

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-149238

(P2016-149238A)

(43) 公開日 平成28年8月18日(2016.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 2 9
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 53 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-25076 (P2015-25076)
 (22) 出願日 平成27年2月12日 (2015.2.12)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 望月 宏顕
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 三村 智則
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

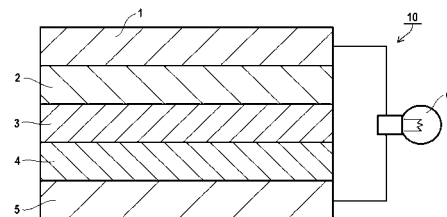
(54) 【発明の名称】 固体電解質組成物、電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極活物質層の構成材料として用いることにより、電池容量および容量密度が大きく、サイクル特性に優れる全固体二次電池を実現することができる固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法の提供。

【解決手段】 周期表第1族又は第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、少なくとも1種の式(1)で表される活物質と、粒子状ポリマーを含む固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シート及び全固体二次電池並びに全固体二次電池の製造方法。 $S i_x M_{(1-x)}$ 式(1) (xは0.01~1でモル分率; Mはカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素若しくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせ)

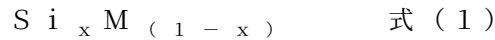
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期律表第 1 族または第 2 族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、少なくとも 1 種の下記式 (1) で表される活物質と、粒子状ポリマーを含む固体電解質組成物。



式 (1) において、 x は 0.01 以上 1 未満の数を表し、モル分率を意味する。 M はカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

【請求項 2】

前記式 (1) において、 x が 0.1 以上 0.99 以下である請求項 1 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 3】

さらに、導電助剤を含む請求項 1 または 2 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 4】

前記活物質が $S i$ 元素を有する合金である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 5】

前記活物質の平均粒子径が 0.1～60 μm である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 6】

前記粒子状ポリマーの平均粒子径が 0.02 μm 以上である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 7】

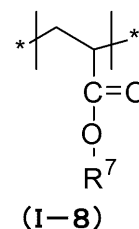
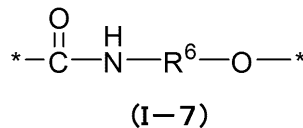
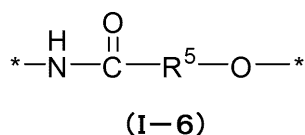
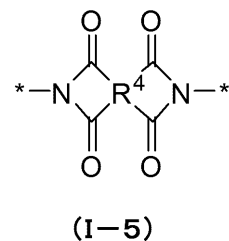
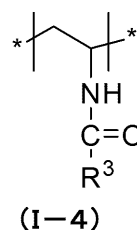
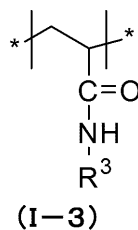
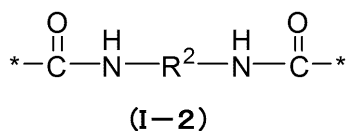
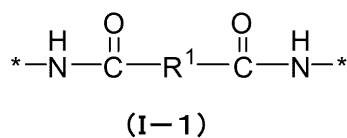
前記粒子状ポリマーのガラス転移温度が 50 $^{\circ}C$ 以下である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 8】

前記粒子状ポリマーが下記 I 群で表される単位構造を有する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【化 1】

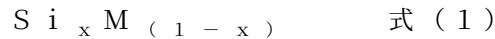
< I 群 >



R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立にアルキレン基、アリーレン基またはこれらの組合せを表す。 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。 R^4 は芳香族または脂肪族の 4 価の連結基を表す。 R^7 はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。 $*$ は結合部位を表す。

【請求項 9】

正極活物質層、無機固体電解質層および負極活物質層を具備し、当該負極活物質層が、少なくとも１種の下記式（１）で表される活物質と、粒子状ポリマーを含む全固体二次電池。



式（１）において、 x は０．０１以上１未満の数を表し、 M はカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

