料,其中,所述非水系二次电池正极用粘合剂组合物包含铁和钨及铈中的至少一者,相对于所述第1粘合材料100质量份,所述铁、所述钨及铈的合计含量为 5×10^{-3} 质量份以下。”。并且,在专利文献4中记载有“一种粘合剂组合物,其用于制造二次电池用正极,所述粘合剂组合物包含将含有共轭二烯单体单元及含腈基单体单元的聚合物进行氢化而得的氢化聚合物,其中,相对于所述粘合剂组合物中所包含的所述氢化聚合物100重量份,所述粘合剂组合物中的铂族元素的量为 8×10^{-4} 重量份以下,所述氢化聚合物在25 $^{\circ}\text{C}$ 下的华莱士塑性为30~97。”。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

- [0007] 专利文献1:国际公开第2010/032784号
[0008] 专利文献2:国际公开第2020/090694号
[0009] 专利文献3:国际公开第2016/103730号
[0010] 专利文献4:日本特开2013-157086号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 如上所述,非水电解液二次电池及全固态二次电池的构成层由固体粒子形成,因此固体粒子彼此的界面接触状态受到限制,其结果,界面电阻容易上升。并且,由于粘合剂通常电子传导性及离子传导性低,因此通过含有粘合剂也会进一步提高电阻。这种界面电阻的上升会引起二次电池的电池特性的下降,例如电池电阻的上升(离子传导率的下降)。尤其,近年来,面向全固态二次电池的实用化的开发正在急速进行,相应地,要求进一步降低电池电阻的二次电池。

[0013] 然而,在专利文献1~4中,未对界面电阻及电池电阻的降低进行任何研究。

[0014] 本发明的课题在于提供一种能够进一步降低二次电池的电池电阻的二次电池用粘合剂组合物。并且,本发明的课题在于提供一种含有二次电池用粘合剂组合物的二次电池用含固体电解质组合物、以及具有使用该二次电池用含固体电解质组合物形成的构成层的全固态二次电池用片材及全固态二次电池。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 本发明人对含有使构成二次电池的构成层的固体粒子粘合的粘合剂的粘合剂组合物(以下,有时简称为粘合剂组合物。)进行了各种研究,结果发现,由在所有构成成分中以小于30质量%的含量具有的源自烯属不饱和羧酸的构成成分的聚合物构成粘合剂的基础上,相对于该粘合剂,在组合物中以 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm的比例同时使用将粒径设定为 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分,由此,能够在使粘合剂适当地凝聚而确保固体粒子的直接界面接触的同时使固体粒子粘合,其结果,能够形成高度抑制电阻的上升的构成层。根据这些见解进一步进行了研究,从而完成了本发明。

[0017] 即,通过以下方案解决了上述课题。

[0018] <1>一种二次电池用粘合剂组合物,其含有粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分及聚合物粘合剂,其中,

[0019] 含金属元素成分在组合物中的含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm,

[0020] 形成聚合物粘合剂的聚合物在聚合物的所有构成成分中具有小于30质量%的源自烯属不饱和羧酸的构成成分。

[0021] <2>根据<1>所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

[0022] 含金属元素成分含有至少一种选自Al、B、Ga、In、Si及Ge的金属元素。

[0023] <3>根据<1>或<2>所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

[0024] 形成聚合物粘合剂的聚合物包含具有下述官能团组(a)中的至少1种极性官能团的构成成分。

[0025] <极性官能团(a)>

[0026] 磺酸基、磷酸基、膦酸基、羟基、除上述源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基、氧

杂环丁烷基、环氧基、二羧酸酐基、硫醇基、醚基、硫醚基、硫酯基、氟烷基或这些的盐。

[0027] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

[0028] 形成聚合物粘合剂的聚合物具有羧基。

[0029] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

[0030] 形成聚合物粘合剂的聚合物在聚合物的所有构成成分中具有0.1~10质量%的具有羧基的构成成分。

[0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物,其中,

[0032] 聚合物粘合剂的重均分子量为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

[0033] <7>一种二次电池用含固体电解质组合物,其含有上述<1>至<6>中任一项所述的二次电池用粘合剂组合物及具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质,其中,

[0034] 二次电池用含固体电解质组合物中的含金属元素成分的含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm。

[0035] <8>根据<7>所述的二次电池用含固体电解质组合物,其含有活性物质。

[0036] <9>根据<7>或<8>所述的二次电池用含固体电解质组合物,其含有导电助剂。

[0037] <10>一种全固态二次电池用片材,其具有由上述<7>至<9>中任一项所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的层。

[0038] <11>一种全固态二次电池,其依次具备正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层,其中,

[0039] 正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层中的至少一个层为由上述<7>至<9>中任一项所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的层。

[0040] <12>一种全固态二次电池,其依次具备正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层,其中,

[0041] 正极活性物质层及负极活性物质层中的至少1个层为由<8>或<9>所述的二次电池用含固体电解质组合物构成的活性物质层。

[0042] 发明效果

[0043] 本发明的二次电池用粘合剂组合物及二次电池用含固体电解质组合物通过用作形成构成层的材料,能够形成高度抑制电阻的上升的构成层,并且能够实现显示低电阻(高离子传导率)的二次电池。并且,通过将全固态二次电池用片材作为二次电池的构成层嵌入,能够实现显示低电阻的二次电池。此外,本发明的二次电池显示出低电阻。

[0044] 关于本发明的上述特征和其他特征及优点,适当地参考附图并根据下述记载应该会变得更加明确。

附图说明

[0045] 图1是将本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池示意化来表示的纵剖视图。

[0046] 图2是示意性地表示实施例中制作的扣式全固态二次电池的纵剖视图。

具体实施方式

[0047] 在本发明中,示出数值范围,对成分的含量、物性等进行说明的情况下,当对数值范围的上限值及下限值分别进行说明时,能够将任意的上限值及下限值适当地组合来设为特定的数值范围。另一方面,当设定多个使用“~”表示的数值范围进行说明时,形成数值范围的上限值及下限值并不限定于作为特定的数值范围记载于“~”的前后的特定的组合,能够设为将各数值范围的上限值和下限值适当地组合而成的数值范围。另外,在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包括记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值的范围。

[0048] 在本发明中,化合物的表述(例如,在末尾附上化合物而称呼时)是指,除了该化合物本身以外,还包含其盐、其离子。并且,是指包含在不损害本发明的效果的范围内导入取代基等改变一部分而得到的衍生物。

[0049] 在本发明中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸及甲基丙烯酸中的一者或两者。

[0050] 在本发明中,未明确记载经取代或未经取代的取代基、连结基团等(以下,称为取代基等。)是指可以在该基团上具有适当的取代基。因此,在本发明中,在简单记载为YYY基的情况下,该YYY基除了包括不具有取代基的方式以外,而且还包括具有取代基的方式。这对未明确记载经取代或未经取代的化合物也是含义相同。作为优选的取代基,例如可举出后述的取代基Z。

[0051] 在本发明中,聚合物(polymer)是指聚合体,与所谓高分子化合物含义相同。并且,聚合物粘合剂(也简称为粘合剂。)是指由聚合物构成的粘合剂,包括聚合物本身及包含聚合物而构成(形成)的粘合剂。

[0052] 在本发明中,聚合物及聚合链的主链是指构成聚合物或聚合链的、其以外的所有分子链相对于主链可视为分支链或侧基的线状分子链。虽然也取决于视为分支链或侧基的支链的重均分子量,但典型而言,构成聚合物或聚合链的分子链中最长链成为主链。其中,聚合物或聚合链的末端所具有的末端基团不包含在主链中。并且,聚合物的侧链是指主链以外的支链,包括短链及长链。

[0053] [二次电池用粘合剂组合物]

[0054] 本发明的二次电池用粘合剂组合物含有特定含量的粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分及特定的聚合物粘合剂。

[0055] 该粘合剂组合物作为形成构成层的粘合剂,通过用于构成层形成材料,例如二次电池用含固体电解质组合物,能够形成高度抑制电阻的上升的构成层,并且能够制造具有低电阻(高离子传导率)的构成层的全固态二次电池用片材、显示低电阻(高离子传导率)的二次电池等。

[0056] 本发明的粘合剂组合物所发挥的上述作用效果是通过对粘合剂组合物进行各种研究的结果而发现的,其原因的详细内容尚不明确,但认为如下。即,在粘合剂组合物中,聚合物粘合剂通过具有特定粒径的含金属元素成分以特定含量共存而与含金属元素成分产生相互作用(例如,静电引力、分子间力、配位力等),从而提高了凝聚性。其结果,认为聚合物粘合剂不会成为过大到沉淀的凝聚块而形成适当地凝聚的适当的尺寸的凝聚物,该凝聚物在使固体粒子粘合时,不会阻碍固体粒子彼此的直接接触状态而确保直接接触面积,从而能够在抑制界面电阻的上升的同时粘合固体粒子。

[0057] 本发明的粘合剂组合物优选为非水系组合物。在本发明中,非水系组合物除了包

有机磺酸、烷基膦酸等有机膦酸、次膦酸等。上述氧化物等在含有2种以上金属元素的情况下,也称为复合氧化物。

[0069] 作为含金属元素成分,优选为金属元素的单体或合金等非金属成分,更优选为由金属元素和其他元素形成的成分(化合物),进一步优选为金属元素的(复合)氧化物、金属元素的无机酸盐或有机酸盐、硼酸的金属元素盐、有机金属化合物等,尤其优选为金属元素的氧化物、金属元素的铝硅酸盐或有机酸盐、有机金属化合物等,最优选这些化合物所含有的金属元素包含1种或2种以上上述优选的金属元素。

[0070] 更具体而言,作为包含Al元素的化合物,例如可举出铝金属、氧化铝(氧化铝)、氢氧化铝、三烷氧基铝、铝硅酸盐、卤化铝等。作为包含B元素的化合物,例如,可举出硼氧化物、卤化硼、烷基化硼、硼酸三烷基酯等。作为包含Ga元素的化合物,例如,可举出镓金属、氧化镓、三烷氧基镓、卤化镓等。作为包含In元素的化合物,例如,可举出铟金属、氧化铟、烷氧基铟、卤化铟等。作为包含Si元素的化合物,例如,可举出氧化硅(二氧化硅)、烷氧基硅、卤化硅、硅氧烷化合物等。硅氧烷化合物可以为链状化合物,也可以为环状化合物(环状硅氧烷化合物)。硅氧烷化合物通常是指具有1个或2个以上硅氧烷单元: $-\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}-$ 单元的化合物,硅氧烷单元的数量可适当地确定。例如,在环状硅氧烷化合物中,能够设为3~10个,优选为3~6个。作为硅氧烷单元中的R,可采用烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基等,但优选为烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基。1个硅氧烷单元中的2个R可以不同,但优选相同。另外,作为R可采用的各基团并无特别限制,例如可举出与后述的取代基Z对应的基团。

[0071] 作为含金属元素成分,具体而言,能够举出后述的实施例中所使用的化合物,但在本发明中并不限于这些。其中,优选为氧化铝、二氧化硅、1种或2种以上的金属元素的铝硅酸盐。

[0072] 含金属元素成分在与聚合物粘合剂共存的情况下,例如在粘合剂组合物、后述的二次电池用含固体电解质组合物及构成层中,可以以金属单体、化合物其本身的形式存在,也可以含金属元素成分分解、解离等而以金属离子等的形式存在。

[0073] 含金属元素成分在与聚合物粘合剂共存的情况下,可以以粒子状存在,也可以以溶解于分散介质等的状态存在。在本发明中,当含金属元素成分以溶解的状态存在时,无法确定其粒径,但为了方便起见,设为“ $0\mu\text{m}$ ”。即,粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分包含粒径超过 $0\mu\text{m}$ 且 $10\mu\text{m}$ 以下的粒子状的含金属元素成分和被视为粒径为 $0\mu\text{m}$ 的溶解状态的含金属元素成分。在本发明中,含金属元素成分优选以溶解状态存在。含金属元素成分以溶解状态存在,能够通过使用光散射式粒度分布测定器进行测定,未观察到粒径分布(无法确认粒子的存在)来确认。

[0074] 在粘合剂组合物中,含金属元素成分的粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下。通过粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下,能够在提高聚合物粘合剂的凝聚性的同时抑制过大的凝聚物的形成(聚合物粘合剂的沉淀),从而能够减少与固体粒子接触的面积,并且能够抑制电阻的上升而形成粘合固体粒子彼此的构成层。从能够进一步抑制电阻的上升的观点出发,含金属元素成分的粒径优选为 $6\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。另一方面,在粘合剂组合物中含金属元素成分以粒子状存在时的粒径的下限值优选为超过 $0\mu\text{m}$ 。

[0075] 含金属元素成分的粒径设为通过利用光学显微镜测定使用磁性过滤器等过滤粘

合剂组合物而获得的粒子来获得的粒径的值。

[0076] 粘合剂组合物中的含金属元素成分的粒径能够通过适当的方法来调整,例如,能够通过制备粘合剂组合物时使用的含金属元素成分的粒径、粘合剂组合物的制备条件(混合条件等)、以及含金属元素成分的含量等的调整(变更)来适当地调整。

[0077] 粘合剂组合物可以含有1种或2种含金属元素成分。

[0078] 粘合剂组合物中的含金属元素成分的含量 C_{MB} 为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm。在本发明中,ppm为质量基准。若含金属元素成分的含量 C_{MB} 在该范围内,则能够形成在适当地提高聚合物粘合剂的凝聚性的同时不过度包覆固体粒子而抑制电阻的上升的构成层。并且,能够抑制因含金属元素成分的存在而引起的电池功能的下降、丧失。从能够在维持电池功能的同时进一步抑制电阻的上升的观点出发,含金属元素成分的含量 C_{MB} 优选为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^3$,更优选为 $1.0 \sim 1.0 \times 10^3$,进一步优选为 $5 \sim 5.0 \times 10^2$ ppm,尤其优选为 $10 \sim 1.0 \times 10^2$ ppm,最优选为 $10 \sim 50$ ppm。

[0079] 含金属元素成分的含量 C_{MB} 能够根据粘合剂组合物的制备中使用的含金属元素成分的使用量来算出,并且能够根据通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)测定的元素分析的结果来算出。

[0080] 另外,不言而喻,含金属元素成分的含量 C_{MB} 在含金属元素成分分解等而存在的情况下,设为包括分解等而存在的成分的含量的总含量。

[0081] 在粘合剂组合物中,含金属元素成分的含量 C_{MB} 相对于后述的聚合物粘合剂的含量 C_{PB} 的比率 $[C_{MB}/C_{PB}]$ 并无特别限制,可适当地确定。例如,从能够有效地抑制电阻的上升的观点出发,该比率 $[C_{MB}/C_{PB}]$ 能够设为 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-1}$,优选为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-2}$,更优选为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$,进一步优选为 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$,尤其优选为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$,最优选为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 。

[0082] 在粘合剂组合物中,含金属元素成分可以在不损害本发明的效果的范围内含有粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的成分,但优选粘合剂组合物不含有粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的含金属元素成分。在本发明中,不损害本发明的效果的范围并无特别限制,例如,是指粘合剂组合物中的粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的含金属元素成分的含量为 1.0×10^{-1} ppm以下。

[0083] <聚合物粘合剂>

[0084] 本发明的粘合剂组合物所含有的聚合物粘合剂为包含聚合物而形成的聚合物粘合剂,该聚合物(也称为粘合剂形成聚合物。)为在聚合物的所有构成成分中以小于30质量%的含量具有源自烯属不饱和羧酸的构成成分的聚合物。由以上述含量具有源自烯属不饱和羧酸的构成成分MA的聚合物形成的聚合物粘合剂与共存的含金属元素成分相互作用而显现出适当的凝聚性。其结果,本发明的粘合剂组合物能够抑制电阻的上升而形成构成层。粘合剂形成聚合物可以具有1种或2种以上的构成成分MA。

[0085] 在本发明中,“烯属不饱和羧酸”是指(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、以及(甲基)丙烯酰胺烷基羧酸、具有羧基的烯属不饱和单体或这些的碱中和物,具体而言,可举出专利文献2的[0036]段中所记载的“烯属不饱和羧酸单体”。

[0086] 粘合剂形成聚合物的所有构成成分中的构成成分MA的含量只要小于30质量%即可,但从能够进一步抑制电阻的上升的观点出发,优选为0~20质量%,更优选为0.01~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%。

[0087] (含极性官能团构成成分MC)

[0088] 粘合剂形成聚合物优选具有1种或2种以上的具有下述官能团组(a)中的至少1个极性官能团的构成成分(也称为含极性官能团构成成分。)MC。若粘合剂形成聚合物具有含极性官能团构成成分MC,则能够进一步提高聚合物粘合剂的凝聚性,并且能够使固体粒子牢固地粘合。

[0089] 含极性官能团构成成分Mc只要具有至少1个(1种)极性官能团即可,通常优选具有1~3种极性官能团。粘合剂形成聚合物所具有的极性官能团的数量并无特别限制,根据含极性官能团构成成分MC本身所具有的极性官能团数、含极性官能团构成成分MC的含量、粘合剂形成聚合物的分子量等来适当地确定。

[0090] 该含极性官能团构成成分MC只要具有极性官能团即可,例如可举出源自具有下述官能团组(a)中的至少1个(1种)极性官能团的缩聚性化合物的构成成分。缩聚性化合物例如优选为具有缩聚性基团、极性官能团或具有极性官能团的取代基及适当地连结缩聚性基团及取代基的连结基团的化合物。

[0091] 作为缩聚性基团,根据粘合剂形成聚合物的主链结构适当地确定,例如为后述的逐步聚合聚合物时,选择缩合性官能团,为链聚合聚合物时,选择聚合性基团(烯属不饱和基团)。

[0092] 作为被极性官能团取代之前的取代基,并无特别限制,例如可举出选自后述的取代基Z中的基团,优选烷基,更优选碳原子数1~6的烷基。

[0093] 作为连结基团并无特别限定,例如可举出亚烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3)、亚烯基(碳原子数优选为2~6,更优选为2~3)、亚芳基(碳原子数优选为6~24,更优选为6~10)、氧原子、硫原子、亚氨基(-NR^N:R^N表示氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~10的芳基。)、羰基、磷酸连结基团(-O-P(OH)(O)-O-)、磷酸连结基团(-P(OH)(O)-O-)或它们的组合所涉及的基团等。作为连结基团,优选为亚烷基、亚芳基、羰基、氧原子、硫原子或亚氨基或者与它们的组合所涉及的基团,更优选为亚烷基、亚芳基、羰基、氧原子、硫原子或亚氨基或者与它们的组合所涉及的基团,进一步优选为-CO-O-基。

