



(10) 授权公告号 CN 114747049 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 04

(21) 申请号 202180006880.1

(22) 申请日 2021.01.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114747049 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(30) 优先权数据
2020-015412 2020.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/001865 2021.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/153376 JA 2021.08.05

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 松尾祐作

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
C08F 212/06 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108432024 A, 2018.08.21
JP 2012227107 A, 2012.11.15
W0 2019065416 A1, 2019.04.04
审查员 陆挺峰

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、全固态电池用功能层、以及全固态电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种全固态电池用粘结剂颗粒,其即使在以干式制造全固态电池的情况下,也能够得到电池特性优异的全固态电池。本发明的全固态电池用粘结剂颗粒的特征在于由聚合物构成,凝聚度为1%以上且小于30%,体积平均粒径D50为10 μ m以上且100 μ m以下。本发明的全固态电池用组合物的特征在于包含上述全固态电池用粘结剂颗粒和固态电解质颗粒。本发明的全固态电池用功能层的特征在于由上述全固态电池用组合物形成。此外,本发明的全固态电池的特征在于具有上述全固态电池用功能层。

1. 一种全固态电池用粘结剂颗粒,其由聚合物构成,

所述全固态电池用粘结剂颗粒的凝聚度为1%以上且小于30%、体积平均粒径D50为10 μm 以上且100 μm 以下,

所述聚合物包含烯属不饱和酸单体单元、具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元、具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元、选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少一种单体单元、以及交联性单体单元,

所述聚合物中的所述烯属不饱和酸单体单元的含有比例为1.5质量%以上且小于10质量%,所述聚合物中的所述具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例为5质量%以上且40质量%以下,所述聚合物中的具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例为5质量%以上且40质量%以下,所述聚合物中的所述交联性单体单元的含有比例为0.1质量%以上且小于2.0质量%,

所述全固态电池用粘结剂颗粒的凝聚度通过如下方式得到:使用粉末测试机,将筛孔为250 μm 、150 μm 和75 μm 的筛分别重叠在上、中、下段,在上段的筛孔250 μm 的筛上放置2g的粘结剂颗粒,以振动幅度1mm施加60秒振动,振动停止后,通过以下的式1~3分别计算出250 μm 筛孔筛上、150 μm 筛孔筛上以及75 μm 筛孔筛上的粘结剂颗粒的凝聚度,将以下的式1~3的计算值的合计作为所述全固态电池用粘结剂颗粒的凝聚度,单位为%,

式1. $(250\mu\text{m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量}/2\text{g}) \times 100$,

式2. $(150\mu\text{m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量}/2\text{g}) \times 100 \times (3/5)$,

式3. $(75\mu\text{m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量}/2\text{g}) \times 100 \times (1/5)$ 。

2. 根据权利要求1所述的全固态电池用粘结剂颗粒,其中,所述聚合物的玻璃化转变温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 以上且120 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

3. 一种全固态电池用组合物,其包含固态电解质颗粒和权利要求1或2所述的全固态电池用粘结剂颗粒。

4. 根据权利要求3所述的全固态电池用组合物,其中,还包含电极活性物质。

5. 根据权利要求4所述的全固态电池用组合物,其中,还包含导电助剂。

6. 一种全固态电池用功能层,其是由权利要求3~5中任一项所述的全固态电池用组合物形成的。

7. 一种全固态电池,其具有权利要求6所述的全固态电池用功能层。

全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、全固态电池用功能层、以及全固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、全固态电池用功能层、以及全固态电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池等电池除了在移动信息终端、移动电子设备等移动终端之外,在家用小型蓄电装置、电动二轮车、电动汽车、混合动力汽车等各种用途上的需求也在增加。

[0003] 随着这样的用途变广,要求进一步地提高电池的安全性。为了确保电池的安全性,例如,有效的方法是防止电解质溶解在有机溶剂中而成的有机电解液发生漏液。另一方面,一直以来也在研究制作代替可燃性的有机电解液而具有固态电解质层、全部构件均由固体构成的电池(全固态电池)的技术。

[0004] 具体而言,全固态电池通常在正极和负极之间具有固态电解质层作为电解质层。在此,在制作全固态电池时,通常使用粘结剂。例如在固态电解质层中、集流体上设置电极活性物质层而形成电极,在该电极的该电极活性物质层中,使用粘结剂的目的在于粘结固态电解质颗粒、电极活性物质等成分,防止这些成分从电极等电池构件脱离。

[0005] 例如在专利文献1~3中,记载了将包含电极活性物质、固态电解质颗粒、规定的粘结剂、以及溶剂(分散介质)的电极层用浆料组合物涂敷在集流体上并干燥而形成电极活性物质层。此外,记载了通过将包含固态电解质颗粒、规定的粘结剂、以及溶剂(分散介质)的固态电解质层用浆料组合物涂敷在电极活性物质层上并进行干燥来形成固态电解质层。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许第6459691号公报;

[0009] 专利文献2:日本特开2015-088486号公报;

[0010] 专利文献3:国际公开第2016/136090号。

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,在将包含溶剂(分散介质)的浆料组合物用于形成电极活性物质层、固态电解质层(以下,有时将这些层合称为“功能层”)的上述现有技术中,需要使配合成分在浆料组合物中良好地分散、且涂敷和干燥等操作繁杂,这些方面尚有改善的余地。

[0013] 在此,作为能够解决这样的问题的技术,人们考虑例如对构成功能层的成分进行干式混合(干混),对得到的组合物使用热压等成型方法来进行成型,由此形成功能层的技术。

[0014] 但是,根据本发明人的研究,在使用上述现有的粘结剂以干式制造全固态电池的

情况下,粘结剂颗粒由于流动性差而产生凝聚(粘连),与电极活性物质层、固态电解质层中的电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒的密合性未必充分。因此,在使用该粘结剂制造的全固态电池中,有时无法使电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒彼此充分粘结,输出特性、循环特性等电池特性不充分。

[0015] 因此,本发明的目的在于提供即使在以干式制造全固态电池的情况下,也能够得到电池特性优异的全固态电池的全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、及全固态电池用功能层、以及电池特性优异的全固态电池。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究。结果,本发明人发现通过使用具有特定的凝聚度和特定的平均粒径的全固态电池用粘结剂颗粒,能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒的特征在于由聚合物构成,凝聚度为1%以上且小于30%,体积平均粒径D50为10 μm 以上且100 μm 以下。如果使用具有这样的特定的凝聚度和特定的平均粒径的全固态电池用粘结剂颗粒,则即使在以干式制作功能层的情况下,也能使功能层中的电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒良好地粘结,能够提高得到的全固态电池的电池特性。

[0019] 在此,在本发明中,全固态电池用粘结剂颗粒的“凝聚度”能够通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0020] 此外,在本发明中,全固态电池用粘结剂颗粒的“体积平均粒径D50”意为在通过激光衍射法测定的粒度分布(体积基准)中,从小径侧计算的累积体积达到50%的粒径,能够通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0021] 此外,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒优选聚合物的玻璃化转变温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 以上且120 $^{\circ}\text{C}$ 以下。通过使聚合物的玻璃化转变温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 以上且120 $^{\circ}\text{C}$ 以下,在使用全固态电池用粘结剂颗粒制造的全固态电池中,能够进一步防止全固态电池用粘结剂颗粒过度凝聚而导致的密合性降低、且能够进一步防止因全固态电池用粘结剂颗粒变得过硬而导致的强度降低。因此,能够更进一步提高全固态电池的电池特性。

[0022] 在此,在本发明中,全固态电池用粘结剂颗粒所包含的聚合物的“玻璃化转变温度”能够通过后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0023] 此外,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒优选聚合物包含烯属不饱和酸单体单元,上述聚合物中的上述烯属不饱和酸单体单元的含有比例为1.5质量%以上且小于10质量%。如果聚合物以上述比例包含烯属不饱和酸单体单元,则能够更进一步提高全固态电池的电池特性。