[0094] 构成上述连结基团的原子的数量优选为1~36,更优选为1~24,进一步优选为1~12。连结基团的连结原子数优选为12以下,更优选为10以下,尤其优选为8以下。下限为1以上。上述连结原子数是指连结规定的结构部之间的最少的原子数。例如,在-CO-O-基的情况下,构成连结基团的原子的数为3,但连结原子数为2。

[0095] <官能团组(a)>

[0096] 磺酸基(磺基)、磷酸基(磷酸基)、磷酸基、源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基、羟基、氧杂环丁烷基、环氧基、二羧酸酐基、硫醇基(硫烷基)、醚基、硫醚基、硫酸基、氟烷基及这些的盐。

[0097] 官能团组(a)中所包含的磺酸基、磷酸基、磷酸基等分别并无特别限制,与后述的取代基Z对应的基团含义相同。

[0098] 作为二羧酸酐基,并无特别限制,但包含从二羧酸酐去除1个以上的氢原子而成的基团及聚合性二羧酸酐共聚而成的构成成分本身,进一步包含二羧酸酐与活性氢化合物反应而使酸酐基裂解而成的基团。作为从二羧酸酐去除1个以上的氢原子而成的基团,优选从

环状二羧酸酐去除1个以上的氢原子而成的基团。作为二羧酸酐,例如,可举出乙酸酐、丙酸酐、苯甲酸酐等非环状二羧酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、富马酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐等环状二羧酸酐等。作为聚合性二羧酸酐,并无特别限制,可举出在分子内具有不饱和键的二羧酸酐,优选为聚合性环状二羧酸酐。具体而言,可举出马来酸酐、衣康酸酐等。作为活性氢化合物,只要是与二羧酸酐基反应的化合物,则并无特别限制,例如可举出醇化合物、胺化合物、硫醇化合物等。其中,当二羧酸酐与活性氢化合物反应而使酸酐基裂解而成的基团相当于上述烯属不饱和羧酸时,解释为上述烯属不饱和羧酸。

[0099] 醚基(-O-)、硫醚基(-S-)、硫酸基(-CO-S-、-CS-O-、-CS-S-)分别是指括号内所示的键。与这些基团键合的末端基团并无特别限制,能够举出选自后述的取代基Z中的基团,例如能够举出烷基。另外,醚基包含于羧基、羟基、氧杂环丁烷基、环氧基、二羧酸酐基等中,但不将这些中所包含的-O-作为醚基。对于硫醚基也相同。

[0100] 氟烷基是用氟原子取代烷基或环烷基中的至少1个氢原子而成的基团,其碳原子数优选为1~20,更优选为2~15,进一步优选为3~10。碳原子上的氟原子数可以是取代氢原子的一部分而得的数量,也可以是取代全部而得的数量(全氟烷基)。

[0101] 磺酸基(磺基)、磷酸基、膦酸基、羧基等能够取盐的基团可以形成盐。作为盐,可举出各种金属盐、铵或胺的盐等。

[0102] 从提高聚合物粘合剂的凝聚性,以及与固体粒子的吸附性(密合性)等观点出发,含极性官能团构成成分MC所具有的极性官能团优选为源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基、羟基、磷酸基、环氧基、二羧酸酐基或醚基。

[0103] 当含极性官能团构成成分MC具有2种以上的极性官能团时,其组合并无特别限制,能够适当地确定。例如,优选为源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基、磺酸基、膦酸基中的任一种与羟基、氧杂环丁烷基、环氧基、醚基中的任一种的组合,更优选为源自烯属不饱和羧酸的羧基以外的羧基与羟基或醚基的组合。

[0104] 导入含极性官能团构成成分MC的缩聚性化合物只要具有上述极性官能团,则并无特别限制,可举出在构成粘合剂形成聚合物的原料化合物中导入了上述极性官能团的化合物。例如,可举出后述的(甲基)丙烯酸化合物(M1)或乙烯基化合物(M2)、或者在这些化合物(M1)或(M2)中导入有上述极性官能团的化合物。

[0105] (其他构成成分)

[0106] 除了上述各构成成分以外,粘合剂形成聚合物还可以具有其他构成成分。作为其他构成成分,只要不属于上述各构成成分即可,例如,可举出源自后述的(甲基)丙烯酸化合物(M1)或乙烯基化合物(M2)的构成成分。其中,优选为源自(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的构成成分,更优选为源自长链烷基的丙烯酸酯化合物的构成成分。作为长链烷基的碳原子数,例如,能够设为3~20,优选为4~16,更优选为6~14。

[0107] 粘合剂形成聚合物可以具有1种或2种以上的上述各构成成分。

[0108] 从能够进一步提高聚合物粘合剂的凝聚性,并且能够使固体粒子牢固地粘合的观点出发,优选粘合剂形成聚合物具有羧基,即具有含有羧基的构成成分。在此,具有羧基的构成成分是指构成粘合剂形成聚合物的构成成分中,在其结构中具有羧基的构成成分,具体而言,是指上述构成成分MA、上述含极性官能团构成成分MC中具有羧基的构成成分。

[0109] 粘合剂形成聚合物的所有构成成分中的具有羧基的构成成分的(合计)含量可以

考虑构成成分MA及含极性官能团构成成分MC的含量、凝聚性等而适当地确定,但从能够进一步提高聚合物粘合剂的凝聚性并能够使固体粒子牢固地粘合的观点出发,优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%,尤其优选为0.2~3质量%。

[0110] 粘合剂形成聚合物中的各构成成分的含量除了上述的特定构成成分的含量以外,并无特别限定,可以适当地考虑聚合物整体的物性等而适当地设定。

[0111] 粘合剂形成聚合物中的构成成分的含量例如设定为所有构成成分的合计含量成为100质量%。另外,当粘合剂形成聚合物包含多种各构成成分时,各构成成分的含量设为多种构成成分的合计含量。

[0112] 含极性官能团构成成分MC的含量并无特别限制,相对于所有构成成分的合计含量,例如能够考虑聚合物粘合剂的凝聚性、以及固体粒子的密合性(粘合性)来适当确定。另外,当含极性官能团构成成分MC具有羧基时,考虑上述具有羧基的构成成分的含量来确定。作为含极性官能团构成成分MC的含量,例如,优选为0~20质量%,更优选为0.1~10质量%,进一步优选为1~8质量%。

[0113] 其他构成成分的含量并无特别限制,相对于所有构成成分的合计含量,能够设为1~100质量%,优选为20~100质量%,更优选为40~100质量%,进一步优选为60~100质量%,尤其优选为80~100质量%。

[0114] 粘合剂形成聚合物只要是以上述含量含有上述构成成分MA的聚合物,则并无特别限制,能够使用公知的各种聚合物。

[0115] 粘合剂形成聚合物的一次结构(构成成分的键合方式)并无特别限制,也可以采用无规结构、嵌段结构、交替结构、接枝结构等任一键合方式。

[0116] 作为粘合剂形成聚合物,例如,可优选举出在主链上具有选自氨基甲酸酯键、脲键、酰胺键、酰亚胺键、酯键及碳酸酯键中的至少1种键或碳-碳双键的聚合链的聚合物,更优选为在主链上具有碳-碳双键的聚合链的聚合物。

[0117] 上述键只要包含在聚合物主链中,则并无特别限制,可以是包含于构成成分(重复单元)中的方式和/或作为连接不同的构成成分彼此的键而包含的方式中的任一种。并且,包含于主链中的上述键不限定于1种,可以为2种以上,优选为1~6种,更优选为1~4种。在该情况下,主链的键合方式并无特别限制,可以随机具有2种以上的键,也可以为具有特定键的链段和具有其他键的链段等被链段化的主链。

[0118] 作为上述键中在主链上具有氨基甲酸酯键、脲键、酰胺键、酰亚胺键、酯键或碳酸酯键的聚合物,例如可举出聚氨酯、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯键等逐步聚合(缩聚、加聚或加成缩合)聚合物或这些的共聚物。

[0119] 在本发明中,碳-碳双键的聚合链是指碳-碳双键(烯属不饱和基团)聚合而形成的聚合链,具体而言,是指将具有碳-碳不饱和键的单体进行聚合(均聚或共聚)而形成的聚合链。

[0120] 作为在主链上具有碳-碳双键的聚合链的聚合物,可举出氟聚合物(含氟聚合物)、烃聚合物、乙烯基聚合物、(甲基)丙烯酸聚合物等链聚合聚合物,优选(甲基)丙烯酸聚合物。

[0121] 作为(甲基)丙烯酸聚合物,可举出由含有50质量%以上的源自(甲基)丙烯酸化合

物的构成成分的(共)聚合物构成的聚合物。当上述各构成成分为源自(甲基)丙烯酸化合物的构成成分时,这些构成成分的含量也纳入源自(甲基)丙烯酸化合物的构成成分的含量中。源自(甲基)丙烯酸化合物的构成成分的含量更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。上限含量还能够设为100质量%,但也能够设为97质量%以下。作为(甲基)丙烯酸聚合物,还优选与(甲基)丙烯酸化合物(M1)以外的乙烯基化合物(M2)的共聚物。在该情况下,源自乙烯基化合物(M2)的构成成分的含量为50质量%以下,优选为3~40质量%,更优选为3~30质量%。

[0122] 作为(甲基)丙烯酸化合物(M1),可举出(甲基)丙烯酸化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物、(甲基)丙烯腈化合物等中,除了导入上述构成成分MA及MC的化合物以外的化合物。其中,优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。作为(甲基)丙烯酸酯化合物,例如,可举出(甲基)丙烯酸烷基酯化合物、(甲基)丙烯酸芳基酯化合物等,优选为(甲基)丙烯酸烷基酯化合物。构成(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的烷基的碳原子数并无特别限制,例如能够设为1~24,从改善密合性的观点出发,优选为3~20,更优选为4~16,进一步优选为6~14。构成芳基酯的芳基的碳原子数并无特别限制,例如能够设为6~24,优选为6~10,更优选为6。(甲基)丙烯酰胺化合物中,酰胺基的氮原子可以被烷基或芳基取代。

[0123] 作为乙烯基化合物(M2),并无特别限制,优选为能够与(甲基)丙烯酸化合物(M1)共聚的乙烯基化合物中导出上述构成成分MA及MC的乙烯基化合物以外的乙烯基化合物,例如可举出苯乙烯化合物、乙烯基萘化合物、乙烯基吡啶化合物、乙烯基咪唑化合物、乙烯基吡啶化合物等芳香族乙烯基化合物、以及烯丙基化合物、乙烯基醚化合物、乙烯基酯化合物(例如乙酸乙烯基化合物)、衣康酸二烷基酯化合物、上述聚合性环状二羧酸酐等。作为乙烯基化合物,例如,可举出日本特开2015-88486号公报中所记载的“乙烯系单体”。

[0124] (甲基)丙烯酸化合物(M1)及乙烯基化合物(M2)可以具有取代基,但未经取代是优选方式之一。作为取代基,并无特别限制,可举出选自后述的取代基Z中的基团,但优选为上述官能团组(a)中所包含的极性官能团以外的基团。

[0125] 作为烃聚合物,例如可举出聚乙烯、聚丙烯、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯、聚苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯系热塑性弹性体、聚丁烯、丙烯腈-丁二烯共聚物或这些的氢化(氢化)聚合物、以及(甲基)丙烯酸化合物(M1)、乙烯基化合物(M2)等与能够共聚的化合物的共聚物。作为苯乙烯系热塑性弹性体或其氢化物,并无特别限制,例如,可举出苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、氢化SIS、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化SBS、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氢化苯乙烯-丁二烯橡胶(HSBR)、以及与SEBS等上述各嵌段共聚物对应的无规共聚物等。

[0126] 粘合剂形成聚合物可以具有取代基。作为取代基,并无特别限制,优选举出选自下述取代基Z中的基团,但优选为上述官能团组(a)中所包含的极性官能团以外的基团。

[0127] -取代基Z-

[0128] 可举出烷基(优选为碳原子数1~20的烷基,例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、戊基、庚基、1-乙基戊基、苄基、2-乙氧基乙基、1-羧甲基等)、烯基(优选为碳原子数2~20的烯基,例如,乙烯基、烯丙基、油烯基(Oleyl)等)、炔基(优选为碳原子数2~20的炔基,例如,乙

炔基、丁二炔基、苯基乙炔基等)、环烷基(优选为碳原子数3~20的环烷基、例如,环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基等、在本发明中称为烷基时,通常是指包含环烷基,在此另行记载。)、芳基(优选为碳原子数6~26的芳基、例如,苯基、1-萘基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-甲基苯基等)、芳烷基(优选为碳原子数7~23的芳烷基,例如,苄基,苯乙基等)、杂环基(优选为碳原子数2~20的杂环基,更优选为具有至少一个氧原子、硫原子、氮原子的5或6元环的杂环基。杂环基包含芳香族杂环基及脂肪族杂环基。例如,四氢吡喃环基、四氢呋喃环基、2-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-苯并咪唑基、2-噻唑基、2-噁唑基、吡咯烷酮基等)、烷氧基(优选为碳原子数1~20的烷氧基、例如,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、苄氧基等)、芳氧基(优选为碳原子数6~26的芳氧基、例如,苯氧基、1-萘氧基、3-甲基苯氧基、4-甲氧基苯氧基等)、杂环氧基(在上述杂环基上键合有-O-基的基团)、烷氧基羰基(优选为碳原子数2~20的烷氧基羰基、例如,乙氧基羰基、2-乙基己基氧基羰基、十二烷氧基羰基等)、芳氧基羰基(优选为碳原子数6~26的芳氧基羰基、例如,苯氧基羰基、1-萘氧基羰基、3-甲基苯氧基羰基、4-甲氧基苯氧基羰基等)、杂环氧基羰基(在上述杂环基上键合有-O-CO-基的基团)、氨基(优选为包含碳原子数0~20的氨基、烷氨基、芳氨基,例如,氨基(-NH₂)、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基、N-乙基氨基、苯胺基等)、氨磺酰基(优选为碳原子数0~20的氨磺酰基、例如,N,N-二甲基氨磺酰基、N-苯基氨磺酰基等)、酰基(包含烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、芳基羰基、杂环羰基,优选为碳原子数1~20的酰基、例如,乙酰基、丙酰基、丁酰基、辛酰基、十六烷酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巴豆酰基、苯甲酰基、萘甲酰基、烟酰基等)、酰氧基(包含烷基羰氧基、烯基羰氧基、炔基羰氧基、杂环羰氧基,优选为碳原子数1~20的酰氧基、例如,乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、辛酰氧基、十六烷酰氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、巴豆酰氧基、烟酰氧基等)、芳酰氧基(优选为碳原子数7~23的芳酰氧基、例如,苯甲酰氧基、萘甲酰氧基等)、氨甲酰基(优选为碳原子数1~20的氨甲酰基、例如,N,N-二甲基氨甲酰基、N-苯基氨甲酰基等)、酰氨基(优选为碳原子数1~20的酰氨基、例如,乙酰氨基、苯甲酰氨基等)、烷硫基(优选为碳原子数1~20的烷硫基、例如,甲硫基、乙硫基、异丙硫基、苄硫基等)、芳硫基(优选为碳原子数6~26的芳硫基、例如,苯硫基、1-萘硫基、3-甲基苯硫基、4-甲氧基苯硫基等)、杂环硫基(在上述杂环基上键合有-S-基的基团)、烷基磺酰基(优选为碳原子数1~20的烷基磺酰基、例如,甲基磺酰基、乙基磺酰基等)、芳基磺酰基(优选为碳原子数6~22的芳基磺酰基、例如,苯磺酰基等)、烷基甲硅烷基(优选为碳原子数1~20的烷基甲硅烷基、例如,一甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基硅烷基、三乙基硅烷基等)、芳基甲硅烷基(优选为碳原子数6~42的芳基甲硅烷基、例如,三苯基甲硅烷基等)、烷氧基甲硅烷基(优选为碳原子数1~20的烷氧基甲硅烷基、例如,一甲氧基甲硅烷基、二甲氧基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等)、芳氧基甲硅烷基(优选为碳原子数6~42芳氧基甲硅烷基,例如,三苯氧基甲硅烷基等)、磷酰基(优选为碳原子数0~20的磷酸基、例如,-OP(=O)(R^P)₂)、磷酰基(优选为碳原子数0~20的磷酰基、例如,-P(=O)(R^P)₂)、氧磷基(优选为碳原子数0~20的氧磷基、例如,-P(R^P)₂)、磷酸基(优选为碳原子数0~20的磷酸基,例如,-PO(OR^P)₂)、磺基(磺酸基)、羧基、羟基、硫烷基、氰基、卤素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)。R^P为氢原子或取代基(优选为选自取代基Z中的基团)。

[0129] 并且,这些在取代基Z中所列举的各基团可以进一步由上述取代基Z取代。

[0130] 上述烷基、亚烷基、烯基、亚烯基、炔基和/或亚炔基等可以为环状也可以为链状,

并且可以为直链也可以为支链。

[0131] 粘合剂形成聚合物能够通过公知的方法选择原料化合物并使原料化合物聚合来合成。

[0132] 作为嵌入各极性官能团的方法并无特别限制,例如可举出使具有上述极性官能团的化合物共聚的方法、使用具有(产生)上述极性官能团的聚合引发剂或链转移剂的方法、利用高分子反应的方法、成为双键的烯反应、烯-硫醇反应、或使用了铜催化剂的ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization:原子转移自由基聚合)聚合法等。此外,还能够将存在于聚合物的主链、侧链或末端的官能团作为反应点来导入极性官能团。例如,能够使用具有极性官能团的化合物并通过与聚合物链中的二羧酸酐基的各种反应等来导入官能团。

[0133] 作为粘合剂形成聚合物的具体例,能够举出实施例中合成的各聚合物,但本发明并不限定于这些。

[0134] -粘合剂形成聚合物或聚合物粘合剂的物性或特性等-

[0135] 本发明中使用的聚合物粘合剂或粘合剂形成聚合物优选具有下述物性或特性等。

[0136] 从聚合物粘合剂的凝聚性的观点出发,粘合剂形成聚合物的重均分子量优选为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 。粘合剂形成聚合物的重均分子量优选为 1.0×10^4 以上,更优选为 3.0×10^4 以上,进一步优选为 1.0×10^5 以上。作为上限,优选为 1.0×10^7 以下,更优选为 5.0×10^6 以下,进一步优选为 1.0×10^6 以下,尤其优选为 5.0×10^6 以下。粘合剂形成聚合物的重均分子量能够通过变更聚合引发剂等的种类、含量、聚合时间、聚合温度等来适当地进行调整。

[0137] -分子量的测定-

[0138] 在本发明中,关于聚合物等聚合链的分子量,只要没有特别说明,是指基于凝胶渗透色谱法(GPC)的标准聚苯乙烯换算的重均分子量或数均分子量。作为其测定法,可举出作为基本设定为下述条件1或条件2(优先)的方法。其中,根据聚合物等的种类适当选定合适的洗脱液而使用即可。

[0139] (条件1)

[0140] 管柱:连接2个TOSOH TSKgel Super AWM-H(商品名,Tosoh Corporation制造)

[0141] 载流子:10mMLiBr/N-甲基吡咯烷酮

[0142] 测定温度:40°C

[0143] 载流子流量:1.0ml/min

[0144] 试样浓度:0.1质量%

[0145] 检测器:RI(折射率)检测器

[0146] (条件2)

[0147] 管柱:使用将TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel Super HZ2000(均为商品名,Tosoh Corporation制造)进行连接的管柱。

[0148] 载流子:四氢呋喃

[0149] 测定温度:40°C

[0150] 载流子流量:1.0ml/min

[0151] 试样浓度:0.1质量%

[0152] 检测器:RI(折射率)检测器

[0153] 当粘合剂组合物含有分散介质时,聚合物粘合剂可以以溶解于分散介质(粘合剂组合物)的状态存在,也可以以粒子状分散于分散介质中。

[0154] 在本发明中,聚合物粘合剂溶解于分散介质中是指聚合物粘合剂溶解于粘合剂组合物中的分散介质中,例如是指聚合物粘合剂的下述溶解度测定中的溶解度为50%以上。在粘合剂组合物中,聚合物粘合剂不限于所有聚合物粘合剂溶解于分散介质中的方式,还包括聚合物粘合剂的一部分不溶而存在的方式。

[0155] 溶解度的测定方法如下述。即,称量约0.1g聚合物粘合剂(固体),将称量的质量设为W₀。接着,将聚合物粘合剂和与粘合剂组合物所含有的分散介质相同组成的分散介质10g放入容器中,并利用混合转子(型号VMR-5,AS ONE Corporation制造)在温度25℃下,以转速100rpm混合48小时。然后,从溶液中过滤出不溶解物,将所获得的固体在120℃下真空干燥3小时,并称量该不溶解物的质量W₁。而且,按照下述式算出对分散介质的溶解度(%),将所获得的值作为聚合物粘合剂的相对于分散介质的溶解度。

[0156] 溶解度(%) = (W₀-W₁)/W₀ × 100

[0157] 在本发明中,聚合物粘合剂的相对于分散介质的溶解性能够根据形成聚合物粘合剂的聚合物的种类、该聚合物的组成(构成成分的种类及含量)、该聚合物的重均分子量、上述极性官能团的种类或其含量、以及与分散介质的组合等来适当地赋予。

[0158] 粘合剂(粘合剂形成聚合物)的水分浓度优选为100ppm(质量基准)以下。并且,关于该粘合剂,可以使聚合物晶化而使其干燥,也可以直接使用粘合剂分散液。

[0159] 粘合剂形成聚合物优选为非晶质。在本发明中,聚合物为“非晶质”,典型而言,是指在玻璃化转变温度下进行测定时未观察到因晶体融化所引起的吸热峰。

[0160] 粘合剂形成聚合物可以是非交联聚合物,也可以是交联聚合物。并且,在通过加热或施加电压而聚合物的交联有进行的情况下,可以成为比上述分子量大的分子量。优选为,在开始使用全固态二次电池时,粘合剂形成聚合物的重均分子量在上述范围内。

[0161] 聚合物粘合剂中所包含的粘合剂形成聚合物可以是1种,也可以是2种以上。并且,只要不损害上述粘合剂形成聚合物的功能,则聚合物粘合剂可以含有其他聚合物等。作为其他聚合物,能够无特别限制地使用作为全固态二次电池的粘合剂通常使用的聚合物。

[0162] 粘合剂组合物所含有的聚合物粘合剂可以是1种,也可以是2种以上。

[0163] 粘合剂组合物中的聚合物粘合剂的含量C_{pb}并无特别限制,从粘合性及电阻的观点出发,优选为1~70质量%,更优选为5~50质量%,进一步优选为8~40质量%,进一步优选为8~20质量%。

[0164] <分散介质>

[0165] 粘合剂组合物优选含有分散介质。作为分散介质,在使用环境中只要是显示液态的有机化合物即可,例如可举出各种有机溶剂,具体而言,可举出醇化合物、醚化合物、酰胺化合物、胺化合物、酮化合物、芳香族烃化合物、脂肪族烃化合物、腈化合物、酯化合物等。

[0166] 作为分散介质,可以为非极性分散介质(疏水性分散介质),也可以为极性分散介质(亲水性分散介质),从能够显现优异的分散性的观点出发,优选为非极性分散介质。非极性分散介质通常是指对水的亲和性低的性质,但在本发明中,例如可举出酯化合物、酮化合物、醚化合物、芳香族烃化合物、脂肪族烃化合物等。

[0167] 作为醇化合物,例如,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丁醇、乙二醇、丙二醇、

甘油、1,6-己二醇、环己二醇、山梨糖醇、木糖醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。

[0168] 作为醚化合物,例如,可举出亚烷基二醇(二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇等)、亚烷基二醇单烷基醚(乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚等)、亚烷基二醇二烷基醚(乙二醇二甲基等)、二烷基醚(二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚等)、环状醚(四氢呋喃、二噁烷(包含1,2-、1,3-及1,4-的各异构体)等)。

[0169] 作为酰胺化合物,例如,可举出N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 ϵ -己内酰胺、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙烷酰胺、六甲基磷酰三胺等。

[0170] 作为胺化合物,例如,可举出三乙基胺、二异丙基乙胺、三丁胺等。

[0171] 作为酮化合物,例如,可举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮(MIBK)、环戊酮、环己酮、环庚酮、二丙基酮、二丁基酮、二异丙基酮、二异丁基酮(DIBK)、异丁基丙基酮、仲丁基丙基酮、戊基丙基酮、丁基丙基酮等。

[0172] 作为芳香族烃化合物,例如,可举出苯、甲苯、二甲苯、全氟甲苯等。

[0173] 作为脂肪族烃化合物,例如,可举出己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、环庚烷、环辛烷、十氢萘、石蜡、汽油、石脑油、煤油、轻油等。

[0174] 作为腈化合物,例如,可举出乙腈、丙腈、异丁腈等。

[0175] 作为酯化合物,例如,可举出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、戊酸丁酯、戊酸戊酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、异丁酸异丙酯、异丁酸异丁酯、新戊酸丙酯、新戊酸异丙酯、新戊酸丁酯、新戊酸异丁酯等。

[0176] 在本发明中,其中,优选为醚化合物、酮化合物、芳香族烃化合物、脂肪族烃化合物、酯化合物,更优选为酯化合物、酮化合物、芳香族烃化合物或醚化合物。

[0177] 构成分散介质的化合物的碳原子数并无特别限制,优选为2~30,更优选为4~20,进一步优选为6~15,尤其优选为7~12。

[0178] 分散介质在常压(1个大气压:101325Pa)下的沸点优选为50°C以上,更优选为70°C以上。上限优选为250°C以下,进一步优选为220°C以下。

[0179] 粘合剂组合物所含有的分散介质可以为1种,也可以为2种以上。作为包含2种以上的分散介质的例子,可举出二甲苯(异构体的混合摩尔比率为邻异构体:对异构体:间异构体=1:5:2的二甲苯异构体的混合物)、混合二甲苯(邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、乙基苯的混合物)等。

[0180] 在本发明中,粘合剂组合物中的分散介质的含量并无特别限制,能够适当地设定。例如,粘合剂组合物中,优选为10~99质量%,更优选为30~95质量%,尤其优选为40~90质量%。

[0181] <其他成分>

[0182] 粘合剂组合物除了聚合物粘合剂、含金属元素成分以外,还可以含有各种添加剂、适当地包含于二次电池的构成层形成用材料中的各种成分等作为其他成分。粘合剂组合物中的其他成分的含量并无特别限制,可适当地确定。

[0183] <粘合剂组合物的制备>

[0184] 本发明的粘合剂组合物能够通过将聚合物粘合剂及含金属元素成分、优选为分散介质、以及其他成分,利用例如通常使用的各种混合机进行混合来制备成混合物。在本发明中,通常通过积极混合含金属元素成分与聚合物粘合剂来制备粘合剂组合物。但是,当所制备的粘合剂组合物中的含金属元素成分的含量过剩时,也能够通过通常的方法例如纯化法来调整含金属元素成分的含量。

[0185] 混合方法并无特别限制,能够使用球磨机、珠磨机、行星混合机、刮刀混合机、辊磨机、捏合机、圆盘式粉碎机、自转公转混合器、窄间隙分散机等公知的混合机来进行。混合条件也并无特别限制。例如,可以将上述各成分一并混合,也可以依次混合。混合条件并无特别限制。作为混合温度,能够设为15~50°C。作为混合气氛,可以是大气压下、干燥空气下(露点-20°C以下)及非活性气体中(例如,氩气中、氦气中、氮气中)等中的任一种。

[0186] [构成层形成材料]

[0187] 本发明的构成层形成材料为含有本发明的粘合剂组合物(或其上述构成成分)作为聚合物粘合剂成分的组合物。当将构成层形成材料用作形成全固态二次电池的构成层的材料时,称为(全固态)二次电池用含固体电解质组合物,当将其用作形成非水电解液二次电池的电极层的材料时,则称为非水电解液二次电池用电极组合物。

[0188] 本发明的构成层形成材料除了本发明的粘合剂组合物以外,根据用途等含有适当的成分。例如,在为非水电解液二次电池电极组合物的情况下,含有本发明的粘合剂组合物、活性物质及适当的后述的其他成分、分散介质等。另一方面,在为二次电池用含固体电解质组合物(或其上述构成成分)、具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、适当的活性物质、导电助剂、分散介质及后述的其他成分。

[0189] 在构成层形成材料中,构成本发明的粘合剂组合物的各成分无需作为粘合剂组合物而一体地存在,各成分也可以分别独立(分开)地存在。

[0190] 并且,在构成层形成材料中,聚合物粘合剂可以不溶于组合物中的分散介质(包括粘合剂组合物的分散介质。以下,只要没有特别说明,则含义相同。)而以固体状态存在,也可以溶解。溶解于分散介质中与溶解于上述分散介质中的含义相同。

[0191] 本发明的构成层形成材料含有聚合物粘合剂和规定量的含金属元素成分,因此能够形成低电阻的构成层,能够制造具有固体粒子牢固地密合的低电阻的构成层的全固态二次电池用片材、以及低电阻的全固态二次电池。

[0192] 本发明的构成层形成材料优选为固体粒子分散于分散介质中的浆料。

[0193] 另一方面,聚合物粘合剂在由构成层形成材料形成的构成层中作为粘合剂发挥作用,该粘合剂在维持直接接触状态的同时使固体粒子彼此牢固地粘合。此外,还作为使集电极等基材与固体粒子牢固地粘合的粘合剂发挥功能。另外,在构成层形成材料中,聚合物粘合剂可以具有使固体粒子彼此粘合的功能,也可以不具有。

[0194] <二次电池用含固体电解质组合物>

[0195] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物优选为非水系组合物。在本发明中,非水系组合物与对粘合剂组合物的说明含义相同。

[0196] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物显示出上述优异的特性,因此能够用作形成二次电池用片材(优选为全固态二次电池用片材)及二次电池的电极层(优选为全固态

二次电池的构成层)的材料。

[0197] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物除了无机固体电解质以外,还包含含有活性物质等的方式(将该方式的组合物称为电极组合物)。

[0198] 以下,对本发明的二次电池用含固体电解质组合物所含有的成分及可含有的成分进行说明。

[0199] (粘合剂组合物)

[0200] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物含有上述粘合剂组合物。粘合剂组合物在二次电池用含固体电解质组合物中的含量能够考虑后述的聚合物粘合剂的含量等而适当地确定,通常设定为成为后述的聚合物粘合剂的含量的比例。

[0201] -含金属元素成分-

[0202] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物含有1种或2种以上的含金属元素成分。关于该含金属元素成分,包括组合物中的粒径等如上所述。二次电池用含固体电解质组合物所含有的含金属元素成分通常源自上述粘合剂组合物。另外,在本发明中,为了调整(通常增量)二次电池用含固体电解质组合物中的含金属元素成分的含量,除了粘合剂组合物以外,还能够适当地添加混合粘合剂组合物中所使用的上述含金属元素成分。添加混合的含金属元素成分可以为与粘合剂组合物中的含金属元素成分相同的种类,也可以为不同的种类。

[0203] 含金属元素成分在二次电池用含固体电解质组合物中的含量 C_{MS} 并无特别限制,可根据粘合剂组合物中的含量、粘合剂组合物的使用量等适当地设定。具体而言,含金属元素成分的含量 C_{MS} 能够设为通过粘合剂组合物中的含金属元素成分的上述含量 C_{MB} 与二次电池用含固体电解质组合物中的粘合剂组合物的上述使用量的乘积算出的范围。从能够在维持电池功能的同时进一步抑制电阻的上升的观点出发,在二次电池用含固体电解质组合物中,含金属元素成分的含量 C_{MS} 优选为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm,更优选为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm,进一步优选为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2$ ppm,更进一步优选为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10$ ppm,尤其优选为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0$ ppm,最优选为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ ppm。含量 C_{MS} 能够以与含量 C_{MB} 相同的方式进行测定或算出。

[0204] 在二次电池用含固体电解质组合物中,含金属元素成分的含量 C_{MS} 相对于聚合物粘合剂的含量 C_{PS} 的比率 $[C_{MS}/C_{PS}]$ 并无特别限制,可适当地确定,例如,优选与上述比率 $[C_{MB}/C_{PB}]$ 相同。

[0205] -聚合物粘合剂-

[0206] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物含有1种或2种以上源自上述粘合剂组合物的聚合物粘合剂。该聚合物粘合剂如上所述。另外,在本发明中,除了粘合剂组合物以外,还能够适当地添加混合用于粘合剂组合物的上述聚合物粘合剂。添加混合的聚合物粘合剂可以为与粘合剂组合物中的聚合物粘合剂相同的种类,也可以为不同的种类。

[0207] 聚合物粘合剂在二次电池用含固体电解质组合物中的含量 C_{PS} 并无特别限制,从离子传导率、以及粘合性的观点出发,优选为0.1~8.0质量%,更优选为0.2~4.0质量%,进一步优选为0.3~2.5质量%。并且,从相同的理由出发,聚合物粘合剂在二次电池用含固体电解质组合物的固体成分100质量%中的含量优选为0.1~10.0质量%,更优选为0.3~5.0质量%,进一步优选为0.4~3.0质量%。

[0208] 在本发明中,固体成分100质量%中,无机固体电解质与活性物质的合计质量(总量)相对于聚合物粘合剂的质量的质量比[(无机固体电解质的质量+活性物质的质量)/(聚合物粘合剂的合计质量)]优选在1,000~1的范围内。进而,该比率更优选为500~2,进一步优选为100~10。

[0209] (无机固体电解质)

[0210] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物含有无机固体电解质。

[0211] 在本发明中,无机固体电解质是指无机的固体电解质,固体电解质是指在其内部能够使离子移动的固态电解质。由于作为主要的离子传导性材料不包含有机物,因此明确地区别于有机固体电解质(以聚环氧乙烷(PEO)等为代表的高分子电解质、以双(三氟甲磺)酰亚胺锂(LiTFSI)等为代表的有机电解质盐)。并且,由于无机固体电解质在稳定状态下为固体,因此通常不解离或游离成阳离子及阴离子。在这一点上,还明确地区别于在电解液或聚合物中解离或游离成阳离子及阴离子的无机电解质盐(LiPF₆、LiBF₄、双(氟磺)酰亚胺锂(LiFSI)、LiCl等)。只要无机固体电解质具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性,则并无特别限定,通常不具有电子传导性。

[0212] 上述无机固体电解质能够适当地选择通常用于全固态二次电池的固体电解质材料来使用。例如,作为无机固体电解质,可举出(i)硫化物系无机固体电解质、(ii)氧化物系无机固体电解质、(iii)卤化物系无机固体电解质及(iv)氢化物系无机固体电解质,从能够在活性物质与无机固体电解质之间形成更良好的界面的观点出发,优选为硫化物系无机固体电解质。

[0213] 在本发明的全固态二次电池为锂离子电池的情况下,优选无机固体电解质具有锂离子的离子传导性。

[0214] (i)硫化物系无机固体电解质

[0215] 硫化物系无机固体电解质优选为含有硫原子、且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性、且具有电子绝缘性的化合物。硫化物系无机固体电解质优选为至少含有Li、S及P作为元素且具有锂离子传导性的化合物,但也可以适当地含有Li、S及P以外的其他元素。

[0216] 作为硫化物系无机固体电解质,例如,可举出满足由下述式(S1)表示的组成的锂离子传导性无机固体电解质。

[0217] $L_{a1}M_{b1}P_{c1}S_{d1}A_{e1}$ (S1)

[0218] 式(S1)中,L表示选自Li、Na及K中的元素,优选为Li。M表示选自B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及Ge中的元素。A表示选自I、Br、Cl及F中的元素。a1~e1表示各元素的组成比,a1:b1:c1:d1:e1满足1~12:0~5:1:2~12:0~10。a1优选为1~9,更优选为1.5~7.5。b1优选为0~3,更优选为0~1。d1优选为2.5~10,更优选为3.0~8.5。e1优选为0~5,更优选为0~3。

[0219] 如下所述,各元素的组成比能够通过调整制造硫化物系无机固体电解质时的原料化合物的配合量来进行控制。

[0220] 硫化物系无机固体电解质可以是非结晶(玻璃),也可以结晶化(玻璃陶瓷化),也可以仅一部分结晶化。例如,能够使用含有Li、P及S的Li-P-S系玻璃或含有Li、P及S的Li-P-S系玻璃陶瓷。

[0221] 硫化物系无机固体电解质例如能够通过硫化锂 (Li_2S)、硫化磷 (例如,五硫化二磷 (P_2S_5))、单体磷、单体硫、硫化钠、硫化氢、卤化锂 (例如, LiI 、 LiBr 、 LiCl) 及由上述M表示的元素的硫化物 (例如, SiS_2 、 SnS 、 GeS_2) 中的至少2种以上原料的反应来制造。

[0222] Li-P-S系玻璃及Li-P-S系玻璃陶瓷中的 Li_2S 与 P_2S_5 的比率以 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 的摩尔比计,优选为60:40~90:10,更优选为68:32~78:22。通过将 Li_2S 与 P_2S_5 的比率设定在该范围内,能够提高锂离子传导率。具体而言,能够将锂离子传导率优选地设为 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上,更优选地设为 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上。上限并无特别限制,实际上为 $1 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ 以下。