[0024] 此外,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒优选聚合物包含具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元和具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,上述聚合物中的上述具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例为5质量%以上且40质量%以下、上述聚合物中的具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元的含量为5质量%以上且40质量%以下。如果聚合物以上述比例包含具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元,则在使用全固态电池用粘结剂颗粒制造的全固态电池中,全固态电池用粘结剂颗粒能够与电极活性物质颗

粒、固态电解质颗粒更良好地密合。因此,能够更进一步提高全固态电池的电池特性。此外,如果聚合物以上述比例包含具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元,则在使用全固态电池用粘结剂颗粒制造的全固态电池中,全固态电池用粘结剂颗粒能够与电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒更良好地密合,且能够进一步防止粘结剂颗粒变得过硬而导致的强度降低。因此,能够更进一步提高固态电池的电池特性。

[0025] 此外,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒优选聚合物包含选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元。如果聚合物包含选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元,则能够进一步防止全固态电池用粘结剂颗粒过度凝聚而导致的密合性降低、且能够进一步防止因全固态电池用粘结剂颗粒变得过硬而导致的强度降低。因此,能够更进一步提高全固态电池的电池特性。

[0026] 此外,本发明的全固态电池用粘结剂颗粒优选聚合物包含交联性单体单元,聚合物中的交联性单体单元的含有比例为0.1质量%以上且小于2.0质量%。如果聚合物以上述比例包含交联性单体单元,则聚合物适度交联,粘结剂颗粒具有适量的凝胶结构,因此能够进一步防止全固态电池用粘结剂颗粒的过度凝聚、且能够进一步防止因全固态电池用粘结剂颗粒变得过硬而导致强度降低。因此,能够更进一步提高全固态电池的电池特性。

[0027] 进而,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的全固态电池用组合物的特征在于包含上述的全固态电池用粘结剂颗粒中的任一种和固态电解质颗粒。根据包含上述的全固态电池用粘结剂颗粒的全固态电池用组合物,能够良好地形成功能层,使全固态电池发挥优异的电池特性。

[0028] 此外,本发明的全固态电池用组合物优选还包含电极活性物质。如果包含电极活性物质,则能够良好地形成电极活性物质层,使全固态电池发挥优异的电池特性。

[0029] 此外,本发明的全固态电池用组合物优选还包含导电助剂。如果包含电极活性物质的全固态电池用组合物还包含导电助剂,则能够提高得到的电极的导电性,更进一步提高全固态电池的电池特性。

[0030] 进而,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的全固态电池用功能层的特征在于是使用上述的全固态电池用组合物中的任一种形成的。使用包含上述的全固态电池用粘结剂颗粒的全固态电池用组合物而形成的功能层能够使全固态电池发挥优异的电池特性。

[0031] 进而,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的全固态电池的特征在于具有上述的全固态电池用功能层。具有使用上述的全固态电池用粘结剂颗粒制造的全固态电池用功能层的全固态电池的电池特性优异。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,能够提供即使在以干式制造全固态电池的情况下,也能够得到电池特性优异的全固态电池的全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、及全固态电池用功能层、以及电池特性优异的全固态电池。

具体实施方式

[0034] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0035] 本发明的全固态电池用粘结剂颗粒(以下也简称为“粘结剂颗粒”)用于制造全固

态电池(例如形成功能层)。本发明的全固态电池用组合物至少包含上述本发明的全固态电池用粘结剂颗粒和固态电解质颗粒,用于形成全固态电池所包含的功能层。本发明的全固态电池用功能层是由本发明的全固态电池用组合物形成的。而且,本发明的全固态电池具有本发明的全固态电池用功能层。

[0036] (粘结剂颗粒)

[0037] 本发明的粘结剂颗粒由聚合物构成,凝聚度为1%以上且小于30%,体积平均粒径D50为10 μ m以上且100 μ m以下。另外,本发明的粘结剂颗粒是在气相中以颗粒状存在的颗粒,通常作为多个颗粒的集合体而存在。

[0038] 另外,粘结剂颗粒也可以含有添加剂、在制造过程中混入的杂质等。但是,粘结剂颗粒通常不含活性物质、固态电解质。

[0039] (粘结剂颗粒的性状)

[0040] <凝聚度>

[0041] 本发明的粘结剂颗粒的凝聚度需要为1%以上且小于30%,优选为1.5%以上,更优选为2%以上,进一步优选为10%以上,此外,优选为20%以下,更优选为15%以下。通过使粘结剂颗粒的凝聚度为1%以上且小于30%,由此能够发挥良好的耐凝聚性(耐粘连性)、与电极活性物质颗粒和/或固态电解质颗粒均匀地干混,并且粘结剂颗粒会与电极活性物质颗粒和/或固态电解质颗粒良好地密合。当粘结剂颗粒的凝聚度小于1%时,无法与电极活性物质颗粒和/或固态电解质颗粒良好地密合,全固态电池的循环特性降低。另一方面,当粘结剂颗粒的凝聚度为30%以上时,粘结剂颗粒彼此过度凝聚,干混时的流动性(分散性)降低。因此,与电极活性物质颗粒和/或固态电解质颗粒的密合性降低、循环特性降低。

[0042] 粘结剂颗粒的凝聚度能够通过例如调节后述聚合物的玻璃化转变温度和/或聚合物所包含的交联性单体单元的含有比例来控制。

[0043] <体积平均粒径D50>

[0044] 本发明的粘结剂颗粒的体积平均粒径D50需要为10 μ m以上且100 μ m以下,优选为15 μ m以上,更优选为20 μ m以上,进一步优选为50 μ m以上,此外,优选为90 μ m以下,更优选为85 μ m以下,进一步优选为80 μ m以下。当体积平均粒径D50小于10 μ m时,与电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒的粘接面积(颗粒被覆面积)过度增加,因此电阻增加。因此,全固态电池的输出特性降低。另一方面,当体积平均粒径D50大于100 μ m时,与电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒的粘接面积减少,因此密合性降低。因此,全固态电池的循环特性降低。

[0045] 另外,体积平均粒径D50能够通过调节例如后述的聚合物的合成方法中的乳化剂等等的量、单体的量等来设定在期望的范围内。或者,也可以使用后述的粒度分布调节方法将体积平均粒径D50设定在所期望的范围。

[0046] <水分量>

[0047] 本发明的粘结剂颗粒所包含的水分量优选为10000ppm以下,更优选为5000ppm以下,进一步优选为2000ppm以下,特别优选为1000ppm以下。当水分量大于10000ppm时,存在粘结剂颗粒容易因水分而凝聚(粘连)、全固态电池的输出特性和/或循环特性降低的风险。

[0048] 另外,粘结剂颗粒的水分量能够通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0049] (聚合物)

[0050] <玻璃化转变温度>

[0051] 构成本发明的粘结剂颗粒的聚合物的玻璃化转变温度优选为50℃以上,更优选为60℃以上,进一步优选为75℃以上,此外,优选为120℃以下,更优选为110℃以下,进一步优选为100℃以下。如果聚合物的玻璃化转变温度为50℃以上,则能够进一步防止粘结剂颗粒过度凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低,从而防止由此导致的全固态电池的循环特性降低。此外,如果聚合物的玻璃化转变温度为120℃以下,则能够进一步防止粘结剂颗粒变得过硬,防止强度降低而导致的循环特性降低。

[0052] <组成>

[0053] 聚合物的组成没有特别限定,能够为全固态电池的粘结剂所能采用的任意的组成。聚合物能够包含例如:烯属不饱和酸单体单元、具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元、具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元、选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元、以及除这些以外的其他单体单元。

[0054] 另外,在本发明中,聚合物“包含单体单元”意为“使用该单体得到的聚合物中包含来自该单体的结构单元(重复单元)”。

[0055] <<烯属不饱和酸单体单元>>

[0056] 聚合物中所能够包含的烯属不饱和酸单体单元为来自烯属不饱和酸单体的重复单元,包含烯属不饱和键且具有酸性基团。作为酸性基团,可举出-COOH基(羧酸基);-SO₃基(磺酸基);-PO₄H₂(磷酸基)等。因此,作为烯属不饱和酸单体,能够使用具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体等含酸性基团单体。此外,作为含酸性基团单体,还可举出例如通过水解能够产生上述的酸性基团的单体。作为这样的含酸性基团单体的具体例子,可举出能够通过水解产生羧酸基的酸酐等。