[0223] 作为具体的硫化物系无机固体电解质的例子,将原料的组合例示于以下。例如,可举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。其中,不限制各原料的混合比。作为使用这种原料组合物来合成硫化物系无机固体电解质材料的方法,例如,能够举出非晶质化法。作为非晶质化法,例如,可举出机械研磨法、溶液法及熔融急冷法。这是因为能够进行常温下的处理,从而能够实现制造工序的简化。

[0224] (ii) 氧化物系无机固体电解质

[0225] 氧化物系无机固体电解质优选为含有氧原子、且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性、且具有电子绝缘性的化合物。

[0226] 关于氧化物系无机固体电解质,作为离子传导率,优选为 $1 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 以上,更优选为 $5 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 以上,尤其优选为 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上。上限并无特别限制,实际上为 $1 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ 以下。

[0227] 作为具体的化合物例,例如可举出 $\text{Li}_{xa}\text{La}_{ya}\text{TiO}_3$ (xa 满足 $0.3 \leq xa \leq 0.7$, ya 满足 $0.3 \leq ya \leq 0.7$) (LLT); $\text{Li}_{xb}\text{La}_{yh}\text{Zr}_{zb}\text{M}^{bb}\text{O}_{nb}$ (M^{bb} 为选自Al、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In及Sn中的1种以上的元素。 xb 满足 $5 \leq xb \leq 10$, yb 满足 $1 \leq yb \leq 4$, zb 满足 $1 \leq zb \leq 4$, mb 满足 $0 \leq mb \leq 2$, nb 满足 $5 \leq nb \leq 20$); $\text{Li}_{xc}\text{B}_{yc}\text{M}^{cc}\text{O}_{nc}$ (M^{cc} 为选自C、S、Al、Si、Ga、Ge、In及Sn中的1种以上的元素。 xc 满足 $0 < xc \leq 5$, yc 满足 $0 < yc \leq 1$, zc 满足 $0 < zc \leq 1$, nc 满足 $0 < nc \leq 6$); $\text{Li}_{xd}(\text{Al}, \text{Ga})_{yd}(\text{Ti}, \text{Ge})_{zd}\text{Si}_{ad}\text{P}_{md}\text{O}_{nd}$ (xd 满足 $1 \leq xd \leq 3$, yd 满足 $0 \leq yd \leq 1$, zd 满足 $0 \leq zd \leq 2$, ad 满足 $0 \leq ad \leq 1$, md 满足 $1 \leq md \leq 7$, nd 满足 $3 \leq nd \leq 13$); $\text{Li}_{(3-2xe)}\text{M}^{ee}\text{D}^{ee}\text{O}$ (xe 表示0以上且0.1以下的数, M^{ee} 表示2价金属原子, D^{ee} 表示卤素原子或2种以上卤素原子的组合); $\text{Li}_{xf}\text{Si}_{yf}\text{O}_{zf}$ (xf 满足 $1 \leq xf \leq 5$, yf 满足 $0 < yf \leq 3$, zf 满足 $1 \leq zf \leq 10$); $\text{Li}_{xg}\text{S}_{yg}\text{O}_{zg}$ (xg 满足 $1 \leq xg \leq 3$, yg 满足 $0 < yg \leq 2$, zg 满足 $1 \leq zg \leq 10$); Li_3BO_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 满足 $w < 1$); 具有LISICON (Lithium super ionic conductor: 锂超离子导体) 型晶体结构的 $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$; 具有钙钛矿型晶体结构的 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$; 具有NASICON (Natrium super ionic conductor: 钠超离子导体) 型晶体结构的 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{1+x+yh}(\text{Al}, \text{Ga})_{xh}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-xh}\text{Si}_{yh}\text{P}_{3-yh}\text{O}_{12}$ (xh 满足 $0 \leq xh \leq 1$, yh 满足 $0 \leq yh \leq 1$); 具有石榴石型晶体结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 等。

[0228] 并且,还优选包含Li、P及O的磷化合物。例如,可举出磷酸锂 (Li_3PO_4); 用氮元素取

代磷酸锂中的氧元素的一部分而得的LiPON;LiPOD¹ (D¹优选为选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt及Au中的1种以上的元素。)等。

[0229] 此外,还能够优选使用LiA¹ON (A¹为选自Si、B、Ge、Al、C及Ga中的1种以上的元素。)等。

[0230] (iii) 卤化物系无机固体电解质

[0231] 卤化物系无机固体电解质优选为含有卤素原子、且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性、且具有电子绝缘性的化合物。

[0232] 作为卤化物系无机固体电解质,并无特别限制,例如,可举出LiCl、LiBr、LiI、ADVANCED MATERIALS, 2018, 30, 1803075中所记载的Li₃YBr₆、Li₃YCl₆等化合物。其中,优选为Li₃YBr₆、Li₃YCl₆。

[0233] (iv) 氢化物系无机固体电解质

[0234] 氢化物系无机固体电解质优选为含有氢原子、且具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子传导性、且具有电子绝缘性的化合物。

[0235] 作为氢化物系无机固体电解质,并无特别限制,例如,可举出LiBH₄、Li₄(BH₄)₃I、3LiBH₄-LiCl等。

[0236] 无机固体电解质在二次电池用含固体电解质组合物中优选为粒子状。在该情况下,无机固体电解质的粒径(体积平均粒径)并无特别限制,优选为0.01μm以上,更优选为0.1μm以上。作为上限,优选为100μm以下,更优选为50μm以下。

[0237] 无机固体电解质的粒径的测定按照下述步骤进行。在20mL样品瓶中,使用水(在水中不稳定的物质的情况下使用庚烷)将无机固体电解质的粒子稀释制备成1质量%的分散液。对稀释后的分散液试样照射10分钟1kHz的超声波,之后立即使用于试验中。使用该分散液试样,并使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-920(商品名,HORIBA,Ltd.制造),在温度25℃下使用测定用石英比色池进行50次的读入,从而获得了体积平均粒径。其他的详细条件等根据需要参考日本工业标准(JIS) Z8828:2013“粒径分析-动态光散射法”中的记载。每个级别制作5个试样并采用其平均值。

[0238] 粒径的调整方法并无特别限制,能够应用公知的方法,例如可举出使用通常的粉碎机或分级机的方法。作为粉碎机或分级机,例如,可优选地使用乳钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、卫星球磨机、行星球磨机以及回转气流型喷磨机或筛子等。在进行粉碎时,能够进行水或甲醇等分散介质共存的湿式粉碎。为了设成所期望的粒径,优选进行分级。分级并无特别限定,能够使用筛子、风力分级机等来进行。关于分级,干式及湿式均能够使用。

[0239] 二次电池用含固体电解质组合物所含有的无机固体电解质可以为1种或2种以上。

[0240] 无机固体电解质在二次电池用含固体电解质组合物中的含量并无特别限制,从粘合性的观点以及分散特性的观点出发,在固体成分100质量%中,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,尤其优选为90质量%以上。作为上限,从相同的观点出发,优选为99.9质量%以下,更优选为99.5质量%以下,尤其优选为99质量%以下。

[0241] 其中,当二次电池用含固体电解质组合物含有后述的活性物质时,二次电池用含固体电解质组合物中的无机固体电解质的含量优选活性物质与无机固体电解质的合计含量在上述范围内。

[0242] 在本发明中,固体成分是指,在1mmHg的大气压下、在氮气氛下、在150℃下对二次

电池用含固体电解质组合物进行了6小时的干燥处理后,不挥发或蒸发而消失的成分。典型而言,是指后述分散介质以外的成分。

[0243] (活性物质)

[0244] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物优选含有能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质。作为活性物质,在以下进行说明,可举出正极活性物质及负极活性物质。

[0245] 在本发明中,有时将含有活性物质(正极活性物质或负极活性物质)的二次电池用含固体电解质组合物称为电极组合物(正极组合物或负极组合物)。

[0246] -正极活性物质-

[0247] 正极活性物质是能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质,优选为能够可逆地嵌入及脱嵌锂离子的活性物质。其材料只要具有上述特性,则并无特别限制,可以是过渡金属氧化物、或硫磺等能够与Li复合化的元素等。

[0248] 其中,作为正极活性物质,优选使用过渡金属氧化物,更优选为具有过渡金属元素 M^a (选自Co、Ni、Fe、Mn、Cu及V中的1种以上的元素)的过渡金属氧化物。并且,可以在该过渡金属氧化物中混合元素 M^b (锂以外的金属周期表的第1(Ia)族的元素、第2(IIa)族的元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P及B等元素)。作为混合量,相对于过渡金属元素 M^a 的量(100摩尔%),优选为0~30摩尔%。更优选以Li/ M^a 的摩尔比成为0.3~2.2的方式进行混合来合成。

[0249] 作为过渡金属氧化物的具体例,可举出(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物、(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物、(MC)含锂过渡金属磷酸化合物、(MD)含锂过渡金属卤代磷酸化合物、及(ME)含锂过渡金属硅酸化合物等。

[0250] 作为(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物的具体例,可举出 $LiCoO_2$ (钴酸锂[LCO])、 $LiNi_2O_2$ (镍酸锂)、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ (镍钴铝酸锂[NCA])、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (镍锰钴酸锂[NMC])及 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (锰镍酸锂)。

[0251] 作为(MB)具有尖晶石型结构的过渡金属氧化物的具体例,可举出 $LiMn_2O_4$ (LMO)、 $LiCoMnO_4$ 、 $Li_2FeMn_3O_8$ 、 $Li_2CuMn_3O_8$ 、 $Li_2CrMn_3O_8$ 及 $Li_2NiMn_3O_8$ 。

[0252] 作为(MC)含锂过渡金属磷酸化合物,例如,可举出 $LiFePO_4$ 及 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等橄榄石型磷酸铁盐、 $LiFeP_2O_7$ 等焦磷酸铁类、 $LiCoPO_4$ 等磷酸钴类、以及 $Li_3V_2(PO_4)_3$ (磷酸钒锂)等单斜晶NASICON型磷酸钒盐。

[0253] 作为(MD)含锂过渡金属卤代磷酸化合物,例如,可举出 Li_2FePO_4F 等氟磷酸铁盐、 Li_2MnPO_4F 等氟磷酸锰盐及 Li_2CoPO_4F 等氟磷酸钴类。

[0254] 作为(ME)含锂过渡金属硅酸化合物,例如,可举出 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoSiO_4 等。

[0255] 在本发明中,优选为(MA)具有层状岩盐型结构的过渡金属氧化物,更优选为LCO或NMC。

[0256] 正极活性物质的形状并无特别限制,但在二次电池用含固体电解质组合物中优选为粒子状。当正极活性物质为粒子状时,正极活性物质的粒径(体积平均粒径)并无特别限制。例如,能够设为0.1~50 μm 。正极活性物质粒子的粒径能够与无机固体电解质的粒径同样地进行测定。

[0257] 通过煅烧法获得的正极活性物质可以在利用水、酸性水溶液、碱性水溶液、有机溶剂进行清洗之后使用。

[0258] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物所含有的正极活性物质可以为1种,也可以为2种以上。

[0259] 正极活性物质在二次电池用含固体电解质组合物中的含量并无特别限制,在固体成分100质量%中,优选为10~97质量%,更优选为30~95质量%,进一步优选为40~93质量%,尤其优选为50~90质量%。

[0260] -负极活性物质-

[0261] 负极活性物质是能够嵌入脱嵌属于周期表第1族或第2族的金属的离子的活性物质,优选为能够可逆地嵌入及脱嵌锂离子的活性物质。其材料只要具有上述特性,则并无特别限制,可举出碳质材料、金属氧化物、金属复合氧化物、锂单体、锂合金、能够与锂形成合金(能够合金化)的负极活性物质等。其中,从可靠性的观点出发,可优选使用碳质材料、金属复合氧化物或锂单体。从能够使全固态二次电池大容量化的观点出发,优选为能够与锂合金化的活性物质。

[0262] 用作负极活性物质的碳质材料是指,实质上由碳构成的材料。例如,能够举出石油沥青、乙炔黑(AB)等炭黑、石墨(天然石墨、气相生长石墨等人造石墨等)、及将PAN(聚丙烯腈)系树脂或糠醇树脂等各种合成树脂进行煅烧而得的碳质材料。此外,还能够举出PAN系碳纤维、纤维素系碳纤维、沥青系碳纤维、气相生长碳纤维、脱水PVA(聚乙烯醇)系碳纤维、木质素碳纤维、玻璃状碳纤维及活性碳纤维等各种碳纤维类、中间相微小球体、石墨晶须以及平板状石墨等。

[0263] 这些碳质材料还能够根据石墨化的程度分为难以石墨化的碳质材料(也称为硬碳。)和石墨系碳质材料。并且,碳质材料优选具有日本特开昭62-22066号公报、日本特开平2-6856号公报、日本特开平3-45473号公报中所记载的面间隔或密度、微晶尺寸。碳质材料无需为单一的材料,还能够使用日本特开平5-90844号公报中所记载的天然石墨与人造石墨的混合物、日本特开平6-4516号公报中所记载的具有包覆层的石墨等。

[0264] 作为碳质材料,可优选使用硬碳或石墨,更优选使用石墨。

[0265] 作为用作负极活性物质的金属或半金属元素的氧化物,只要为能够包藏及释放锂的氧化物,则并无特别限制,可举出金属元素的氧化物(金属氧化物)、金属元素的复合氧化物或与金属元素和半金属元素的复合氧化物(统称为金属复合氧化物。)、半金属元素的氧化物(半金属氧化物)。作为这些氧化物,优选为非晶质氧化物,进而还可优选举出金属元素与周期表第16族的元素的反应产物即硫属化物。在本发明中,半金属元素是指显示出金属元素与非金属元素的中间的性质的元素,通常包含硼、硅、锗、砷、锑及碲这6种元素,进一步包含硒、钋及砹这3种元素。并且,非晶质是指,具有以使用CuK α 射线的X射线衍射法在2 θ 值处在20°~40°的区域具有顶点的宽散射带,也可以具有结晶性衍射线。以2 θ 值在40°~70°观察到的结晶性衍射线中最强的强度优选为以2 θ 值在20°~40°观察到的宽散射带顶点的衍射线强度的100倍以下,更优选为5倍以下,尤其优选为不具有结晶性衍射线。

[0266] 在由上述非晶质氧化物及硫属化物构成的化合物组中,更优选为半金属元素的非晶质氧化物或上述硫属化物,尤其优选为选自周期表第13(IIIB)族~15(VB)族的元素(例如Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb以及Bi)中的单独1种或由它们的2种以上的组合形成的(复合)氧

化物或硫属化物。作为优选的非晶质氧化物及硫属化物的具体例,例如,可优选举出 Ga_2O_3 、 GeO 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 GeS 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 或 Sb_2S_5 。

[0267] 作为能够与以Sn、Si、Ge为中心的非晶质氧化物同时使用的负极活性物质,可优选举出能够包藏和/或释放锂离子或锂金属的碳质材料、锂单体、锂合金、能够与锂合金化的负极活性物质。

[0268] 从高电流密度充放电特性的观点出发,金属或半金属元素的氧化物、尤其金属(复合)氧化物及上述硫属化物优选含有钛及锂中的至少一者作为构成成分。作为含有锂的金属复合氧化物(锂复合金属氧化物),例如,可举出氧化锂与上述金属(复合)氧化物或上述硫属化物的复合氧化物,更具体而言,可举出 Li_2SnO_2 。

[0269] 负极活性物质、例如金属氧化物还优选含有钛元素(钛氧化物)。具体而言,由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (钛酸锂[LTO])在包藏释放锂离子时体积变动小,因此急速充放电特性优异,并且能够抑制电极劣化而提高锂离子二次电池的寿命,从这点而言优选。

[0270] 关于作为负极活性物质的锂合金,只要为通常用作二次电池的负极活性物质的合金,则并无特别限制,例如,可举出锂-铝合金,具体而言,可举出将锂作为基金属并添加10质量%的铝而得的锂铝合金。

[0271] 关于能够与锂形成合金的负极活性物质,只要为通常用作二次电池的负极活性物质的物质,则并无特别限制。作为这种活性物质,可举出具有硅元素或锡元素的(负极)活性物质(合金等)、Al及In等各金属,优选为具有能够实现更高电池容量的硅元素的负极活性物质(含硅元素活性物质),更优选为硅元素的含量为所有构成元素的50摩尔%以上的含硅元素活性物质。

[0272] 通常,含有这些负极活性物质的负极(例如,含有含硅元素活性物质的Si负极、含有具有锡元素的活性物质的Sn负极等)与碳负极(石墨及乙炔黑等)相比,能够包藏更多的Li离子。即,每单位质量的Li离子的包藏量增加。因此,能够使电池容量(能量密度)变大。其结果,具有能够延长电池驱动时间这一优点。

[0273] 作为含硅元素活性物质,例如可举出Si、 SiO_x ($0 < x \leq 1$)等硅材料、以及含有钛、钒、铬、锰、镍、铜、镧等的含硅合金(例如, LaSi_2 、 VSi_2 、La-Si、Gd-Si、Ni-Si)或组织化的活性物质(例如, LaSi_2/Si)、除此以外,可举出 SnSiO_3 、 SnSiS_3 等含有硅元素及锡元素的活性物质等。另外, SiO_x 其本身能够用作负极活性物质(半金属氧化物),并且,由于通过全固态二次电池的运行而生成Si,因此能够用作能够与锂合金化的负极活性物质(其前体物质)。

[0274] 作为具有锡元素的负极活性物质,例如可举出Sn、 SnO 、 SnO_2 、 SnS 、 SnS_2 、以及上述含有硅元素及锡元素的活性物质等。并且,还能够举出与氧化锂的复合氧化物、例如 Li_2SnO_2 。

[0275] 在本发明中,能够无特别限制地使用上述负极活性物质,但从电池容量的观点出发,作为负极活性物质,能够与锂合金化的负极活性物质为优选方式,其中,更优选为上述硅材料或含硅合金(含有硅元素的合金),进一步优选含有硅(Si)或含硅合金。

[0276] 通过上述煅烧法获得的化合物的化学式能够通过将电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法作为测定方法、将煅烧前后的粉体的质量差作为简便法来算出。

[0277] 负极活性物质的形状并无特别限制,但在二次电池用含固体电解质组合中优选为粒子状。当负极活性物质为粒子状时,负极活性物质的粒径并无特别限制,优选为0.1~

60 μm 。负极活性物质粒子的粒径能够以与无机固体电解质的粒径相同的方式进行测定。

[0278] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物所含有的负极活性物质可以为1种,也可以为2种以上。

[0279] 负极活性物质在二次电池用含固体电解质组合物中的含量并无特别限制,在固体成分100质量%中,优选为10~90质量%,更优选为20~85质量%,更优选为30~80质量%,进一步优选为40~75质量%。

[0280] 在本发明中,在通过二次电池的充电来形成负极活性物质层的情况下,代替上述负极活性物质,能够使用在全固态二次电池内产生的属于周期表第1族或第2族的金属的离子。通过使该离子与电子键合而使其作为金属析出,能够形成负极活性物质层。

[0281] -活性物质的覆盖-

[0282] 可以用不同的金属氧化物对正极活性物质及负极活性物质的表面进行表面包覆。作为表面包覆剂,可举出含有Ti、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si或Li的金属氧化物等。具体而言,可举出钛酸尖晶石、钽系氧化物、铌系氧化物、铌酸锂系化合物等,具体而言,可举出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等。

[0283] 并且,可以用硫或磷对包含正极活性物质或负极活性物质的电极表面进行表面处理。

[0284] 此外,可以在上述表面包覆的前后,通过活性光线或活性气体(等离子体等)对正极活性物质或负极活性物质的粒子表面实施表面处理。

[0285] (导电助剂)

[0286] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物也可以含有导电助剂。

[0287] 作为导电助剂,并无特别限制,能够使用作为通常的导电助剂已知的导电助剂。例如,可以是作为电子传导性材料的天然石墨、人造石墨等石墨类、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、炉法炭黑等炭黑类、针状焦等无定形碳、气相生长碳纤维或碳纳米管等碳纤维类、石墨烯或富勒烯等碳质材料,也可以是铜、镍等的金属粉末、金属纤维,也可以使用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚苯撑衍生物等导电性高分子。

[0288] 在本发明中,当同时使用活性物质和导电助剂时,在上述导电助剂中,将在对电池进行充放电时不产生属于周期表第1族或第2族的金属的离子(优选为Li离子)的嵌入和脱嵌且不作为活性物质发挥功能的物质作为导电助剂。因此,在导电助剂中,将在对电池进行充放电时在活性物质层中能够作为活性物质发挥功能的分类为活性物质而非导电助剂。在对电池进行充放电时是否作为活性物质发挥功能是不能唯一地确定的,而是通过与活性物质的组合来确定。

[0289] 在二次电池用含固体电解质组合物中,导电助剂优选为粒子状。当导电助剂为粒子状时,导电助剂的粒径(体积平均粒径)并无特别限制,例如,优选为0.02~1.0 μm ,更优选为0.03~0.5 μm 。导电助剂的粒径能够以与无机固体电解质的粒径相同的方式进行测定。

[0290] 二次电池用含固体电解质组合物所含有的导电助剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0291] 当本发明的二次电池用含固体电解质组合物包含导电助剂时,二次电池用含固体电解质组合物中的导电助剂的含量在固体成分100质量%中,优选为0~10质量%,更优选

为1~5质量%。

[0292] (分散介质)

[0293] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物可以含有分散介质。

[0294] 关于二次电池用含固体电解质组合物所含有的分散介质,可举出源自粘合剂组合物的分散介质、制备二次电池用含固体电解质组合物时使用的分散介质等。作为这种分散介质,只要是分散或溶解上述各成分的分散介质且在使用环境中显示液态的有机化合物即可,例如可举出在粘合剂组合物中说明的上述有机溶剂,优选的分散介质也相同。制备二次电池用含固体电解质组合物时所使用的分散介质可以为与粘合剂组合物中的分散介质相同的种类,也可以为不同的种类。

[0295] 二次电池用含固体电解质组合物所含有的分散介质可以为1种,也可以为2种以上。

[0296] 二次电池用含固体电解质组合物中的分散介质的含量并无特别限制,能够适当地设定。例如,在二次电池用含固体电解质组合物中,分散介质的含量优选为20~80质量%,更优选为30~70质量%,尤其优选为40~60质量%。

[0297] (锂盐)

[0298] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物也优选含有锂盐(支持电解质)。作为锂盐,优选为通常在这种产品中使用的锂盐,并无特别限制,例如优选为日本特开2015-088486号公报的0082~0085段中所记载的锂盐。当本发明的二次电池用含固体电解质组合物包含锂盐时,相对于固体电解质100质量份,锂盐的含量优选为0.1质量份以上,更优选为5质量份以上。作为上限,优选为50质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0299] (分散剂)

[0300] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物中,上述聚合物粘合剂还作为分散剂而发挥功能,因此可以不含有该聚合物粘合剂以外的分散剂,但也可以含有分散剂。作为分散剂,能够适当地选择通常在全固态二次电池中使用的分散剂来使用。通常,优选使用具有粒子吸附及空间排斥和/或静电排斥功能的化合物。

[0301] (其他添加剂)

[0302] 本发明的二次电池用含固体电解质组合物能够适当地含有离子液体、增稠剂、交联剂(通过自由基聚合、缩聚或开环聚合进行交联反应的物质等)、聚合引发剂(通过热或光而产生酸或自由基的物质等)、消泡剂、流平剂、脱水剂、抗氧化剂等作为上述各成分以外的其他成分。离子液体是为了进一步提高离子传导率而含有的液体,能够无特别限制地使用公知的液体。并且,可以含有上述粘合剂形成聚合物以外的聚合物、通常使用的粘合剂等。

[0303] <构成层形成材料的制备>

[0304] 本发明的构成层形成材料能够通过将上述粘合剂组合物和根据用途的上述各成分例如利用上述混合机进行混合,作为混合物,优选作为浆料来制备。并且,也能够不制备上述粘合剂组合物而制备构成层形成材料,例如,也能够将上述聚合物粘合剂、上述含金属元素成分及根据用途的上述各成分以成为构成层形成材料中的规定的含量的比例进行混合而制备构成层形成材料。混合条件并无特别限制,例如,可举出上述粘合剂组合物的制备中的混合条件。另外,由于无机固体电解质容易与水分反应,因此优选在干燥空气下或非活性气体中进行混合。

[0305] [非水二次电池用片材]

[0306] 能够使用本发明的构成层形成材料来制作非水二次电池用片材。该非水二次电池用片材为能够形成非水二次电池的电极层的片状成型体,根据其用途包括各种方式。

[0307] 以下,对作为非水二次电池用片材的优选的一方式的全固态二次电池用片材进行说明,该全固态二次电池用片材的下述内容还能够应用于非水二次电池用片材。

[0308] <全固态二次电池用片材>

[0309] 本发明的全固态二次电池用片材为能够形成全固态二次电池的构成层的片状成型体,根据其用途包括各种方式。例如,可举出优选用于固体电解质层的片材(也称为全固态二次电池用固体电解质片)、优选用于电极或电极与固体电解质层的层叠体的片材(全固态二次电池用电极片)等。在本发明中,将这些各种片材统称为全固态二次电池用片材。

[0310] 在本发明中,构成全固态二次电池用片材的各层可以是单层结构,也可以是多层结构。

[0311] 关于全固态二次电池用片材,固体电解质层或活性物质层由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成。由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成的构成层由源自二次电池用含固体电解质组合物的成分形成,通常在固体粒子(无机固体电解质及导电助剂、以及活性物质)与聚合物粘合剂混合存在的状态下牢固地密合(粘合)。并且,聚合物粘合剂优选与含金属元素成分相互作用而凝聚。

[0312] 该全固态二次电池用片材能够通过适当地剥离基材或直接嵌入到全固态二次电池中来实现全固态二次电池的低电阻化。

[0313] 本发明的全固态二次电池用固体电解质片只要为具有固体电解质层的片材即可,可以为固体电解质层形成于基材上的片材,也可以为不具有基材且由固体电解质层形成的片材(将基材剥离掉的片材)。全固态二次电池用固体电解质片除了固体电解质层以外,还可以具有其他层。作为其他层,例如,可举出保护层(剥离片)、集电体、涂层等。全固态二次电池用固体电解质片所具有的固体电解质层优选由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成。该固体电解质层中的各成分的含量并无特别限定,优选与本发明的二次电池用含固体电解质组合物的固体成分中的各成分的含量含义相同。构成全固态二次电池用固体电解质片的各层的层厚与在后述的全固态二次电池中说明的各层的层厚相同。

[0314] 作为基材,只要能够支撑固体电解质层,则并无特别限定,可举出在后述的集电体中说明的材料、有机材料、无机材料等片材体(板状体)等。作为有机材料,可举出各种聚合物等,具体而言,可举出聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚乙烯及纤维素等。作为无机材料,例如,可举出玻璃及陶瓷等。

[0315] 本发明的全固态二次电池用电极片(也简称为“电极片”)只要为具有活性物质层的电极片即可,可以为活性物质层形成于基材(集电体)上的片材,也可以为不具有基材且由活性物质层形成的片材(将基材剥离掉的片材)。该电极片通常为具有集电体及活性物质层的片材,但也包括依次具有集电体、活性物质层及固体电解质层的方式、以及依次具有集电体、活性物质层、固体电解质层及活性物质层的方式。电极片所具有的活性物质层、适当的固体电解质层优选由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成。该固体电解质层或活性物质层中的各成分的含量并无特别限定,优选与本发明的二次电池用含固体电解质组合物的固体成分中的各成分的含量含义相同。构成本发明的电极片的各层的层厚与在后述

的全固态二次电池中说明的各层的层厚相同。电极片可以具有上述的其他层。

[0316] 另外,当固体电解质层或活性物质层不是由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成时,由通常的构成层形成材料形成。

[0317] 关于本发明的全固态二次电池用片材,构成层中的至少1个层由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成。因此,本发明的全固态二次电池用片材具备在抑制固体粒子的界面电阻的上升的同时使固体粒子牢固地粘合的构成层。因此,通过将该构成层嵌入到全固态二次电池中,能够实现全固态二次电池的低电阻(高传导率)化。本发明的全固态二次电池用片材可优选用作作为全固态二次电池的构成层而被嵌入的片状部件。

[0318] [全固态二次电池用片材的制造方法]

[0319] 本发明的全固态二次电池用片材的制造方法并无特别限制,能够通过使用本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成上述构成层来制造。可优选举出在基材或集电体上(可以经由其他层。)进行制膜(涂布干燥)而形成由二次电池用含固体电解质组合物构成的层(涂布干燥层)的方法。由此,能够制作具有基材或集电体及涂布干燥层的全固态二次电池用片材。在此,涂布干燥层是指通过涂布本发明的二次电池用含固体电解质组合物并使分散介质及有机溶剂干燥而形成的层(即,使用本发明的二次电池用含固体电解质组合物而成且由从本发明的二次电池用含固体电解质组合物中去除分散介质及有机溶剂的组成构成的层)。在不损害本发明的效果的范围内,构成层及涂布干燥层中可以残留有分散介质及有机溶剂,作为残留量,例如在各层中,能够设为3质量%以下。

[0320] 在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,关于涂布、干燥等各工序,在下述全固态二次电池的制造方法中进行说明。

[0321] 在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,还能够对以上述方式获得的涂布干燥层进行加压。关于加压条件等,在后述的全固态二次电池的制造方法中进行说明。

[0322] 并且,在本发明的全固态二次电池用片材的制造方法中,还能够将基材、保护层(尤其剥离片)等剥离。

[0323] [非水二次电池]

[0324] 本发明的非水二次电池具有正极活性物质层、与该正极活性物质层对置的负极活性物质层、及配置于正极活性物质层与负极活性物质层之间的电解质层。本发明的非水二次电池只要在正极活性物质层与负极活性物质层之间具有电解质层,则除此以外的结构并无特别限定,例如能够采用与非水二次电池有关的公知的结构。

[0325] <全固态二次电池>

[0326] 以下,对作为非水二次电池的优选方式的全固态二次电池进行说明。

[0327] 本发明的全固态二次电池具有正极活性物质层、与该正极活性物质层对置的负极活性物质层、及配置于正极活性物质层与负极活性物质层之间的固体电解质层。本发明的全固态二次电池只要在正极活性物质层与负极活性物质层之间具有固体电解质层,则除此以外的结构并无特别限定,例如能够采用与全固态二次电池有关的公知的结构。正极活性物质层优选形成于正极集电体上且构成正极。负极活性物质层优选形成于负极集电体上且构成负极。在本发明中,构成全固态二次电池的各构成层(包括集电体等。)可以为单层结构,也可以为多层结构。

[0328] 优选固体电解质层、负极活性物质层及正极活性物质层中的至少一个由本发明的

二次电池用含固体电解质组合物形成。并且,固体电解质层和负极活性物质层及正极活性物质层中的任一者均由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成也是优选方式之一。负极活性物质层及正极活性物质层均由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成也是另一优选方式之一。并且,关于负极(负极集电体与负极集电体的层叠体)及正极(正极集电体与正极集电体的层叠体),优选其中任一者由本发明的全固态二次电池用电极片形成,两者均由本发明的全固态二次电池用电极片形成也是优选方式之一。在本发明中,所有层由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成也是优选方式之一。

[0329] 在本发明中,用本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成全固态二次电池的构成层包括用本发明的全固态二次电池用片材(其中,在具有由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成的层以外的层的情况下,去除该层的片材)形成构成层的方式。另外,当活性物质层或固体电解质层不是由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成时,能够使用公知的材料。

[0330] 在本发明中,构成全固态二次电池的各构成层(包括集电体等。)可以为单层结构,也可以为多层结构。

[0331] <正极活性物质层、固体电解质层、负极活性物质层>

[0332] 关于由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成的固体电解质层及活性物质层优选所含有的成分种类及其含量,与本发明的二次电池用含固体电解质组合物的固体成分中的相同。

[0333] 负极活性物质层、固体电解质层及正极活性物质层的厚度分别并无特别限制。考虑通常的全固态二次电池的尺寸,各层的厚度分别优选为 $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$,更优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上且小于 $500 \mu\text{m}$ 。在本发明的全固态二次电池中,进一步优选任一层的厚度为 $50 \mu\text{m}$ 以上且小于 $500 \mu\text{m}$ 。

[0334] <集电体>

[0335] 正极活性物质层及负极活性物质层分别可以在与固体电解质层相反的一侧具备集电体。作为正极集电体及负极集电体,优选为电子导体。在本发明中,有时将正极集电体及负极集电体中的任一个或这两者合起来简称为集电体。

[0336] 作为形成正极集电体的材料,除了铝、铝合金、不锈钢、镍及钛等以外,优选为对铝或不锈钢的表面进行了碳、镍、钛或银处理的材料(形成有薄膜的材料),其中,更优选为铝及铝合金。

[0337] 作为形成负极集电体的材料,除了铝、铜、铜合金、不锈钢、镍及钛等以外,优选为对铝、铜、铜合金或不锈钢的表面进行了碳、镍、钛或银处理的材料,更优选为铝、铜、铜合金及不锈钢。

[0338] 集电体的形状通常使用膜片状,还能够使用网状物、穿孔体、板条体、多孔体、发泡体、纤维组的成型体等。

[0339] 集电体的厚度并无特别限制,优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。并且,还优选通过表面处理在集电体的表面形成凹凸。

[0340] <其他结构>

[0341] 在本发明中,可以在负极集电体、负极活性物质层、固体电解质层、正极活性物质层及正极集电体的各层之间或其外侧适当地插入或配设功能性的层或部件等。

[0342] <壳体>

[0343] 本发明的全固态二次电池根据用途,可以以上述结构直接用作全固态二次电池,但为了使其成为干电池的形态,优选进一步封装到适当的壳体中使用。壳体可以是金属性的壳体,也可以是树脂(塑料)制的壳体。在使用金属性壳体的情况下,例如,能够举出铝合金或不锈钢制的壳体。优选将金属性壳体分为正极侧壳体及负极侧壳体并将其分别与正极集电体及负极集电体进行电连接。优选正极侧的壳体与负极侧的壳体经由短路防止用垫圈接合而一体化。

[0344] <全固态二次电池的优选实施方式>

[0345] 以下,参考图1,对本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池进行说明,但本发明并不限于此。

[0346] 图1是将本发明的优选实施方式所涉及的全固态二次电池(锂离子二次电池)示意化来表示的剖视图。本实施方式的全固态二次电池10从负极侧观察时依次具有负极集电体1、负极活性物质层2、固体电解质层3、正极活性物质层4、正极集电体5。各层分别接触,呈相邻的结构。通过采用这样的结构,在充电时向负极侧供给电子(e^-),并在该处积蓄锂离子(Li^+)。另一方面,在放电时,积蓄在负极的锂离子(Li^+)返回到正极侧,向工作部位6供给电子。在图示的例子中,在工作部位6处将灯泡用作模型,通过放电将该灯泡点亮。

[0347] 在将具有图1所示的层结构的全固态二次电池放入2032型扣式电池壳11中的情况下,有时也会如下区分称呼:将该全固态二次电池称为全固态二次电池用层叠体12,将该全固态二次电池用层叠体12放入2032型扣式电池壳11中而制作的电池称为(扣式)全固态二次电池13。

[0348] (正极活性物质层、固体电解质层、负极活性物质层)

[0349] 在全固态二次电池10中,正极活性物质层、固体电解质层及负极活性物质层均由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成。正极活性物质层4、固体电解质层3及负极活性物质层2所含有的无机固体电解质、聚合物粘合剂及含金属元素成分分别可以为相同的种类,也可以为不同的种类。并且,正极活性物质层4及负极活性物质层2所含有的导电助剂可以为相同的种类,也可以为不同的种类。

[0350] 在本发明中,将正极活性物质层及负极活性物质层中的任一者或两者简称为活性物质层或电极活性物质层。并且,将正极活性物质及负极活性物质中的任一者或将两者合起来简称为活性物质或电极活性物质。

[0351] 固体电解质层含有具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、上述聚合物粘合剂、上述含金属元素成分及在不损害本发明的效果的范围内的上述任意成分等,通常不含有正极活性物质和/或负极活性物质。

[0352] 正极活性物质层含有具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、上述聚合物粘合剂、上述含金属元素成分、正极活性物质、优选为导电助剂及不损害本发明的效果的范围内的上述任意成分等。

[0353] 负极活性物质层含有具有属于周期表第1族或第2族的金属的离子的传导性的无机固体电解质、上述聚合物粘合剂、上述含金属元素成分、负极活性物质、优选为导电助剂及不损害本发明的效果的范围内的上述任意成分等。

[0354] 在全固态二次电池10中,能够将负极活性物质层设为锂金属层。作为锂金属层,可

举出将锂金属的粉末堆积或成型而成的层、锂箔及锂蒸镀膜等。与上述负极活性物质层的上述厚度无关地,例如,锂金属层的厚度能够设为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