[0057] 这些单体可以分别单独使用或以任意比例组合使用2种以上。

[0058] 作为具有羧酸基的单体,可举出例如,单羧酸、二羧酸、二羧酸的酸酐、以及它们的衍生物等。作为单羧酸,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-乙基丙烯酸、异巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸、甲基马来酸等。作为二羧酸的酸酐,可举出例如马来酸酐、丙烯酸酐、甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐等。其中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸。

[0059] 作为具有磺酸基的单体,可举出例如:乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺乙酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸、2-(N-丙烯酰基)氨基-2-甲基-1,3-丙烷-二磺酸等。在它们之中,优选2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。

[0060] 作为具有磷酸基的单体,可举出例如:磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。

[0061] 以构成聚合物的全部单体单元的量 of 100质量%,聚合物中的烯属不饱和酸单体单元的含有比例优选为1.5质量%以上,更优选为1.7质量%以上,进一步优选为2.0质量%以上,更进一步优选为3.0质量%以上,此外,优选小于10质量%,更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下。如果聚合物中的烯属不饱和酸单体单元的含有比例为上述下限值以上,则能够防止粘结剂颗粒的凝聚,进一步提高与电极活性物质颗粒、固态电解质颗粒的密合性,进一步提高循环特性。另一方面,如果聚合物中的烯属不饱和酸单体单元的含有

比例为上述上限值以下,则能够防止烯属不饱和酸单体单元与固态电解质反应,防止因二者反应引起的电阻的增加,进一步提高全固态电池的输出特性。

[0062] <<具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元>>

[0063] 具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元为来自具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体的重复单元。

[0064] 作为能够形成具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元的具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体,可举出:丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯(丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯等)、丙烯酸壬酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十七烷基酯、丙烯酸硬脂酯等。其中,优选丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯。这些化合物可以分别单独使用或以任意比例组合使用2种以上。

[0065] 以构成聚合物的全部单体单元的量100质量%,聚合物中的具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,更进一步优选为19质量%以上,此外,优选为40质量%以下,优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。如果聚合物中的具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例为上述下限值以上,则能够进一步防止与固态电解质颗粒的密合性降低而导致循环特性降低。另一方面,如果为上述上限值以下,则能够进一步防止粘结剂颗粒凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低而导致的循环特性降低。

[0066] <<具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元>>

[0067] 具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元为来自具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体的重复单元。

[0068] 作为能够形成具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元的具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体,可举出:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等。其中,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,更优选甲基丙烯酸甲酯。这些化合物可以分别单独使用或以任意比例组合使用2种以上。

[0069] 以构成聚合物的全部单体单元的量100质量%,聚合物中的具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例优选为5质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为9质量%以上,更进一步优选为11.5质量%以上,此外,优选为40质量%以下,优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。如果聚合物中的具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体单元的含有比例为上述下限值以上,则能够进一步防止粘结剂颗粒凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低而导致的循环特性降低。此外,如果为上述上限值以下,则能够防止粘结剂颗粒变得过硬,防止因强度降低而导致的循环特性降低。

[0070] <<选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元>>

[0071] 选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元为来自选自

含腈基单体和芳香族乙烯基单体中的至少1种单体的重复单元。

[0072] -含腈基单体单元-

[0073] 作为能够形成含腈基单体单元的含腈基单体,可举出 α,β -烯属不饱和腈单体。具体而言,作为 α,β -烯属不饱和腈单体,只要是具有腈基的 α,β -烯属不饱和化合物就没有特别限定,可举出例如:丙烯腈; α -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈等 α -卤代丙烯腈;甲基丙烯腈、 α -乙基丙烯腈等 α -烷基丙烯腈等。在它们之中,从良好地提高聚合物的玻璃化转变温度的观点出发,作为含腈基单体,优选丙烯腈和甲基丙烯腈。这些化合物能够单独使用或组合使用2种以上。

[0074] -芳香族乙烯基单体单元-

[0075] 作为能够形成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基化合物,可举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、N,N-二甲基对氨基乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、N,N-二乙基对氨基乙基苯乙烯、2,4-二乙基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽等。其中,从良好地提高聚合物的玻璃化转变温度的观点出发,特别优选苯乙烯。这些化合物可以分别单独使用或以任意比例组合使用2种以上。

[0076] 以构成聚合物的全部单体单元的量100质量%,聚合物中的选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元的含有比例优选为40质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选60质量%以上,进一步优选为66.25质量%以上,此外,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下。如果聚合物中的选自含腈基单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少1种单体单元的含有比例为上述下限值以上,则能够良好地提高聚合物的玻璃化转变温度,能够进一步防止粘结剂颗粒凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低而导致的循环特性降低。此外,如果为上述上限值以下,则能够防止粘结剂颗粒变得过硬,防止强度降低而导致的循环特性降低。

[0077] <<交联性单体单元>>

[0078] 交联性单体单元为来自交联性单体的重复单元。作为能够形成交联性单体单元的交联性单体,能够使用聚合时能够形成交联结构的单体(其中,不包含作为“单体”的上述化合物)。具体而言,可举出:具有热交联性的交联性基团和每1分子具有1个烯属不饱和键的单官能性单体、以及每1分子具有2个以上烯属不饱和键的多官能性单体。作为单官能性单体所包含的热交联性的交联性基团的例子,可举出环氧基、N-羟甲基酰胺基、氧杂环丁基、**噁**唑啉基及它们的组合。

[0079] 而且,交联性单体可以是疏水性,也可以是亲水性。

[0080] 另外,在本发明中,交联性单体为“疏水性”是指该交联性单体不含亲水性基团,交联性单体为“亲水性”是指该交联性单体包含亲水性基团。在此,交联性单体中的“亲水性基团”是指羧酸基、羟基、磺酸基、磷酸基、环氧基、硫醇基、醛基、酰胺基、氧杂环丁基、**噁**唑啉基。

[0081] 作为疏水性的交联性单体,可举出:(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯(Ethylene glycol dimethacrylate)、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Ethylene glycol dimethacrylate)、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、三羟甲基丙烷-三(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯类;二丙二醇

二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、氢醌二烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷等多官能烯丙基/烯基醚类;以及二烯基苯等。

[0082] 作为亲水性的交联性单体,可举出烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、烯丙基甲基丙烯酰胺等。

[0083] 其中,作为交联性单体,优选甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、烯丙基缩水甘油醚。

[0084] 另外,它们能够单独使用或组合使用2种以上。

[0085] 在以全部单体单元的量100质量%的情况下,聚合物中的交联性单体单元的含有比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.15质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上,更进一步优选为0.25质量%以上,此外,优选小于2.0质量%,更优选小于1.0质量%,进一步优选小于0.5质量%。如果聚合物中的交联性单体单元的含有比例为上述下限值以上,则聚合物具有适量的凝胶结构,因此能够进一步防止粘结剂颗粒过度凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低,防止全固态电池的循环特性降低。此外,如果为上述上限值以下,则能够防止粘结剂颗粒变得过硬,防止强度降低而导致的循环特性降低。