[0355] 在本发明中,若由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成构成层,则能够实现低电阻的全固态二次电池。并且,本发明的全固态二次电池由于具有低电阻,因此也能够取出大电流。

[0356] (集电体)

[0357] 正极集电体5及负极集电体1分别如上所述。

[0358] 在上述全固态二次电池10中,当具有由本发明的二次电池用含固体电解质组合物形成的构成层以外的构成层时,也能够应用由公知的构成层形成材料形成的层。

[0359] 并且,各层可以构成为单层,也可以构成为多层。

[0360] [非水二次电池的制造]

[0361] 非水二次电池能够使用本发明的构成层形成材料通过常规方法来制造。

[0362] 例如,全固态二次电池能够通过使用本发明的二次电池用含固体电解质组合物等形成上述各层来制造。具体而言,本发明的全固态二次电池能够通过进行包括(经由)如下工序的方法(本发明的全固态二次电池用片材的制造方法)来制造,该工序为将本发明的二次电池用含固体电解质组合物适当地涂布于基材(例如,成为集电体的金属箔)上而形成涂膜(进行制膜)的工序。

[0363] 更具体而言,在作为正极集电体的金属箔上,作为正极材料,涂布干燥含有正极活性物质的正极组合物而形成正极活性物质层,从而制作全固态二次电池用正极片。接着,通过在该正极活性物质层上涂布干燥用于形成固体电解质层的含固体电解质组合物以形成固体电解质层。此外,在固体电解质层上,作为负极材料,涂布干燥含有负极活性物质的负极组合物而形成负极活性物质层。通过在负极活性物质层上层叠负极集电体(金属箔),能够获得在正极活性物质层与负极活性物质层之间夹持有固体电解质层的结构的全固态二次电池。还能够将其封装到壳体来制成所期望的全固态二次电池。

[0364] 并且,还能够与各层的形成方法相反地在负极集电体上形成负极活性物质层、固体电解质层及正极活性物质层并层叠正极集电体来制造全固态二次电池。

[0365] 作为其他方法,可举出如下方法。即,以上述方式制作全固态二次电池用正极片。并且,在作为负极集电体的金属箔上,作为负极材料,涂布干燥含有负极活性物质的负极组合物而形成负极活性物质层,从而制作全固态二次电池用负极片。接着,在这些片材中的任一个的活性物质层上,以上述方式形成固体电解质层。此外,在固体电解质层上,将全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片中的另一者以使固体电解质层与活性物质层接触的方式进行层叠。以这种方式,能够制造全固态二次电池。

[0366] 并且,作为其他方法,可举出如下方法。即,以上述方式制作全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片。并且,除此之外,通过将含固体电解质组合物涂布于基材上来制作由固体电解质层构成的全固态二次电池用固体电解质片。此外,使用全固态二次电池用正极片及全固态二次电池用负极片以夹持从基材剥离的固体电解质层的方式进行层叠。以这种方式,能够制造全固态二次电池。

[0367] 此外,以上述方式制作全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负极片及全固态二次电池用固体电解质片。接着,将全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负

极片和全固态二次电池用固体电解质片层叠成正极活性物质层或负极活性物质层与固体电解质层接触的状态并进行加压。如此,将固体电解质层转印到全固态二次电池用正极片或全固态二次电池用负极片。然后,将剥离全固态二次电池用固体电解质片的基材而得到的固体电解质层和全固态二次电池用负极片或全固态二次电池用正极片(以使负极活性物质层或正极活性物质层与固体电解质层接触的状态)层叠并进行加压。以这种方式,能够制造全固态二次电池。该方法中的加压方法及加压条件等并无特别限制,能够应用于后述的加压工序中说明的方法及加压条件等。

[0368] 固体电解质层等例如在基板或活性物质层上在后述的加压条件下对含固体电解质组合物等进行加压成型而形成。

[0369] 在上述制造方法中,只要在含固体电解质组合物、正极组合物及负极组合物中的任一个中使用本发明的二次电池用含固体电解质组合物即可,也能够所有组合物中使用本发明的二次电池用含固体电解质组合物。

[0370] 当由除本发明的二次电池用含固体电解质组合物以外的组合物形成固体电解质层或活性物质层时,作为其材料,可举出通常使用的组合物等。并且,还能够制造全固态二次电池时不形成负极活性物质层,而使通过后述的初始化或使用时的充电而积蓄于负极集电体中的属于周期表第1族或第2族的金属的离子与电子键合而使其作为金属析出于负极集电体等上,由此形成负极活性物质层。

[0371] <各层的形成(成膜)>

[0372] 构成层形成材料的涂布方法并无特别限制,能够适当地选择。例如,可举出涂布(优选为湿式涂布)、喷涂、旋转涂布、浸涂、狭缝涂布、条纹涂布、棒涂。涂布温度并无特别限定,例如可举出非加热下通常室温程度的温度范围(例如15~30°C)。

[0373] 此时,二次电池用含固体电解质组合物可以分别涂布之后实施干燥处理,也可以在多层涂布之后进行干燥处理。干燥温度并无特别限制。下限优选为30°C以上,更优选为60°C以上,进一步优选为80°C以上。上限优选为300°C以下,更优选为250°C以下,进一步优选为200°C以下。通过在这种温度范围内进行加热,能够去除分散介质及有机溶剂而使其成为固体状态(涂布干燥层)。并且,由于不会使温度过高且不会损伤非水二次电池的各部件,因此优选。由此,在非水二次电池中,显示出优异的综合性能,且能够获得良好的粘合性及良好的离子传导率。

[0374] 优选在涂布构成层形成材料之后、重合构成层之后或制作非水二次电池之后,对各层或非水二次电池进行加压。并且,还优选在层叠各层的状态下进行加压。作为加压方法可举出液压缸冲压机等。作为加压压力并无特别限制,通常优选在5~1500MPa的范围内。

[0375] 并且,所涂布的构成层形成材料可以在加压的同时进行加热。作为加热温度,并无特别限制,通常在30~300°C的范围内。还能够比无机固体电解质的玻璃化转变温度高的温度下进行冲压。另外,还能够比聚合物粘合剂中所包含的聚合物的玻璃化转变温度高的温度下进行冲压。但是,通常为不超过该聚合物的熔点的温度。

[0376] 加压可以在预先将涂布溶剂或分散介质及有机溶剂进行干燥的状态下进行,也可以在残留有溶剂或分散介质及有机溶剂的状态下进行。

[0377] 另外,可以同时涂布各组合物,也可以同时和/或逐步地进行涂布、干燥、冲压。可以在涂布于不同的基材之后,通过转印进行层叠。

[0378] 作为制膜方法(涂布、干燥、(加热下)加压)中的气氛,并无特别限制,可以为大气压下、干燥空气下(露点-20°C以下)、非活性气体中(例如,氩气中,氦气中,氮气中)等中的任意气氛。

[0379] 冲压时间可以经短时间(例如,在几小时以内)施加高压,也可以经长时间(1天以上)施加中等程度的压力。除了全固态二次电池用片材以外,例如在全固态二次电池的情况下,为了持续施加中等程度的压力,还能够使用全固态二次电池的约束件(螺丝紧固压力等)。对片材表面等受压部的冲压压力可以是均匀的,也可以是不同的压力。能够根据受压部的面积或膜厚而改变冲压压力。并且,还能够对同一部位阶段性地变更为不同压力。冲压面可以是平滑的,也可以是粗糙的。

[0380] <初始化>

[0381] 以上述方式制造的非水二次电池优选在制造之后或使用之前进行初始化。初始化并无特别限制,例如,能够通过提高冲压压力的状态下进行首次充放电、然后,释放压力直至达到非水二次电池的通常使用压力来进行。

[0382] [非水二次电池的用途]

[0383] 本发明的非水二次电池能够应用于各种用途。应用方式并无特别限制,例如,在搭载于电子设备的情况下,可举出笔记本电脑、笔输入计算机、移动式计算机、电子书阅读器、移动电话、无线电话子机、寻呼机、手持终端、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、立体声耳机、摄录机、液晶电视、手提式吸尘器、便携式CD、小型磁盘、电动剃须刀、收发器、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源等。作为其他民用品,可举出汽车(电动汽车等)、电动车、马达、照明器具、玩具、游戏机、负荷调节器、钟表、闪光灯、照相机、医疗器械(心脏起搏器、助听器、肩部按摩机等)等。此外,能够用作各种军用品、航空用品。并且,还能够与太阳能电池组合。

[0384] 实施例

[0385] 以下,根据实施例对本发明进行进一步详细的说明,但本发明并不限于此而被解释。以下的实施例中,只要没有特别说明,则表示组成的“份”及“%”为质量基准。在本发明中,“室温”是指25°C。

[0386] [实施例1]

[0387] 关于实施例1,制备或制作各种组合物及各全固态二次电池用片材,制造全固态二次电池,并评价了全固态二次电池的电池特性。

[0388] 1. 聚合物的合成及粘合剂组合物的制备

[0389] 如下合成了后述表1-1及表1-2(统称为表1。)所示的聚合物P1~P24、P27~P33及T1~T5。

[0390] [合成例P1]聚合物P1的合成

[0391] 向100mL量筒中加入丙烯酸月桂酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)10g及聚合引发剂V-601(商品名,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)1g,并溶解于丁酸丁酯10g中而制备了单体溶液。

[0392] 向300mL三口烧瓶中加入丁酸丁酯30g,并在80°C下搅拌后经2小时滴加了上述单体溶液。滴加结束后,升温至90°C,并搅拌了2小时。将所获得的聚合液倒入到甲醇100g中,搅拌10分钟后,静置了10分钟。将除去上清液后获得的沉淀物溶解于丁酸丁酯15g中,在

30hPa、60°C下加热1小时,蒸馏去除了甲醇。

[0393] 以这种方式,合成聚合物P1,获得了该聚合物的溶液P1(浓度40质量%)。

[0394] [合成例P2~P24、P28~P32及T1~T5]聚合物P2~P24、P28~P32及T1~T5的合成

[0395] 在合成例P1中,使用以使聚合物P2~P24、P28~P32及T1~T5分别成为后述表1所示的组成(构成成分的种类及含量)的方式导入各构成成分的化合物,适当地将聚合引发剂量适当调整为表1所示的重均分子量,除此以外,以与合成例P1相同的方式合成聚合物P2~P24、P28~P32及T1~T5,获得了各聚合物的溶液P2~P24、P28~P32及T1~T5(均为浓度40质量%)。

[0396] 另外,聚合物P11成为源自马来酸的构成成分中的酸酐基与甲醇反应而裂解的单甲酯体。

[0397] [合成例P27]聚合物P27的合成

[0398] 向高压釜中装入丙烯酸正丁酯500份、苯乙烯200份、甲基丙烯酸5份、二乙烯基苯10份、作为乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚(Kao Corporation制造,EMULGEN108)25份、离子交换水1500份、作为聚合引发剂的偶氮二丁腈15份,并充分进行了搅拌。然后,加热至80°C进行聚合。而且,聚合引发后,冷却而停止聚合反应,然后,将溶剂置换为丁酸丁酯,由此合成聚合物P27,获得了该聚合物粒子的胶乳P27(浓度30质量%,在表1中标记为“胶乳A”)。

[0399] 在该胶乳P27中,源自甲基丙烯酸的构成成分MA的含量为0.7质量%。

[0400] [制备例S-1~S-24、S-27~S-32及T-1~T-5]粘合剂组合物S-1~S-24、S-27~S-32及T-1~T-5的制备

[0401] 在室温下,向上述合成例P1~P24、P27~P32及T1~T5中合成的聚合物溶液P1~P24、P27~P32及T1~T5中,以成为表1所示的含量 C_{MB} 的比例添加表1所示的含金属元素成分,以使聚合物的固体成分浓度成为表1的“聚合物粘合剂”一栏的“含量 C_{PB} ”一栏所示的含量的方式适当地调整表1所示的分散介质的含量并进行混合,由此分别制备了粘合剂组合物S-1~S-24、S-27~S-32及T-1~T-5。

[0402] 所制备的粘合剂组合物T-1不含有粒径10 μm 以下的含金属元素成分。

[0403] [制备例S-25、S-26及S-33]粘合剂组合物S-25、S-26及S-33的制备

[0404] 在室温下,适当地使用表1-2所示的分散介质,将聚酯A(聚己内酯,Aldrich公司制造)、聚碳酸酯A(聚碳酸亚丙酯,Aldrich公司制造)或作为聚合物P33的SEBS共聚物(SEPTON 8004,KURARAY CO.,LTD.制造,在表1中标记为“SEBS”)与表1-2所示的含金属元素成分以使聚合物的固体成分浓度成为表1-2的“聚合物粘合剂”一栏的“含量 C_{PB} ”一栏所示的含量且含金属元素成分的含量成为表1-2所示的含量 C_{MB} 的方式进行混合,分别制备了粘合剂组合物S-25、S-26及S-33。

[0405] 将各粘合剂组合物的详细内容示于表1。

[0406] 将构成所合成的各聚合物的构成成分的种类、含量及重均分子量(基于上述方法的测定值)示于表1的“聚合物粘合剂”一栏中。并且,表1的“聚合物粘合剂”一栏的“含量 C_{PB} ”表示粘合剂组合物中的聚合物粘合剂的含量(固体成分浓度)。另外,表1中的“含量”的单位除了含量 C_{MB} 以外均为质量%,但在表1中省略。

[0407] 并且,表1的“含金属元素成分”一栏的“HMCTS”表示六甲基环三硅氧烷。在同一栏的“状态”一栏中,将粘合剂组合物中的含金属元素成分的状态(溶解(在表1中标记为“溶

解”)或不溶解而以粒子状分散(在表1中标记为“粒子”))作为通过上述方法确认的结果而示出。当含金属元素成分以粒子的形式存在时,一并记载上述方法中的粒径。在粘合剂组合物S-1~S-15、S-18~S-28、S-33、T-3及T-4中,使用了粒径 $0.1\mu\text{m}$ 的各含金属元素成分,但由于粘合剂组合物S-14及S-15的含量多,因此未溶解而以维持粒径的粒子状存在。并且,在粘合剂组合物S-16、S-29、T-2及T-5中,使用了表1所示的粒径的氧化铝(在粘合剂组合物T-2中,由于粒径大,因此即使含量少也不会溶解而以粒子状存在。另一方面,在S-29及T-5中,由于含量多,因此未溶解,以维持粒径的粒子状存在。)。在粘合剂组合物S-30~S-32中,所使用的六甲基环三硅氧烷溶解于组合物中。

[0408] 此外,算出各粘合剂组合物中的含金属元素成分的含量 C_{MB} 相对于聚合物粘合剂的含量 C_{PB} 的比率 $[C_{\text{MB}}/C_{\text{PB}}]$,并示于表1的“比率 $[C_{\text{MB}}/C_{\text{PB}}]$ ”一栏中。

[0409] 另外,使用了聚合物溶液的粘合剂组合物均为非水溶性组合物,聚合物粘合剂溶解于分散介质中。

[0410]

[表1-1]

No.	聚合物	聚合物粘合剂										分散介质			含金属元素成分		状态
		构成成分A		构成成分MA		构成成分MC		重均分子量		含量		含量C _{sp}	含量C _{sp} (ppm)	比率 [C _{sp} /C _{sp}]			
		含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量							
S-1	P1	丙烯酸月桂酯	100	-	-	-	-	3.0×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-2	P2	丙烯酸月桂酯	99.5	丙烯酸	0.5	-	-	3.1×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-3	P3	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-4	P4	丙烯酸月桂酯	90	丙烯酸	10	-	-	3.3×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-5	P5	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	7.0×10 ³	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-6	P6	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	1.0×10 ⁵	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-7	P7	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	1.1×10 ⁶	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-8	P8	丙烯酸月桂酯	97	-	-	甲基丙烯酸缩水甘油酯	3	2.9×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-9	P9	丙烯酸月桂酯	97	-	-	丙烯酸羟乙酯	3	3.1×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-10	P10	丙烯酸月桂酯	97	-	-	丙烯酸甲氧基乙酯	3	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-11	P11	丙烯酸月桂酯	97	-	-	马来酸酐	3	2.9×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-12	P12	丙烯酸月桂酯	97	-	-	PHOSMER M	3	3.1×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解		
S-28	P28	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ²	0.0000010	溶解		
S-13	P13	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0	0.000010	溶解		
S-14	P14	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ²	0.0010	粒子 (0.1um)		
S-15	P15	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ³	0.010	粒子 (0.1um)		
S-16	P16	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ²	0.0010	粒子 (10um)		
S-29	P29	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ⁴	0.10	粒子 (10um)		

[0411]

[表1-2]

No.	聚合物	聚合物粘合剂			分散介质		含金属元素成分			状态				
		构成成分A		构成成分MA 含量	构成成分MC 含量	重均分子 量	含量 C _{FB}	含量C _{FB} (ppm)	比率 [C _{FB} /C _{FB}]					
		含量	含量											
S-17	P17	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	硼酸三乙酯	10	0.00010	溶解
S-18	P18	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化镓	10	0.00010	溶解
S-19	P19	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化钨	10	0.00010	溶解
S-20	P20	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	二氧化硅	10	0.00010	溶解
S-30	P30	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	HMCTS	10	0.00010	溶解
S-31	P31	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	HMCTS	0.10	0.0000010	溶解
S-32	P32	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	HMCTS	1.0×10 ²	0.0010	溶解
S-21	P21	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化锆	10	0.00010	溶解
S-22	P22	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	甲苯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-23	P23	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	二甲苯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-24	P24	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸乙酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-25	-	聚酯A	100	-	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸乙酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-26	-	聚碳酸酯A	100	-	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸乙酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-27	P27	胶乳A	100	-	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸乙酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
S-33	P33	SEBS	100	-	-	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸乙酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
T-1	T1	丙烯酸月桂酯	100	-	-	-	3.0×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	-	-	-	-
T-2	T2	丙烯酸月桂酯	100	-	-	-	3.0×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	粒子 (45um)
T-3	T3	丙烯酸月桂酯	65	丙烯酸	35	-	3.4×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	10	0.00010	溶解
T-4	T4	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ⁻¹	0.0000000010	溶解
T-5	T5	丙烯酸月桂酯	97	丙烯酸	3	-	3.2×10 ⁴	10	丁酸丁酯	其余部分	氧化铝	1.0×10 ⁵	1.0	粒子 (10um)

[0412] <表的简称>

[0413] 表中,构成成分一栏中的“-”表示不具有相应的构成成分。

[0414] 构成成分A、MA及MC分别表示上述其他构成成分、构成成分MA及含极性官能团构成成分MC。但是,在粘合剂组合物S-25~S-27及S-33中,为了方便起见,将各聚合物示于构成成分A一栏中。

[0415] PHOSMER M为磷酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯(Uni-Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0416] 2.硫化物系无机固体电解质的合成

[0417] [合成例A]

[0418] 参考T.Ohtomo,A.Hayashi,M.Tatsumisago,Y.Tsuchida,S.Hama,K.Kawamoto, Journal of Power Sources,233,(2013),pp231-235及A.Hayashi,S.Hama,H.Morimoto,M.Tatsumisago,T.Minami,Chem.Lett.,(2001),pp872-873的非专利文献,合成了硫化物系无机固体电解质。

[0419] 具体而言,在氩气氛下(露点-70°C)的手套箱内分别称取2.42g硫化锂(Li₂S,Aldrich公司制造,纯度>99.98%)及3.90g五硫化二磷(P₂S₅,Aldrich公司制造,纯度>99%),并投入到玛瑙制乳钵中,使用玛瑙制研杵混合了5分钟。Li₂S及P₂S₅的混合比以摩尔比计设为Li₂S:P₂S₅=75:25。

[0420] 接着,向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制造)中投入66g直径5mm的氧化锆珠,并投入上述硫化锂与五硫化二磷的混合物全量,在氩气氛下完全密闭了容器。将容器设置于行星球磨机P-7(商品名,Fritsch Co.,Ltd制造),在温度25°C下以转速510rpm进行20小时的机械研磨,从而获得了黄色粉体的硫化物系无机固体电解质(Li-P-S系玻璃,以下,有时标记为LPS。)6.20g。Li-P-S系玻璃的粒径为15μm。

[0421] 3.二次电池用含固体电解质组合物的制备

[0422] 使用上述制备的粘合剂组合物,如下制备了表2-1~表2-4(统称为表2。)所示的各二次电池用含固体电解质组合物。

[0423] <含无机固体电解质组合物的制备>

[0424] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制造)中投入60g的直径5mm的氧化锆珠,并投入了7.88g的上述合成例A中合成的LPS、表2-1或表2-4所示的粘合剂组合物0.12g(固体成分质量)及表2-1或表2-4所示的分散介质(包含源自粘合剂组合物的分散介质)12g(总量)。然后,将该容器设置于行星球磨机P-7(商品名)。在温度25°C下以转速150rpm混合10分钟,从而分别制备了含无机固体电解质组合物(浆料)K-1~K-33及Kc11~Kc15。

[0425] <正极组合物的制备>

[0426] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制造)中投入60g的直径5mm的氧化锆珠,并投入了4.58g的合成例A中合成的LPS及12.00g(总量)的表2-2或表2-4所示的分散介质(包含源自粘合剂组合物的有机溶剂)。然后,将该容器设置于行星球磨机P-7(商品名),在25°C下以转速200rpm搅拌了30分钟。接着,向该容器中投入作为正极活性物质的NMC(Sigma-Aldrich Co.LLC制造)3.2g、作为导电助剂的乙炔黑(AB)0.14g、表2-2或表2-4所示的粘合剂组合物0.08g(固体成分质量),将容器设置于行星球磨机P-7(商品名),在温度25°C下以转速200rpm继续混合30分钟,从而分别制备了正极组合物(浆料)PK-1~PK-33及PKc21~PKc25。

[0427] <负极组合物的制备>

[0428] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制造)中投入60g的直径5mm的氧化锆珠,

并投入了3.6g的合成例A中合成的LPS、表23或表24所示的粘合剂组合物0.08g(固体成分质量)及表2-3或表2-4所示的分散介质(包含源自粘合剂组合物的有机溶剂)12g(总量)。然后,将该容器设置于行星球磨机P-7(商品名),在温度25°C下以转速300rpm混合了60分钟。接着,投入作为负极活性物质的硅(Si)4.0g及作为导电助剂的VGCF(SHOWA DENKO K.K.制造)0.32g,同样地将容器设置于行星球磨机P-7(商品名),在温度25°C下以转速100rpm混合10分钟,从而分别制备了负极组合物(浆料)NK-1~NK-33及NKc21~NKc25。

[0429] 在表2中,组合物含量为相对于各组合物总质量的含量(质量%),固体成分含量为相对于各组合物的固体成分100质量%的含量(质量%),在表中省略单位。另外,表2中的分散介质的“组合物含量”表示与源自粘合剂组合物的有机溶剂的含量的合计量。并且,算出所制备的各组合物中的含金属元素成分的含量 C_{MS} ,并示于表2的“含量 C_{MS} ”一栏中。

[0430] 另外,所制备的各组合物为非水组合物,溶解于粘合剂组合物中的聚合物粘合剂在所制备的各组合物中也溶解于分散介质中。并且,在使用粘合剂组合物S-1~S-33及T-3~T-5的各组合物中溶解有含金属元素成分,但在使用粘合剂组合物T-2的各组合物中,含金属元素成分以维持粒径的粒子的形式存在。

[0431]

[表2-1]

No.	无机固体电解质		粘合剂组合物			分散介质		活性物质		导电助剂		备注
	组合物 含量	固体成分 含量	组合物 含量	固体成分 含量	C ₅₅ 含量	组合物 含量	固体成分 含量	组合物 含量	固体成分 含量	组合物 含量	固体成分 含量	
K-1	LPS	39.4	98.5	S-1	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-2	LPS	39.4	98.5	S-2	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-3	LPS	39.4	98.5	S-3	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-4	LPS	39.4	98.5	S-4	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-5	LPS	39.4	98.5	S-5	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-6	LPS	39.4	98.5	S-6	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-7	LPS	39.4	98.5	S-7	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-8	LPS	39.4	98.5	S-8	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-9	LPS	39.4	98.5	S-9	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-10	LPS	39.4	98.5	S-10	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-11	LPS	39.4	98.5	S-11	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-12	LPS	39.4	98.5	S-12	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-28	LPS	39.4	98.5	S-28	0.6	1.5	0.000060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-13	LPS	39.4	98.5	S-13	0.6	1.5	0.0060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-14	LPS	39.4	98.5	S-14	0.6	1.5	0.60	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-15	LPS	39.4	98.5	S-15	0.6	1.5	6.0	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-16	LPS	39.4	98.5	S-16	0.6	1.5	0.60	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-29	LPS	39.4	98.5	S-29	0.6	1.5	60	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-17	LPS	39.4	98.5	S-17	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-18	LPS	39.4	98.5	S-18	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-19	LPS	39.4	98.5	S-19	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-20	LPS	39.4	98.5	S-20	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-30	LPS	39.4	98.5	S-30	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-31	LPS	39.4	98.5	S-31	0.6	1.5	0.00060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-32	LPS	39.4	98.5	S-32	0.6	1.5	0.600	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-21	LPS	39.4	98.5	S-21	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-22	LPS	39.4	98.5	S-22	0.6	1.5	0.060	甲苯	60.0	-	-	本发明
K-23	LPS	39.4	98.5	S-23	0.6	1.5	0.060	二甲苯	60.0	-	-	本发明
K-24	LPS	39.4	98.5	S-24	0.6	1.5	0.060	丁酸乙酯	60.0	-	-	本发明
K-25	LPS	39.4	98.5	S-25	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-26	LPS	39.4	98.5	S-26	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-27	LPS	39.4	98.5	S-27	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明
K-33	LPS	39.4	98.5	S-33	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	本发明

含无机固体电解质组合物

[0432]

[表2-2]

No.	无机固体电解质		粘合剂组合物		分散介质		活性物质		导电助剂		备注					
	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量						
PK-1	LPS	22.9	57.2	S-1	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-2	LPS	22.9	57.2	S-2	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-3	LPS	22.9	57.2	S-3	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-4	LPS	22.9	57.2	S-4	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-5	LPS	22.9	57.2	S-5	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-6	LPS	22.9	57.2	S-6	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-7	LPS	22.9	57.2	S-7	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-8	LPS	22.9	57.2	S-8	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-9	LPS	22.9	57.2	S-9	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-10	LPS	22.9	57.2	S-10	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-11	LPS	22.9	57.2	S-11	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-12	LPS	22.9	57.2	S-12	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-28	LPS	22.9	57.2	S-28	0.4	1.0	0.000040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-13	LPS	22.9	57.2	S-13	0.4	1.0	0.0040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-14	LPS	22.9	57.2	S-14	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-15	LPS	22.9	57.2	S-15	0.4	1.0	4.0	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-16	LPS	22.9	57.2	S-16	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-29	LPS	22.9	57.2	S-29	0.4	1.0	40	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-17	LPS	22.9	57.2	S-17	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-18	LPS	22.9	57.2	S-18	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-19	LPS	22.9	57.2	S-19	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-20	LPS	22.9	57.2	S-20	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-30	LPS	22.9	57.2	S-30	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-31	LPS	22.9	57.2	S-31	0.4	1.0	0.00040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-32	LPS	22.9	57.2	S-32	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-21	LPS	22.9	57.2	S-21	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-22	LPS	22.9	57.2	S-22	0.4	1.0	0.040	甲苯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-23	LPS	22.9	57.2	S-23	0.4	1.0	0.040	二甲苯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-24	LPS	22.9	57.2	S-24	0.4	1.0	0.040	丁酸乙酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-25	LPS	22.9	57.2	S-25	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-26	LPS	22.9	57.2	S-26	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-27	LPS	22.9	57.2	S-27	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明
PK-33	LPS	22.9	57.2	S-33	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	本发明

正极组合物

[0433]

[表2-3]

No.	无机固体电解质		粘合剂组合物			分散介质		活性物质		导电助剂		备注			
	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量	C ₆₀ 含量	组合物含量	组合物含量	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量				
NK-1	LPS 18.0	45.0	S-1	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-2	LPS 18.0	45.0	S-2	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-3	LPS 18.0	45.0	S-3	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-4	LPS 18.0	45.0	S-4	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-5	LPS 18.0	45.0	S-5	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-6	LPS 18.0	45.0	S-6	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-7	LPS 18.0	45.0	S-7	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-8	LPS 18.0	45.0	S-8	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-9	LPS 18.0	45.0	S-9	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-10	LPS 18.0	45.0	S-10	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-11	LPS 18.0	45.0	S-11	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-12	LPS 18.0	45.0	S-12	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-28	LPS 18.0	45.0	S-28	0.4	1.0	0.00040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-13	LPS 18.0	45.0	S-13	0.4	1.0	0.0040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-14	LPS 18.0	45.0	S-14	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-15	LPS 18.0	45.0	S-15	0.4	1.0	4.0	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-16	LPS 18.0	45.0	S-16	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-29	LPS 18.0	45.0	S-29	0.4	1.0	40	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-17	LPS 18.0	45.0	S-17	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-18	LPS 18.0	45.0	S-18	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-19	LPS 18.0	45.0	S-19	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-20	LPS 18.0	45.0	S-20	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-30	LPS 18.0	45.0	S-30	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-31	LPS 18.0	45.0	S-31	0.4	1.0	0.00040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-32	LPS 18.0	45.0	S-32	0.4	1.0	0.40	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-21	LPS 18.0	45.0	S-21	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-22	LPS 18.0	45.0	S-22	0.4	1.0	0.040	甲苯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-23	LPS 18.0	45.0	S-23	0.4	1.0	0.040	二甲苯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-24	LPS 18.0	45.0	S-24	0.4	1.0	0.040	丁酸乙酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-25	LPS 18.0	45.0	S-25	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-26	LPS 18.0	45.0	S-26	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-27	LPS 18.0	45.0	S-27	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明
NK-33	LPS 18.0	45.0	S-33	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	本发明

负极组合物

[0434]

[表2-4]

No.	无机固体电解质		粘合剂组合物			分散介质		活性物质		导电助剂		备注					
	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量	含量 _{C_{MS}}	组合物含量	组合物含量	组合物含量	固体成分含量	组合物含量	固体成分含量						
含无机固体电解质组合物	Kc11	LPS	39.4	98.5	T-1	0.6	1.5	-	丁酸丁酯	60.0	-	-	比较例				
	Kc12	LPS	39.4	98.5	T-2	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	比较例				
	Kc13	LPS	39.4	98.5	T-3	0.6	1.5	0.060	丁酸丁酯	60.0	-	-	比较例				
	Kc14	LPS	39.4	98.5	T-4	0.6	1.5	0.000000060	丁酸丁酯	60.0	-	-	比较例				
	Kc15	LPS	39.4	98.5	T-5	0.6	1.5	6.0×10 ²	丁酸丁酯	60.0	-	-	比较例				
正极组合物	PKc21	LPS	22.9	57.2	T-1	0.4	1.0	-	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	比较例
	PKc22	LPS	22.9	57.2	T-2	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	比较例
	PKc23	LPS	22.9	57.2	T-3	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	比较例
	PKc24	LPS	22.9	57.2	T-4	0.4	1.0	0.000000040	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	比较例
	PKc25	LPS	22.9	57.2	T-5	0.4	1.0	4.0×10 ²	丁酸丁酯	60.0	NMC	16.0	40.0	AB	0.7	1.8	比较例
负极组合物	NKc21	LPS	18.0	45.0	T-1	0.4	1.0	-	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	比较例
	NKc22	LPS	18.0	45.0	T-2	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	比较例
	NKc23	LPS	18.0	45.0	T-3	0.4	1.0	0.040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	比较例
	NKc24	LPS	18.0	45.0	T-4	0.4	1.0	0.000000040	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	比较例
	NKc25	LPS	18.0	45.0	T-5	0.4	1.0	4.0×10 ²	丁酸丁酯	60.0	Si	20.0	50.0	VGCF	1.6	4.0	比较例

[0435] <表的简称>

[0436] LPS:合成例A中所合成的LPS

[0437] NMC:LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

[0438] Si:硅(APS1 ~ 5 μ m、Alfa Aesar公司制造)

[0439] AB:乙炔黑

[0440] VGCF:碳纳米纤维

[0441] 4.全固态二次电池用片材的制作

[0442] 如下制作了全固态二次电池用片材。

[0443] <全固态二次电池用固体电解质片的制作>

[0444] 使用Baker式敷贴器(商品名:SA-201,TESTER SANGYO CO.,LTD.制造)将上述所获得的表3-1或表3-4的“固体电解质组合物No.”一栏所示的各含无机固体电解质组合物涂布于厚度20 μ m的铝箔上,在80 $^{\circ}$ C下加热2小时,使含无机固体电解质组合物干燥(去除分散介质)。然后,使用热压机,在120 $^{\circ}$ C的温度下及以40MPa的压力对经干燥的含无机固体电解质组合物进行10秒钟加热及加压,分别制作了全固态二次电池用固体电解质片(在表3-1及表3-4中标记为固体电解质片。)101 ~ 133及c11 ~ c15。固体电解质层的膜厚为40 μ m。

[0445] <全固态二次电池用正极片的制作>

[0446] 使用Baker式敷贴器(商品名:SA-201),将上述所获得的表3-2或表3-4的“电极组合物No.”一栏所示的各正极组合物涂布于厚度20 μ m的铝箔上,在80 $^{\circ}$ C下加热1小时,进一步在110 $^{\circ}$ C下加热1小时,使正极组合物干燥(去除分散介质)。然后,使用热压机,在25 $^{\circ}$ C下对经干燥的正极组合物进行加压(10MPa、1分钟),分别制作了具有膜厚70 μ m的正极活性物质层的全固态二次电池用正极片(在表3-2及表3-4中标记为正极片。)201 ~ 233及c21 ~ c25。

[0447] <全固态二次电池用负极片的制作>

[0448] 使用Baker式敷贴器(商品名:SA-201),将上述所获得的表3-3或表3-4的“电极组合物No.”一栏所示的各负极组合物涂布于厚度20 μ m的铜箔上,在80 $^{\circ}$ C下加热1小时,进一步在110 $^{\circ}$ C下加热1小时,使负极组合物干燥(去除分散介质)。然后,使用热压机,在25 $^{\circ}$ C下对经干燥的负极组合物进行加压(10MPa、1分钟),分别制作了具有膜厚60 μ m的负极活性物质层的全固态二次电池用负极片(在表3-3及表3-4中标记为负极片。)301 ~ 333及c31 ~ c35。

[0449] [表3-1]

片材No.	固体电解质组合物No.	粘合剂组合物No.	备注1	备注2
101	K-1	S-1	固体电解质片	本发明
102	K-2	S-2		本发明
103	K-3	S-3		本发明
104	K-4	S-4		本发明
105	K-5	S-5		本发明
106	K-6	S-6		本发明
107	K-7	S-7		本发明
108	K-8	S-8		本发明
109	K-9	S-9		本发明
110	K-10	S-10		本发明
111	K-11	S-11		本发明
112	K-12	S-12		本发明
128	K-28	S-28		本发明
113	K-13	S-13		本发明
114	K-14	S-14		本发明
115	K-15	S-15		本发明
116	K-16	S-16		本发明
129	K-29	S-29		本发明
117	K-17	S-17		本发明
118	K-18	S-18		本发明
119	K-19	S-19		本发明
120	K-20	S-20		本发明
130	K-30	S-30		本发明
131	K-31	S-31		本发明
132	K-32	S-32		本发明
121	K-21	S-21		本发明
122	K-22	S-22		本发明
123	K-23	S-23		本发明
124	K-24	S-24		本发明
125	K-25	S-25		本发明
126	K-26	S-26		本发明
127	K-27	S-27		本发明
133	K-33	S-33		本发明

[0450]

[0451] [表3-2]

片材No.	电极组合 物No.	粘合剂组合物 No.	备注1	备注2
201	PK-1	S-1	正极片	本发明
202	PK-2	S-2		本发明
203	PK-3	S-3		本发明
204	PK-4	S-4		本发明
205	PK-5	S-5		本发明
206	PK-6	S-6		本发明
207	PK-7	S-7		本发明
208	PK-8	S-8		本发明
209	PK-9	S-9		本发明
210	PK-10	S-10		本发明
211	PK-11	S-11		本发明
212	PK-12	S-12		本发明
228	PK-28	S-28		本发明
213	PK-13	S-13		本发明
214	PK-14	S-14		本发明
215	PK-15	S-15		本发明
216	PK-16	S-16		本发明
229	PK-29	S-29		本发明
217	PK-17	S-17		本发明
218	PK-18	S-18		本发明
219	PK-19	S-19		本发明
220	PK-20	S-20		本发明
230	PK-30	S-30		本发明
231	PK-31	S-31		本发明
232	PK-32	S-32		本发明
221	PK-21	S-21		本发明
222	PK-22	S-22		本发明
223	PK-23	S-23		本发明
224	PK-24	S-24		本发明
225	PK-25	S-25		本发明
226	PK-26	S-26		本发明
227	PK-27	S-27		本发明
233	PK-33	S-33		本发明

[0452]

[0453] [表3-3]