[0086] <<其他单体单元>>

[0087] 作为除上述单体单元以外的其他单体单元,没有特别限定,可举出能够与上述单体共聚的已知的单体的重复单元,例如,含羟基单体单元和共轭二烯单体单元。

[0088] 作为能够形成含羟基单体单元且具有羟基的单体,可举出:(甲基)烯丙醇、3-丁烯-1-醇、5-己烯-1-醇等烯属不饱和醇;丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、马来酸二-2-羟基乙酯、马来酸二-4-羟基丁酯、衣康酸二-2-羟基丙酯等烯属不饱和羧酸的烷醇酯类;通式: $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_p-\text{H}$ (式中,p表示2~9的整数、q表示2~4的整数、 R^1 表示氢原子或甲基)所表示的聚亚烷基二醇与(甲基)丙烯酸的酯类;2-羟基乙基-2'-(甲基)丙烯酰氧基邻苯二甲酸酯、2-羟基乙基-2'-(甲基)丙烯酰氧基琥珀酸酯等二羧酸的二羟基酯的单(甲基)丙烯酸酯类;2-羟基乙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚等乙烯基醚类;(甲基)烯丙基-2-羟基乙基醚、(甲基)烯丙基-2-羟基丙基醚、(甲基)烯丙基-3-羟基丙基醚、(甲基)烯丙基-2-羟基丁基醚、(甲基)烯丙基-3-羟基丁基醚、(甲基)烯丙基-4-羟基丁基醚、(甲基)烯丙基-6-羟基己基醚等亚烷基二醇的单(甲基)烯丙基醚类;二乙二醇单(甲基)烯丙基醚、二丙二醇单(甲基)烯丙基醚等聚氧亚烷基二醇单(甲基)烯丙基醚类;甘油单(甲基)烯丙基醚、(甲基)烯丙基-2-氯-3-羟基丙基醚、(甲基)烯丙基-2-羟基-3-氯丙基醚等(聚)亚烷基二醇的卤素和羟基取代物的单(甲基)烯丙基醚;丁香酚、异丁香酚等多元酚的单(甲基)烯丙基醚及其卤代物;(甲基)烯丙基-2-羟基乙基硫醚、(甲基)烯丙基-2-羟基丙基硫醚等亚烷基二醇的(甲基)烯丙基硫醚类等。这些可以单独使用1种,也可以将2种以上以任意的比率组合使用。

[0089] -共轭二烯单体单元-

[0090] 作为能够形成共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,可举出例如:1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、取代直链共轭戊二烯类、取代和侧链共轭己二烯类等脂肪族共轭二烯单体。这些可以单独使用1种,也可以将2种以上以任意的比率组合使用。

[0091] 而且,在以聚合物中的全部重复单元为100质量%的情况下,本发明所使用的聚合

物中的上述其他重复单元的含有比例优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0092] <凝胶结构>

[0093] 聚合物优选具有凝胶结构,更具体而言,优选具有90%以上的凝胶百分数。如果凝胶百分数为90%以上,则聚合物具有适量的凝胶结构,因此,能够进一步防止粘结剂颗粒过度凝聚,防止与电极活性物质、固态电解质颗粒的密合性降低而导致的全固态电池的循环特性降低。凝胶百分数是聚合物具有的凝胶结构的指标,是表示聚合物链由于彼此结合或缠绕等而不溶于有机溶剂的成分相对于整体的重量比的值。凝胶百分数能够通过调节例如上述的交联性单体的使用量来控制。

[0094] 另外,凝胶百分数能够如下求出,例如,将对粘结剂颗粒加压压制得到的膜在四氢呋喃(THF)中浸渍24小时,然后用200目的不锈钢制金属网过滤,将过滤后的金属网在100℃干燥1小时,用金属网的重量增加量除以膜的重量。

[0095] <聚合物的合成方法>

[0096] 本发明所使用的聚合物的合成方法没有特别限定,例如可将包含上述单体的单体组合物聚合得到。此外,聚合也可以在任意使用的链转移剂(分子量调节剂)的存在下进行。

[0097] 在此,聚合物的合成所使用的单体组合物中的各单体的含有比例能够根据聚合物中的各重复单元的含有比例来确定。

[0098] 聚合方式没有特别限制,能够使用溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任一方法。作为聚合反应的形式,例如能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等任一形式。

[0099] 对采用乳液聚合法作为聚合方式的情况进行以下说明。

[0100] [乳液聚合法]

[0101] 乳液聚合法能够按照常规方法进行。此外,在进行乳液聚合时,能够使用乳化剂、聚合引发剂、以及链转移剂等通常使用的聚合辅助材料。

[0102] 作为乳化剂,只要可得到期望的共聚物,则能够使用任意的乳化剂,可举出例如阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂。在这些中,能够优选使用烷基苯磺酸盐、脂肪族磺酸盐、高级醇的硫酸酯盐、 α -烯烴磺酸盐、烷基醚硫酸酯盐等阴离子性表面活性剂。

[0103] 只要可得到期望的聚合物,则乳化剂的量是任意的,相对于合计100质量份的单体组合物中的单体,优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0104] 此外,作为聚合反应时使用的聚合引发剂,只要能够得到期望的聚合物,则能够使用任意的聚合引发剂,可举出例如过硫酸钠(NaPS)、过硫酸铵(APS)、过硫酸钾(KPS)等。

[0105] 此外,在聚合时,该聚合体系中可以包含链转移剂。作为链转移剂,可举出例如:正己基硫醇、正辛基硫醇、叔辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正硬脂基硫醇等烷基硫醇;二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸化合物;萜品油烯;二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆等秋兰姆系化合物;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等酚系化合物;烯丙醇等烯丙基化合物;二氯甲烷、二溴甲烷、四溴化碳等卤化烃化合物;巯基乙酸、硫代苹果酸、巯基乙酸-2-乙基己酯、二苯乙烯、

α -甲基苯乙烯二聚体等。其中,从抑制副反应的观点出发,优选烷基硫醇,更优选叔十二烷基硫醇。此外,这些可以单独使用1种,也可以将2种以上以任意的比率组合使用。

[0106] 在使用链转移剂的情况下,相对于合计100质量份的单体组合物中的单体,链转移剂的使用量优选为0.1质量份以上,更优选为0.15质量份以上,优选为0.6质量份以下,更优选为0.5质量份以下。

[0107] 此外,作为采用乳液聚合法的情况下能够使用的溶剂,可举出水系的溶剂。在此,水系的溶剂是指包含水的溶剂,不具有可燃性。另外,在不损害本发明的效果、并且可得到上述共聚物的范围内,可以将水用作主要溶剂,混合除水以外的水系的溶剂使用。作为除水以外的水系的溶剂,可举出酮类、醇类、二醇类、二醇醚类、醚类。

[0108] 另外,聚合时,也可以采用种子颗粒进行种子聚合。此外,聚合条件也能够根据聚合方法和聚合引发剂的种类等任意选择。

[0109] 合成的聚合物优选为分散于溶剂的颗粒状的聚合物且在干燥后也是颗粒状的聚合物。

[0110] <粘结剂颗粒的造粒>

[0111] 通过现有公知的方法对聚合物进行造粒,能够得到本发明的粘结剂颗粒。造粒方法没有特别限定,优选包括通过任意的造粒法对包含聚合物的原料浆料进行造粒的工序(A),任意地还包括调节得到的颗粒的性状的工序(B)和其他工序。

[0112] <<工序(A)>>

[0113] 工序(A)为如下的工序,即,使用例如:喷雾干燥造粒法、转动层造粒法、压缩型造粒法、搅拌型造粒法、挤出造粒法、破碎型造粒法、流动层造粒法、流动层多功能型造粒法、脉冲燃烧式干燥法、以及熔融造粒法等公知的造粒法,对包含聚合物的原料浆料进行造粒,得到粘结剂颗粒。其中,在工序(A)中,优选使用喷嘴方式或喷雾器方式的喷雾干燥机对原料浆料进行造粒,更优选使用喷雾器方式的喷雾干燥机对原料浆料进行造粒。

[0114] 另外,造粒条件能够根据所期望的粘结剂颗粒的性状进行适当调节。

[0115] <<工序(B)>>

[0116] 工序(B)为调节在上述工序(A)中得到的颗粒的性状的工序。具体而言,在工序(B)中,能够使用例如粉碎、分级等已知的粒度分布调节方法来调节粘结剂颗粒的平均粒径D50。

[0117] <<其他工序>>

[0118] 作为其他工序,没有特别限定,可举出如下工序,即,在工序(A)之前,将聚合物与作为任意成分的其他聚合物、增塑剂等添加剂、和/或溶剂进行混合,制备原料浆料的工序。作为溶剂,没有特别限定,能够使用水等。另外,在将上述聚合物以溶液或水分散液的状态混合的情况下,可以将该溶液或水分散液的溶剂用作溶剂。