片材No.	电极组合 物No.	粘合剂组合 物No.	备注1	备注2
301	NK-1	S-1	负极片	本发明
302	NK-2	S-2		本发明
303	NK-3	S-3		本发明
304	NK-4	S-4		本发明
305	NK-5	S-5		本发明
306	NK-6	S-6		本发明
307	NK-7	S-7		本发明
308	NK-8	S-8		本发明
309	NK-9	S-9		本发明
310	NK-10	S-10		本发明
311	NK-11	S-11		本发明
312	NK-12	S-12		本发明
328	NK-28	S-28		本发明
313	NK-13	S-13		本发明
314	NK-14	S-14		本发明
315	NK-15	S-15		本发明
316	NK-16	S-16		本发明
329	NK-29	S-29		本发明
317	NK-17	S-17		本发明
318	NK-18	S-18		本发明
319	NK-19	S-19		本发明
320	NK-20	S-20		本发明
330	NK-30	S-30		本发明
331	NK-31	S-31		本发明
332	NK-32	S-32		本发明
321	NK-21	S-21		本发明
322	NK-22	S-22		本发明
323	NK-23	S-23		本发明
324	NK-24	S-24		本发明
325	NK-25	S-25		本发明
326	NK-26	S-26		本发明
327	NK-27	S-27		本发明
333	NK-33	S-33		本发明

[0454]

[0455] [表3-4]

片材 No.	固体电解质组合物 No.	粘合剂组合物 No.	电极组合物 No.	粘合剂组合物 No.	备注1	备注2	
c11	Kc11	T-1	-	-	固体电解质片	比较例	
c12	Kc12	T-2	-	-		比较例	
c13	Kc13	T-3	-	-		比较例	
c14	Kc14	T-4	-	-		比较例	
c15	Kc15	T-5	-	-		比较例	
[0456]	c21	-	-	PKc21	T-1	正极片	比较例
	c22	-	-	PKc22	T-2		比较例
	c23	-	-	PKc23	T-3		比较例
	c24	-	-	PKc24	T-4		比较例
	c25	-	-	PKc25	T-5		比较例
	c31	-	-	NKc21	T-1	负极片	比较例
	c32	-	-	NKc22	T-2		比较例
	c33	-	-	NKc23	T-3		比较例
	c34	-	-	NKc24	T-4		比较例
	c35			NKc25	T-5		比较例

[0457] 5.全固态二次电池的制造

[0458] 首先,分别制作了用于制造全固态二次电池的具备固体电解质层的全固态二次电池用正极片及具备固体电解质层的全固态二次电池用负极片。

[0459] -具备固体电解质层的全固态二次电池用正极片的制作-

[0460] 在表4-1及表4-3的“电极活性物质层(片材No.)”一栏所示的各全固态二次电池用正极片的正极活性物质层上,以固体电解质层与正极活性物质层接触的方式层叠上述所制作的表4-1及表4-3的“固体电解质层(片材No.)”一栏所示的固体电解质片,使用冲压机在25°C、50Mpa下进行加压来进行转印(层叠)之后,在25°C、600Mpa下进行加压,由此分别制作了具备膜厚25 μ m的固体电解质层的全固态二次电池用正极片(正极活性物质层的膜厚50 μ m)No. 201~233及c21~c25。

[0461] -具备固体电解质层的全固态二次电池用负极片的制作-

[0462] 在表4-2及表4-3的“电极活性物质层(片材No.)”一栏所示的各全固态二次电池用负极片的负极活性物质层上,以固体电解质层与负极活性物质层接触的方式层叠上述所制作的表4-2及表4-3的“固体电解质层(片材No.)”一栏所示的固体电解质片,使用冲压机在25°C、50Mpa下进行加压来进行转印(层叠)之后,在25°C、600Mpa下进行加压,由此分别制作了具备膜厚25 μ m的固体电解质层的全固态二次电池用负极片(负极活性物质层的膜厚40 μ m)301~333及c31~c35。

[0463] 如下制作了具有图1所示的层结构的全固态二次电池No.401。

[0464] 将上述所获得的具备固体电解质层的全固态二次电池用正极片No.201(含固体电解质片材的铝箔已剥离)切成直径为14.5mm的圆板状,并如图2所示,放入嵌入有间隔物和垫圈(在图2中未图示)的不锈钢制的2032型扣式电池壳11中。接着,在固体电解质层上层叠切成直径15mm的圆盘状的锂箔(厚度5 μ m)。在其上进一步层叠不锈钢箔(厚度10 μ m)之后,将

2032型扣式电池壳11进行铆接,由此制造了图2所示的No.401的全固态二次电池13。

[0465] 以这种方式制造的全固态二次电池具有图1所示的层结构(其中,铝箔相当于负极活性物质层2及负极集电体1)。

[0466] 在上述全固态二次电池No.401的制造中,代替具备固体电解质层的全固态二次电池用正极片No.201使用了表4-1及表4-3的“电极活性物质层(片材No.)”一栏所示的No.所表示的具备固体电解质层的全固态二次电池用正极片,除此以外,与全固态二次电池No.401的制造相同的方式分别制造了全固态二次电池No.402~435及c101~c105。

[0467] 如下制作了具有图1所示的层结构的全固态二次电池No.501。

[0468] 将上述所获得的具备固体电解质的全固态二次电池用负极片No.301(含固体电解质片材的铝箔已剥离)切成直径为14.5mm的圆板状,并如图2所示,放入嵌入有间隔物和垫圈(在图2中未图示)的不锈钢制的2032型扣式电池壳11中。接着,将从下述中所制作的全固态二次电池用正极片中以直径14.0mm进行冲裁而得的正极片(正极活性物质层)层叠于固体电解质层上。在其上进一步层叠不锈钢箔(正极集电体)来形成了全固态二次电池用层叠体12(由不锈钢箔-铝箔-正极活性物质层-固体电解质层-负极活性物质层-铜箔构成的层叠体)。然后,将2032型扣式电池壳11铆接,由此制造了图2所示的全固态二次电池No.501。

[0469] 如下制备了用于制造全固态二次电池No.501的全固态二次电池用正极片。

[0470] -正极组合物的制备-

[0471] 向氧化锆制45mL容器(Fritsch Co.,Ltd制造)中投入180个直径5mm的氧化锆珠,并投入2.7g的上述合成例A中所合成的LPS、以固体成分质量计为0.3g的KYNAR FLEX 2500-20(商品名,PVdF-HFP:聚偏氟乙烯六氟丙烯共聚物,ARKEMA公司制造)及丁酸丁酯22g。将该容器设置于Fritsch Co.,Ltd制造的行星磨P-7(商品名),在25°C下以转速300rpm搅拌了60分钟。然后,作为正极活性物质投入7.0g的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC),同样地将容器设置于行星磨P-7,在25°C下以转速100rpm继续混合5分钟,制备了正极组合物。

[0472] -全固态二次电池用正极片的制作-

[0473] 利用Baker式敷贴器(商品名:SA-201,TESTER SANGYO CO.,LTD.制造),将上述中所获得的正极组合物涂布于厚度20 μm 的铝箔(正极集电体)上,在100°C下加热2小时而对正极组合物进行了干燥(去除分散介质)。然后,使用热压机,在25°C下对经干燥的正极组合物进行加压(10MPa、1分钟),制作了具有膜厚80 μm 的正极活性物质层的全固态二次电池用正极片。

[0474] 在上述全固态二次电池No.501的制造中,代替具备固体电解质层的全固态二次电池用负极片No.301使用了表4-2及表4-3的“电极活性物质层(片材No.)”一栏所示的No.所表示的具备固体电解质层的全固态二次电池用负极片,除此以外,与全固态二次电池No.501的制造相同的方式分别制造了全固态二次电池No.502~535及c201~c205。

[0475] <评价1:离子传导率测定>

[0476] 测定了所制造的全固态二次电池的离子传导率。具体而言,关于各全固态二次电池,在25°C的恒温槽中,使用1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER(商品名,SOLARTRON公司制造),测定了电压振幅5mV、频率1MHz~1Hz的交流阻抗。由此,求出离子传导率测定用试样的层厚方向的电阻,并根据下述式(C1)进行计算来求出了离子传导率。将结果示于表4-1~表4-3(统称为表4)。

[0477] 式(C1):离子传导率 σ (mS/cm) =

[0478] $1000 \times \text{试样层厚 (cm)} / [\text{电阻} (\Omega) \times \text{试样面积 (cm}^2)]$

[0479] 在式(C1)中,试样层厚为将层叠体12放入2032型扣式电池壳11之前进行测定且减去集电体的厚度而得的值(固体电解质层及电极活性物质层的合计层厚)。试样面积为直径14.5mm的圆板状片材的面积。

[0480] 判定所获得的离子传导率 σ 包含在下述评价基准中的哪一个中。

[0481] 本实验中的离子传导率 σ 中,评价基准“C”以上为合格。另外,由上述式(C1)可知,离子传导率 σ 大表示电阻小。

[0482] -评价基准-

[0483] A: $0.30 \leq \sigma$

[0484] B: $0.25 \leq \sigma < 0.30$

[0485] C: $0.20 \leq \sigma < 0.25$

[0486] D: $0.15 \leq \sigma < 0.20$

[0487] E: $0.10 \leq \sigma < 0.15$

[0488] F: $\sigma < 0.10$

[0489] [表4-1]

[0490]

No.	层结构		离子传导性	备注
	电极活性物质层 (片材No.)	固体电解质层 (片材No.)		
401	201	101	C	本发明
402	202	102	B	本发明
403	203	103	A	本发明
404	204	104	B	本发明
405	205	105	C	本发明
406	206	106	B	本发明
407	207	107	C	本发明
408	208	108	B	本发明
409	209	109	B	本发明
410	210	110	B	本发明
411	211	111	B	本发明
412	212	112	B	本发明
428	228	128	C	本发明
413	213	113	C	本发明
414	214	114	B	本发明
415	215	115	C	本发明
416	216	116	B	本发明
429	229	129	C	本发明
417	217	117	C	本发明
418	218	118	C	本发明
419	219	119	C	本发明
420	220	120	B	本发明
430	230	130	B	本发明
431	231	131	C	本发明
432	232	132	B	本发明
421	221	121	C	本发明
422	222	122	A	本发明
423	223	123	A	本发明
424	224	124	A	本发明
425	225	125	B	本发明
426	226	126	B	本发明
427	227	127	B	本发明
433	233	133	C	本发明
434	227	c11	C	本发明
435	c21	127	C	本发明

[0491] [表4-2]

[0492]

No.	层结构		离子传导性	备注
	电极活性物质层 (片材No.)	固体电解质层 (片材No.)		
501	301	101	C	本发明
502	302	102	B	本发明
503	303	103	A	本发明
504	304	104	B	本发明
505	305	105	C	本发明
506	306	106	B	本发明
507	307	107	C	本发明
508	308	108	B	本发明
509	309	109	B	本发明
510	310	110	B	本发明
511	311	111	B	本发明
512	312	112	B	本发明
528	328	128	C	本发明
513	313	113	C	本发明
514	314	114	B	本发明
515	315	115	C	本发明
516	316	116	B	本发明
529	329	129	C	本发明
517	317	117	C	本发明
518	318	118	C	本发明
519	319	119	C	本发明
520	320	120	B	本发明
530	330	130	B	本发明
531	331	131	C	本发明
532	332	132	B	本发明
521	321	121	C	本发明
522	322	122	A	本发明
523	323	123	A	本发明
524	324	124	A	本发明
525	325	125	B	本发明
526	326	126	B	本发明
527	327	127	B	本发明
533	333	133	C	本发明
534	327	c11	C	本发明
535	c31	127	C	本发明

[0493] [表4-3]

No.	层结构		离子传导性	备注
	电极活性物质层 (片材No.)	固体电解质层 (片材No.)		
c101	c21	c11	D	比较例
c102	c22	c12	E	比较例
c103	c23	c13	F	比较例
[0494] c104	c24	c14	F	比较例
c105	c25	c15	F	比较例
c201	c31	c11	D	比较例
c202	c32	c12	E	比较例
c203	c33	c13	F	比较例
c204	c34	c14	F	比较例
c205	c35	c15	F	比较例

[0495] 从表1~表4所示的结果可知如下内容。

[0496] 将不含有由聚合物的所有构成成分中具有小于30质量%的源自(甲基)丙烯酸构成成分的聚合物构成的聚合物粘合剂及含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm且粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分的粘合剂组合物T-1~T-5用作粘合剂成分的含无机固体电解质组合物无法形成低电阻的构成层,也无法充分实现全固态二次电池的低电阻化。

[0497] 具体而言,使用了不将含金属元素成分与聚合物粘合剂同时使用的粘合剂组合物T-1的组合物Kc11、PKc21及NKc21能够在一定程度上实现全固态二次电池的低电阻化,但无法满足近年来的高度要求。

[0498] 另一方面,使用了将粒径为 $45\mu\text{m}$ 的大的含金属元素成分与聚合物粘合剂同时使用的粘合剂组合物T-2的组合物Kc12、PKc22及NKc22无法抑制全固态二次电池的电阻上升。

[0499] 并且,认为在使用了将由在聚合物的所有构成成分中具有35质量%的源自(甲基)丙烯酸的构成成分的聚合物构成的聚合物粘合剂与含金属元素成分同时使用的粘合剂组合物T-3的组合物Kc13、PKc23及NKc23中,聚合物粘合剂显示出过度的凝聚性,其结果,无法抑制全固态二次电池的电阻上升。

[0500] 在使用了粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分的含量过少的粘合剂组合物T-4的组合物Kc14、PKc24及NKc24中,含有含金属元素成分的效果不充分,无法抑制全固态二次电池的电阻上升。

[0501] 另一方面,认为在使用了含金属元素成分的粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下但其含量过多的粘合剂组合物T-5的组合物Kc15、PKc25及NKc25中,因过量共存的含金属元素成分而聚合物粘合剂容易凝聚,其结果,无法抑制全固态二次电池的电阻上升。

[0502] 相对于此,将含有由聚合物的所有构成成分中具有小于30质量%的源自(甲基)丙烯酸的构成成分的聚合物构成的聚合物粘合剂及含量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4$ ppm且粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的含金属元素成分的粘合剂组合物S-1~S-33用作粘合剂成分的各组合物K-1~K-33、PK-1~PK-33及NK-1~NK-33均用作形成非水二次电池的至少1个构成层的构成层形成材料,由此,能够有效地抑制电阻的上升而实现充分低电阻化(高离子传导率化)的全固态二次电池。并且,若粘合剂形成聚合物具有羧基等极性官能团,则与含金属元素成分的相互

作用得到增强,聚合物粘合剂的凝聚性进一步提高,能够进一步降低电池电阻。

[0503] 将本发明与其实施方式一同进行了说明,只要没有特别指定,则无意在说明的任何细节中限制本发明,认为在不违反所附的权利要求书中示出的发明的精神和范围的前提下,应被广泛地解释。

[0504] 本申请主张基于2022年6月23日于日本进行专利申请的特愿2022-100913及2023年5月17日于日本进行专利申请的特愿2023-081754的优先权,在此参考这些,并将其内容作为本说明书中记载的一部分而并入。

[0505] 1-负极集电体,2-负极活性物质层,3-固体电解质层,4-正极活性物质层,5-正极集电体,6-工作部位,10-全固态二次电池,11-2032型扣式电池壳,12-全固态二次电池用层叠体,13-扣式全固态二次电池。

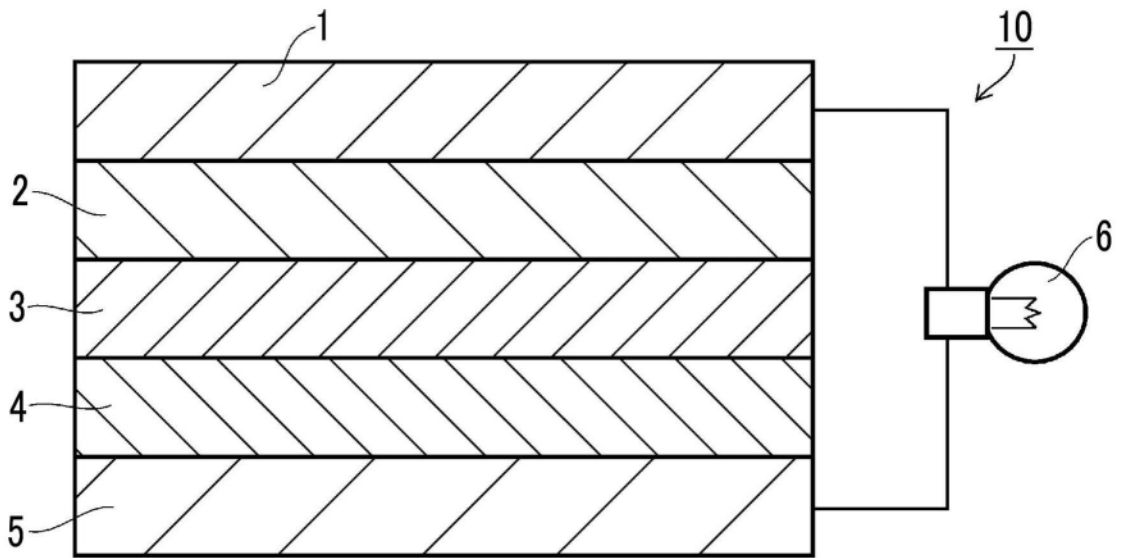


图1

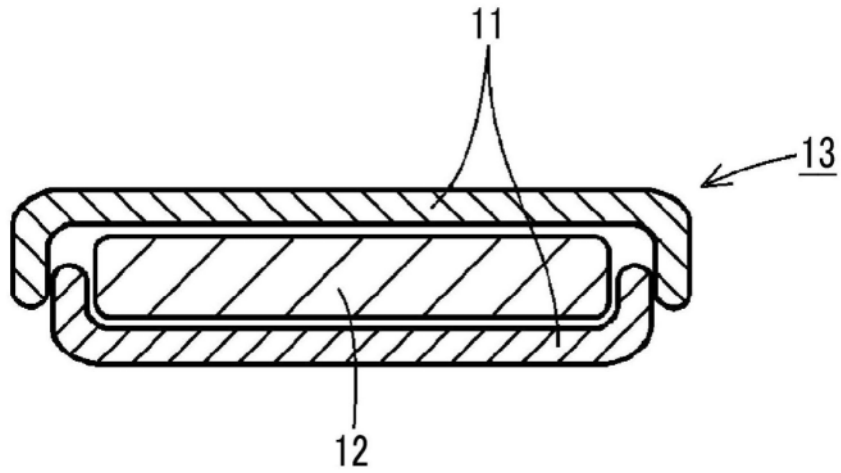


图2