[0119] 作为将上述成分分散或溶解于溶剂的方法,能够使用例如:球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、磨碎机、超声波分散机、均质器、均相混合机、行星式混合机等混合装置。

[0120] 原料浆料的固体成分浓度和粘度能够根据造粒条件适当调节。

[0121] (全固态电池用组合物)

[0122] 本发明的全固态电池用组合物至少包含本发明的粘结剂颗粒和固态电解质颗粒,还任意地包含电极活性物质(正极活性物质或负极活性物质)和/或导电助剂、增强材料等

添加剂。另外,本发明的全固态电池用组合物的溶剂量为0.1质量%以下。

[0123] 不含电极活性物质的本发明的全固态电池用组合物是能够用于形成全固态电池的固态电解质层的固态电解质层用组合物。具体而言,固态电解质层用组合物至少包含本发明的粘结剂颗粒和固态电解质颗粒,还任意地包含增强材料等发挥各种功能的添加剂。

[0124] 包含正极活性物质的本发明的全固态电池用组合物是能够用于形成全固态电池的正极活性物质层的正极活性物质层用组合物。具体而言,正极活性物质层用组合物至少包含本发明的粘结剂颗粒、正极活性物质、固态电解质颗粒,还任意地包含导电助剂、增强材料等发挥各种功能的添加剂。

[0125] 包含负极活性物质的本发明的全固态电池用组合物是能够用于形成全固态电池的负极活性物质层的负极活性物质层用组合物。具体而言,负极活性物质层用组合物至少包含本发明的粘结剂颗粒、负极活性物质、固态电解质颗粒,还任意地包含导电助剂、增强材料等发挥各种功能的添加剂。

[0126] <固态电解质颗粒>

[0127] 固态电解质颗粒通常经过粉碎工序,因此为颗粒状,但不是完整的球形而是不规则的形状。通常,微粒的大小通过对颗粒照射激光并测定散射光的方法等来测定,在对1个颗粒测定时,这种情况下的粒径为将其形状假定为球形的值。在同时测定多个颗粒的情况下,能够将对应的粒径的颗粒的存在比例表示为粒度分布。形成固态电解质层的固态电解质颗粒多使用由该方法测定的值,以平均粒径的形式示出。

[0128] 从固态电解质层中的离子传导电阻的观点出发,固态电解质颗粒的平均粒径优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下。另外,固态电解质颗粒的平均粒径是体积平均粒径,是指在通过激光衍射法测定的粒度分布(体积基准)中从小径侧计算的累积体积达到50%的粒径(D50)。

[0129] 在全固态锂二次电池的情况下,固态电解质颗粒只要具有锂离子的传导性就没有特别限定,优选包含结晶性的无机锂离子导体、或非晶性的无机锂离子导体。

[0130] 作为结晶性的无机锂离子导体,可举出 Li_3N 、 $\text{LISICON}(\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4)$ 、钙钛矿型 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LIPON}(\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x)$ 、 $\text{Thio-LISICON}(\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4)$ 等。

[0131] 作为非晶性的无机锂离子导体,可举出含有S(硫原子)且具有离子传导性的非晶性的无机锂离子导体(硫化物固态电解质材料)。在此,在本发明的全固态电池用组合物所使用的全固态电池是全固态锂离子二次电池的情况下,作为使用的硫化物固态电解质材料,可举出使用含有 Li_2S 和第13族~第15族元素的硫化物的原料组合物形成的硫化物固态电解质材料。作为使用这样的原料组合物合成硫化物固态电解质材料的方法,能够举出例如非晶化法。作为非晶化法,能够举出例如机械铣削法和熔融骤冷法,其中优选机械铣削法。这是因为,通过机械铣削法能够在常温进行处理,能够谋求简化制造工序。

[0132] 作为上述第13族~第15族的元素,能够举出例如Al、Si、Ge、P、As、Sb等。此外,作为第13族~第15族的元素的硫化物,具体而言,能够举出 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 等。其中,优选使用第14族或第15族的硫化物。特别地,使用含有 Li_2S 和第13族~第15族的元素的硫化物的原料组合物而成的硫化物固态电解质材料优选 Li_2S - P_2S_5 材料、 Li_2S - SiS_2 材料、 Li_2S - GeS_2 材料或 Li_2S - Al_2S_3 材料,更优选 Li_2S - P_2S_5 材料。这是因为它们的Li离子传导性优异。

[0133] 此外,硫化物固态电介质材料优选具有交联硫。这是因为,通过具有交联硫,离子传导性提高。另外,“具有交联硫”也能够通过考察例如基于拉曼光谱的测定结果、原料组成比、基于NMR的测定结果等来判断。

[0134] 从能够更加可靠地获得具有交联硫的硫化物固态电解质材料的观点出发, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料或 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料中的 Li_2S 的摩尔百分数在例如50%以上且74%以下的范围内,其中优选在60%以上且74%以下的范围内。

[0135] 此外,硫化物固态电解质材料可以是硫化物玻璃,也可以是将该硫化物玻璃进行热处理而得到的结晶化硫化物玻璃。硫化物玻璃能够通过例如上述非晶化法得到。结晶化硫化物玻璃能够通过例如对硫化物玻璃进行热处理而得到。

[0136] 特别地,硫化物固态电解质材料优选为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 所表示的结晶化硫化物玻璃。这是因为Li离子传导性特别优异。作为合成 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的方法,例如,将 Li_2S 和 P_2S_5 按摩尔比70:30混合,用球磨机进行非晶化,从而合成硫化物玻璃,将得到的硫化物玻璃在150℃以上且360℃以下进行热处理,由此能够合成 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 。

[0137] 此外,作为非晶性的无机锂离子导体,也能够使用含有O(氧原子)且具有离子传导性的非晶性的无机锂离子导体(氧化物固态电解质材料)。作为氧化物固态电解质材料,可举出: Li_3N 、LISICON($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)、钙钛矿型(例: $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)、石榴石型(例: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、LIPON($\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$)、Thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)等。

[0138] <正极活性物质>

[0139] 在全固态锂二次电池的情况下,正极活性物质是能够吸附和释放锂离子的化合物。正极活性物质大致分为由无机化合物构成的正极活性物质和由有机化合物构成的正极活性物质。

[0140] 作为由无机化合物构成的正极活性物质,可举出过渡金属氧化物、锂与过渡金属的复合氧化物、过渡金属硫化物等。作为上述过渡金属,可使用Fe、Co、Ni、Mn等。作为正极活性物质所使用的无机化合物的具体例子,可举出: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 等含锂复合金属氧化物; TiS_2 、 TiS_3 、非晶 MoS_2 等过渡金属硫化物; $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶 V_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等过渡金属氧化物。这些化合物可以是一部分元素被置换的化合物。

[0141] 作为由有机化合物构成的正极活性物质,可举出例如聚苯胺、聚吡咯、多并苯、二硫系化合物、多硫系化合物、N-氟吡啶鎓盐等。正极活性物质可以是上述无机化合物与有机化合物的混合物。

[0142] 从提高负载特性、充放电循环特性等电池特性的观点出发,此外,从能够获得充放电容量大的固态电解质二次电池、且正极活性物质层用组合物的处理和制造正极时的处理容易的观点出发,本发明所使用的正极活性物质的平均粒径通常为0.1μm以上且50μm以下,优选为1μm以上且20μm以下。平均粒径能够通过用激光衍射测定粒度分布而求出。

[0143] <负极活性物质>

[0144] 作为负极活性物质,可举出石墨、焦炭等碳的同素异形体。由上述碳的同素异形体构成的负极活性物质能够以与金属、金属盐、氧化物等的混合体、被覆体的形态进行利用。此外,作为负极活性物质,能够使用硅、锡、锌、锰、铁、镍等的氧化物、硫酸盐;金属锂;Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Vd等锂合金,锂过渡金属氮化物;二氧化硅等。在为金属材料的情况下,能够将金属箔或金属板直接作为电极使用,也可以是颗粒状。

[0145] 在负极活性物质是颗粒状的情况下,从提高初始效率、负载特性、充放电循环特性等电池特性的观点出发,负极活性物质的平均粒径通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,优选为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0146] <导电助剂>

[0147] 导电助剂只要能够赋予导电性即可,没有特别限制,通常可举出乙炔黑、炭黑、石墨等碳粉;各种金属的纤维、箔等。

[0148] <增强材料>

[0149] 作为增强材料,能够使用各种无机和有机的球状、板状、棒状或纤维状的填料。

[0150] <固态电解质层用组合物中的粘结剂颗粒的含量>

[0151] 相对于100重量份的固态电解质颗粒,固态电解质层用组合物中的本发明的粘结剂颗粒的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.5重量份以上,此外,优选为10重量份以下,更优选为7重量份以下,特别优选为5重量份以下。通过使本发明的粘结剂颗粒的含量为上述范围,能够维持固态电解质颗粒彼此的粘结性,并且能够抑制锂离子的移动受阻、抑制固态电解质层的电阻增大。

[0152] <正极活性物质层用组合物中的粘结剂颗粒的含量>

[0153] 从不阻碍电池反应、防止电极活性物质从电极脱落的观点出发,相对于100重量份的正极活性物质,正极活性物质层用组合物中的本发明的粘结剂颗粒的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.2重量份以上,此外,优选为10重量份以下,更优选为7重量份以下。通过使本发明的粘结剂颗粒的含量在上述范围内,能够不阻碍电池反应、防止正极活性物质从电极脱落。

[0154] <正极活性物质用组合物中的正极活性物质与固态电解质颗粒的质量比率>

[0155] 正极活性物质与固态电解质颗粒的质量比率优选为正极活性物质:固态电解质颗粒=90:10~50:50,更优选为正极活性物质:固态电解质颗粒=60:40~80:20。当正极活性物质的质量比率在该范围内时,能够抑制如下现象:因正极活性物质的质量比率过少,电池内正极活性物质的质量降低,结果电池的容量下降。此外,能够抑制如下现象:因固态电解质颗粒的质量比率过少,无法获得充分的导电性,不能有效地利用正极活性物质,结果电池的容量下降。

[0156] <负极活性物质层用组合物中的粘结剂颗粒的含量>

[0157] 在负极活性物质为颗粒状的情况下,从不阻碍电池反应、防止电极活性物质从电极脱落的观点出发,相对于100质量份的负极活性物质,负极活性物质层用组合物中的本发明的粘结剂颗粒的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,此外,优选为5质量份以下,更优选为4质量份以下。

[0158] <负极活性物质层用组合物中的负极活性物质与固态电解质颗粒的质量比率>

[0159] 负极活性物质与固态电解质颗粒的质量比率优选为负极活性物质:固态电解质颗粒=90:10~50:50,更优选为负极活性物质:固态电解质颗粒=60:40~80:20。当负极活性物质的质量比率为该范围时,能够抑制如下现象:因负极活性物质的质量比率过少,电池内负极活性物质的质量下降,结果电池的容量降低。此外,能够抑制如下现象:因固态电解质颗粒的质量比率过少,无法得到足够的导电性,不能有效利用负极活性物质,结果电池的容量降低。

[0160] <全固态电池用组合物的制造方法>

[0161] 本发明的全固态电池用组合物的制造方法没有特别限定。例如将上述成分的粉体用任意的方法进行干式混合即可。作为干式混合法,可举出例如使用搅拌式、振荡式和旋转式等混合装置的方法。此外,可举出使用均质器、球磨机、珠磨机、行星式混合机、砂磨机、辊磨机及行星式混炼机等分散混炼装置的方法,从能够抑制粉体颗粒的凝聚的观点出发,优选使用行星式混合机、球磨机或珠磨机的方法。

[0162] (全固态电池)

[0163] 本发明的全固态电池具有:在集流体上具有正极活性物质层、在集流体上具有负极活性物质层的负极、以及这些正负极活性物质层之间的固态电解质层,正极活性物质层、负极活性物质层和固态电解质层中的至少一层包含本发明的粘结剂颗粒,优选全部的层包含本发明的粘结剂颗粒。

[0164] <固态电解质层>

[0165] 固态电解质层能够通过对上述固态电解质层用组合物的粉体进行加压压制的压粉成型法来形成。例如,固态电解质层通过将上述固态电解质层用组合物的粉体配置在正极活性物质层或负极活性物质层的表面上,将得到的层叠物沿其厚度方向进行加压压制来形成。或者,也可以将在任意的脱模基材上同样地形成的固态电解质层剥离,贴合于正极活性物质层或负极活性物质层。将固态电解质层用组合物配置在电极活性物质层或脱模基材上的方法没有特别限定,能够使用例如静电丝网印刷法。

[0166] 加压压制的固态电解质层用组合物的粉体的量没有特别限定,量的程度为使得加压压制后的固态电解质层的厚度通常为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,优选为 $8\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0167] 从良好的电池特性的观点出发,作为加压压制的压力,优选为 5MPa 以上,更优选为 7MPa 以上,优选为 700MPa 以下,更优选为 500MPa 以下。作为加压方法,没有特别限定,可举出例如平压、辊压、CIP(冷等静压,Cold Isostatic Press)等。

[0168] <正极活性物质层>

[0169] 正极活性物质层能够通过对上述正极活性物质层用组合物的粉体进行加压压制的压粉成型法来形成。例如,正极活性物质层通过将上述正极活性物质层用组合物的粉体配置在后述集流体或固态电解质层的表面上,将得到的层叠物沿其厚度方向进行加压压制来形成。或者,也可以将在任意的脱模基材上同样地形成的正极活性物质层剥离,贴合于集流体或固态电解质层。将正极活性物质层用组合物配置在集流体、固态电解质层或脱模基材上的方法没有特别限定,能够使用例如静电丝网印刷法。

[0170] 加压压制的正极活性物质层用组合物的粉体的量没有特别限制,量的程度为使得加压压制后的各活性物质层的厚度通常为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0171] 此外,加压压制的压力和加压方法与上述固态电解质层用组合物的情况相同即可。

[0172] <负极活性物质层>

[0173] 在负极活性物质为颗粒状的情况下,负极活性物质层能够通过对上述负极活性物质层用组合物的粉体进行加压压制的压粉成型法来形成。例如,负极活性物质层通过将上述负极活性物质层用组合物的粉体配置在后述集流体或固态电解质层的表面上,将得到的

层叠物沿其厚度方向进行加压压制来形成。或者,也可以将在任意的脱模基材上同样地形成的负极活性物质层剥离,贴合于集流体或固态电解质层。将负极活性物质层用组合物配置在集流体、固态电解质层或脱模基材上的方法没有特别限定,能够使用例如静电丝网印刷法。

[0174] 加压压制的负极活性物质层用组合物的粉体的量没有特别限制,量的程度为使得加压压制后的负极活性物质层的厚度通常为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0175] 加压压制的压力和加压方法与上述固态电解质层用组合物的情况相同即可。

[0176] <集流体>

[0177] 用于形成正极活性物质层和负极活性物质层的集流体只要是具有导电性且具有电化学耐久性的材料即可,没有特别限制,从具有耐热性的观点出发,优选例如铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等金属材料。其中,作为正极用,特别优选铝,作为负极用,特别优选铜。集流体的形状没有特别限制,优选为厚 $0.001\sim 0.5\text{mm}$ 左右的片状。为了提高与上述正/负极活性物质层的粘接强度,集流体优选预先进行表面粗糙化处理而使用。作为表面粗糙化方法,可举出机械研磨法、电解研磨法、化学研磨法等。在机械研磨法中,可使用固定了研磨剂颗粒的研磨布纸、磨石、砂轮、具有钢线等的金属丝刷等。此外,为了提高集流体与正/负极活性物质层的粘接强度、导电性,可以在集流体表面形成中间层。

[0178] (全固态电池的制造方法)

[0179] 全固态电池中的正极可通过在集流体上形成正极活性物质层而得到。在使用本发明的全固态电池用组合物形成负极和/或固态电解质层的情况下,作为正极,可以使用公知的正极。

[0180] 对于全固态电池中的负极,在负极活性物质为金属箔或金属板的情况下,可以直接用作负极。此外,在负极活性物质是颗粒状的情况下,能够通过在与正极集流体不同的另外的集流体上形成负极活性物质层来得到。在使用本发明的全固态电池用组合物形成正极和/或固态电解质层的情况下,作为负极,可以使用公知的负极。

[0181] 全固态电池中的固态电解质层可通过在正极活性物质层或负极活性物质层上形成固态电解质层来得到。在使用本发明的全固态电池用组合物形成正极和/或负极的情况下,作为固态电解质层,可以使用公知的固态电解质层。

[0182] 全固态电池没有特别限定,能够通过任意的方法和顺序制造正极、负极和固态电解质层。

[0183] 具体而言,全固态电池能够通过如下方法制造,例如:(1)制作由正极活性物质层、电解质层和负极活性物质层构成的层叠体,接着在该层叠体的两面贴合集流体的方法;(2)贴合分别制作的正极、负极和固态电解质层的方法;(3)在一个电极之上形成固态电解质层,接着贴合另一个电极的方法;(4)在一个集流体上制作由正极活性物质层、电解质层和负极活性物质层构成的层叠体,接着贴合另一个集流体的方法。

[0184] 然后,将如上所述地得到的全固态电池的元件根据电池形状以当前的状态或是进行卷绕、折叠等后放入电池容器并封口,得到全固态电池。此外,也能够根据需要,将多孔金属网、保险丝、PTC元件等过流保护元件,导板等放入电池容器,防止电池内部的压力上升、过充放电。电池的形狀可以为硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方型、扁平型等任一种。

[0185] 如果使用本发明的全固态电池用粘结剂颗粒或全固态电池用组合物,则能够得到即使以干式也能够得到具有良好的电池特性的全固态电池的全固态电池用功能层、以及具有良好的电池特性的全固态电池。

[0186] 实施例

[0187] 以下,列举实施例来对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例。各特性通过以下方法进行评价。另外,如果没有特殊说明,本实施中的份和%为质量基准。

[0188] <凝聚度的测定>

[0189] 使用粉末测试机[细川密克朗株式会社制],将筛孔为250 μ m、150 μ m和75 μ m的筛分别重叠在上、中、下段。在上段的筛孔250 μ m的筛上放置2g的实施例和比较例中制造的粘结剂颗粒,以振动幅度1mm施加60秒振动。振动停止后,通过以下的式1~3求出凝聚度。

[0190] 1. (250 μ m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量/2g) $\times$ 100

[0191] 2. (150 μ m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量/2g) $\times$ 100 $\times$ (3/5)

[0192] 3. (75 μ m筛孔筛上的粘结剂颗粒的重量/2g) $\times$ 100 $\times$ (1/5)

[0193] 将上述式1~3的计算值的合计作为凝聚度(%)。凝聚度的值越低,表示流动性越好。

[0194] <粒径的测定>

[0195] 对于实施例和比较例中制造的粘结剂颗粒,使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置(日机装公司制、“Microtrac MT3200II”),以干式、测定时的分散用空气的压力为0.02MPa,测定体积基准的累积粒度分布。然后,将在测定的粒度分布中的从小径侧计算的累积体积达到50%的粒径作为粘结剂颗粒的体积平均粒径D50。

[0196] <玻璃化转变温度的测定>

[0197] 在铝盘中称量10mg的粉末状的实施例和比较例中制造的粘结剂颗粒的测定试样,用差示热分析测定装置(精工电子纳米科技有限公司制、产品名“EXSTAR DSC6220”),在测定温度范围:-100 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C之间以升温速度:20 $^{\circ}$ C/分钟、JIS Z8703规定的条件下实施测定,得到差示扫描量热分析(DSC)曲线。另外,使用空的铝盘作为参照。在该升温过程中,将微分信号(DDSC)显示峰的温度作为玻璃化转变温度求出。另外,由于测定出多个峰,因此将显示位移最大的峰的温度作为粘结剂颗粒的玻璃化转变温度。

[0198] <水分量的测定>

[0199] 在测定容器中称量0.2g的实施例和比较例中制造的粘结剂颗粒,在温度25 $^{\circ}$ C、露点温度-60 $^{\circ}$ C放置24小时。然后,使用库仑滴定式水分计,通过卡尔费休法(JIS K-0068(2001)水分气化法、气化温度150 $^{\circ}$ C)测定粘结剂颗粒的水分量。

[0200] (电池特性的评价)

[0201] <输出特性的评价>

[0202] 将实施例和比较例中制造的3个电池单元的全固态二次电池以0.1C的恒电流法充电至4.2V,然后以0.1C放电至3.0V,求出0.1C放电容量。接下来,以0.1C充电至4.2V,然后以2C放电至3.0V,求出2C放电容量。将3个电池单元的0.1C放电容量的平均值作为放电容量a、将3个电池单元的2C放电容量的平均值作为放电容量b,求出放电容量b与放电容量a的比(容量比)=放电容量b/放电容量a $\times$ 100(%),按照以下基准进行评价。容量比的值越大,表示输出特性越优异。

[0203] A:容量比为80%以上

[0204] B:容量比为70%以上且小于80%

[0205] C:容量比为50%以上且小于70%

[0206] D:容量比小于50%

[0207] <循环特性的评价>

[0208] 将实施例和比较例中制造的全固态二次电池在45℃反复进行50个循环的如下的充放电:以0.1C从3V充电至4.2V,接下来以0.1C从4.2V放电至3V。将第50个循环的0.1C放电容量相对于第1个循环的0.1C放电容量的比例以百分率算出的值作为容量保持率,按照以下基准进行评价。容量保持率的值越大,意味着放电容量减少越少、高温循环特性越优异。

[0209] A:容量保持率为90%以上

[0210] B:容量保持率为80%以上且小于90%

[0211] C:容量保持率为70%以上且小于80%

[0212] D:容量保持率小于70%

[0213] (实施例1)

[0214] <聚合物的制备>

[0215] 在安装有机机械搅拌器和冷凝器的反应器中,在氮环境下,加入85份的离子交换水、0.2份的十二烷基苯磺酸钠,然后边搅拌边加热至55℃,将0.3份的过硫酸钾制成5.0%水溶液,添加到反应器中。接下来,在安装有机机械搅拌器的与上述不同的容器中,在氮环境下,添加66.25份的作为含腈基单体的丙烯腈(AN)、3份的作为烯属不饱和酸单体的甲基丙烯酸(MAA)、19份的作为具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体的丙烯酸丁酯(BA)、11.5份的作为具有碳原子数为4以下的烷基链的甲基丙烯酸烷基酯单体的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和0.25份的作为交联性单体的甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)、以及0.6份的十二烷基苯磺酸钠、0.035份的叔十二烷基硫醇、0.4份的聚氧乙烯月桂基醚和80份的离子交换水,将其搅拌乳化,制备单体混合液。然后,在该单体混合液被搅拌乳化的状态下,历经5小时以一定的速度将其添加到上述反应器中,使其反应直至聚合转化率达到95%,得到聚合物的水分散液。

[0216] <粘结剂颗粒的造粒和分级>

[0217] 使用喷雾干燥机(尼鲁公司制、GEA),在雾化器:旋转圆盘式(直径:150mm)、转速:11000rpm、热风温度(出口温度):100℃的条件下对得到的聚合物的水分散液进行喷雾干燥,制备粘结剂颗粒。接下来,使用规定的筛网对得到的颗粒进行分级,得到平均粒径D50被调节至50μm的粘结剂颗粒。

[0218] 另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为10%、水分量为3500ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86℃。

[0219] <正极活性物质层的制作>

[0220] 用行星式混合机将70份的作为正极活性物质颗粒的钴酸锂(数均粒径:11.5μm)、25.5份的作为固态电解质颗粒的由Li₂S和P₂S₅构成的硫化物玻璃(Li₂S/P₂S₅=70mol%/30mol%、数均粒径:0.9μm)、2.5份的作为导电助剂的乙炔黑、2份的如上所述地得到的粘结剂颗粒混合30分钟。由此制备正极活性物质层用组合物。

[0221] 将8.5mg的得到的正极活性物质层用组合物填充到直径10mm的圆筒状的模具内。

然后,沿层的厚度方向进行200MPa加压压制,由此制作正极活性物质层。

[0222] <固态电解质层的制作>

[0223] 在氩气环境下的手套箱(水分浓度0.6质量ppm、氧浓度1.8质量ppm)中,混合100份的作为固态电解质颗粒的由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的硫化物玻璃($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、数均粒径:0.9 μm)和2份的如上所述地得到的粘结剂颗粒,用行星式混合机混合30分钟。由此,制备固态电解质层用组合物。

[0224] 将50mg的得到的固态电解质层用组合物填充到上述模具内,配置在上述正极活性物质层上。然后,沿层的厚度方向进行200MPa加压压制,由此制作固态电解质层。

[0225] <负极活性物质层的制作>

[0226] 混合65份的作为负极活性物质颗粒的石墨(数均粒径:20 μm)、31.5份的作为固态电解质颗粒的由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的硫化物玻璃($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$ 、数均粒径:0.9 μm)、1.5份的作为导电助剂的乙炔黑、2份的如上所述地得到的粘结剂颗粒,用行星式混合机混合30分钟。由此,制备负极活性物质层用组合物。

[0227] 将5.5mg的得到的负极活性物质层用组合物填充到上述模具内,配置在上述固态电解质层上。然后,沿层的厚度方向进行200MPa加压压制,由此制作负极活性物质层。

[0228] <全固态二次电池的制造>

[0229] 将如上所述地得到的由正极活性物质层、固态电解质层和负极活性物质层构成的层叠体从上述模具中取出。在上述模具内依次配置作为正极集流体的铝箔、上述层叠体、和作为负极集流体的铜箔。然后,沿层的厚度方向进行200MPa加压压制,由此制作全固态电池。进而,将如上所述地制作的全固态电池在以60.0MPa加压的状态,在设定为120 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的恒温槽内静置3小时,由此对粘结剂颗粒与活性物质颗粒和固态电解质颗粒之间赋予粘接力。加热后,将全固态电池冷却至室温(25 $^{\circ}\text{C}$)。

[0230] (实施例2)

[0231] 作为具有碳原子数为4以上的烷基链的丙烯酸烷基酯单体,代替19份的丙烯酸丁酯(BA)而使用19份的丙烯酸-2-乙基己酯(2EHA),除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为38 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为10%、水分量为3600ppm,聚合物的玻璃化转变温度为90 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0232] 此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。

[0233] (实施例3)

[0234] 代替66.25份的作为含腈基单体的丙烯腈(AN)而使用66.25份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯(St),除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为50 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为10%、水分量为3300ppm,聚合物的玻璃化转变温度为83 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。

[0235] (实施例4)

[0236] 将粘结剂颗粒的平均粒径D50调节至85 μm ,除此以外,与实施例1同样地进行聚合物、粘结剂颗粒和全固态电池用组合(正极活性物质层用组合、固态电解质层用组合、负极活性物质层用组合)的制备、以及全固态电池的制造。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为12%、水分量为4000ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0237] (实施例5)

[0238] 将粘结剂颗粒的平均粒径D50调节至16 μm ,除此以外,与实施例1同样地进行聚合物、粘结剂颗粒和全固态电池用组合(正极活性物质层用组合、固态电解质层用组合、负极活性物质层用组合)的制备、以及全固态电池的制造。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为9.5%、水分量为4100ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0239] (实施例6)

[0240] 将甲基丙烯酸(MAA)的加入量变更为2.5份、丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为24份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为19份、丙烯腈(AN)的加入量变更为54.3份、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的加入量变更为0.2份,除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为55 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为20%、水分量为4200ppm,聚合物的玻璃化转变温度为81 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合(正极活性物质层用组合、固态电解质层用组合、负极活性物质层用组合)的制备、以及全固态电池的制造。

[0241] (实施例7)

[0242] 将甲基丙烯酸(MAA)的加入量变更为5份、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的加入量变更为0.4份、丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为10份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为7份、丙烯腈(AN)的加入量变更为77.6份,除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为45 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为1.5%、水分量为4500ppm,聚合物的玻璃化转变温度为94 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合(正极活性物质层用组合、固态电解质层用组合、负极活性物质层用组合)的制备、以及全固态电池的制造。

[0243] (实施例8)

[0244] 将丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为37份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为15份、丙烯腈(AN)的加入量变更为44.75份,除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为53 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为25%、水分量为3800ppm,聚合物的玻璃化转变温度为68 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,与实施例1同样地进行全固态电池用组合(正极活性物质层用组合、固态电解质层用组合、负极活性物质层用组合)的制备、以及全固态电池的制造。

[0245] (实施例9)

[0246] 将甲基丙烯酸(MAA)的加入量变更为5份、丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为9份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为5份,并且代替66.25份的丙烯腈(AN)而使用80.75份的甲基丙烯腈(MAN),除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为60 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒

的凝聚度为25%、水分量为3900ppm,聚合物的玻璃化转变温度为110℃。此外,使用粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。

[0247] (实施例10)

[0248] 代替作为固态电解质颗粒的由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的硫化物玻璃,而使用100份的作为氧化物固态电解质的石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,除此以外,与实施例1同样地进行聚合物和全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为10%、平均粒径D50为50 μm 、水分量为4200ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86℃。

[0249] (比较例1)

[0250] 将甲基丙烯酸(MAA)的加入量变更为9份、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的加入量变更为1.9份、丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为5份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为5份、丙烯腈(AN)的加入量变更为79.1份,除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为55 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为0.5%、水分量为3600ppm,聚合物的玻璃化转变温度为105℃。此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。

[0251] (比较例2)

[0252] 将甲基丙烯酸(MAA)的加入量变更为1.5份、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的加入量变更为0.1份、丙烯酸丁酯(BA)的加入量变更为40份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入量变更为15份、丙烯腈(AN)的加入量变更为43.4份,除此以外,与实施例1同样地制造聚合物。然后,与上述同样地对得到的聚合物进行造粒和分级,制造平均粒径D50为48 μm 的粘结剂颗粒。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为45%、水分量为4000ppm,聚合物的玻璃化转变温度为63℃。此外,使用该粘结剂颗粒,与实施例1同样地进行全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。

[0253] (比较例3)

[0254] 将粘结剂颗粒的平均粒径D50调节至8 μm ,除此以外,与实施例1同样地进行聚合物、粘结剂颗粒、全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为9%、水分量为4200ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86℃。

[0255] (比较例4)

[0256] 将粘结剂颗粒的平均粒径D50调节至170 μm ,除此以外,与实施例1同样地进行聚合物、粘结剂颗粒、全固态电池用组合物(正极活性物质层用组合物、固态电解质层用组合物、负极活性物质层用组合物)的制备、以及全固态电池的制造。另外,得到的粘结剂颗粒的凝聚度为13%、水分量为4100ppm,聚合物的玻璃化转变温度为86℃。

[0257] [表1]

酯、AN:丙烯腈、MAN:甲基丙烯腈、St:苯乙烯、AMA:甲基丙烯酸烯丙酯

[0261] 由表1的结果可知,使用凝聚度和体积平均粒径D50分别在特定的范围内的实施例1~10的粘结剂颗粒,以干式制造的全固态电池的输出特性和循环特性两者均优异。相对于此,可知,使用凝聚度在特定的范围外的比较例1~2的粘结剂颗粒以干式制造的全固态电池、以及使用体积平均粒径D50在特定的范围外的比较例3~4的粘结剂颗粒以干式制造的全固态电池的输出特性和循环特性两者均差。

[0262] 产业上的可利用性

[0263] 根据本发明,能够提供即使在以干式制造全固态电池的情况下,也能够得到电池特性优异的全固态电池的全固态电池用粘结剂颗粒、全固态电池用组合物、及全固态电池用功能层、以及电池特性优异的全固态电池。