【請求項１０】

請求項１～８のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を集電体上に製膜した電池用電極シート。

【請求項１１】

請求項１～８のいずれか１項に記載の固体電解質組成物を集電体上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

【請求項１２】

請求項１０に記載の電池用電極シートを具備する全固体二次電池。

【請求項１３】

請求項１０に記載の電池用電極シートを用いて、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、固体電解質組成物、電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法に関する。

【０００２】

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

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

【０００３】

上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン二次電池として、その開発は精力的に進められている（非特許文献１）。一方で、無機系の全固体二次電池においては、その電解質が硬質の固体であるために改良が必要な点もある。

【０００４】

例えば、固体粒子間、固体粒子と集電体間等の界面抵抗が大きくなることが挙げられる。これを改善するために、特許文献１では、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤を含有する粒子状ポリマーからなる結着剤を用いて作製した全固体二次電池が提案されている。

【０００５】

また、負極の活物質として、黒鉛材料がよく用いられるが、更なる高容量化のための改善も進められている。Siは理論容量が大きいことから、負極の活物質として期待されている材料の一つである。たとえば、特許文献２には、負極活物質としてシリコン（Si）

10

20

30

40

50

を用いて作製した電池が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-008611号公報

【特許文献2】特開2013-211238号公報

【非特許文献】

【0007】

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

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献1に開示されている全固体二次電池は、界面抵抗は抑制されるが、電池容量の大きさにおいてさらなる改善の余地がある。

一方、上記特許文献2では、結着剤と負極活物質との結着性が不足しており、電池サイクル特性のさらなる改善の余地がある。

【0009】

そこで本発明は、負極活物質層の構成材料として用いることにより、電池容量および容量密度が大きく、サイクル特性に優れる全固体二次電池を実現することができる固体電解質組成物、これを用いた電池用電極シートおよび全固体二次電池ならびに電池用電極シートおよび全固体二次電池の製造方法の提供を目的とする。

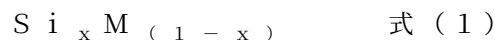
20

【課題を解決するための手段】

【0010】

<1>周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、少なくとも1種の下記式(1)で表される活物質と、粒子状ポリマーを含む固体電解質組成物。

【0011】



【0012】

30

式(1)において、xは0.01以上1未満の数を表し、モル分率を意味する。Mはカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

【0013】

<2>式(1)において、xが0.1以上0.99以下である<1>に記載の固体電解質組成物。

<3>さらに、導電助剤を含む<1>または<2>に記載の固体電解質組成物。

<4>活物質がSi元素を有する合金である<1>～<3>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<5>活物質の平均粒子径が0.1～60μmである<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

40

<6>粒子状ポリマーの平均粒子径が0.02μm以上である<1>～<5>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

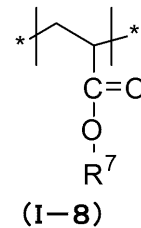
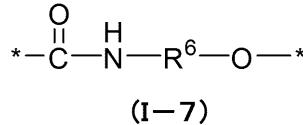
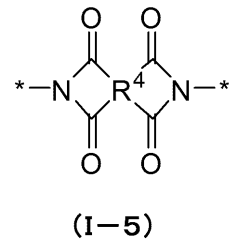
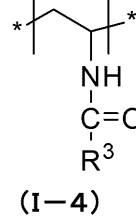
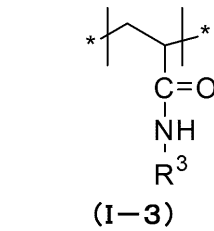
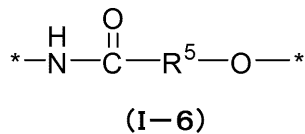
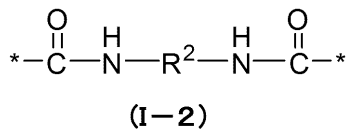
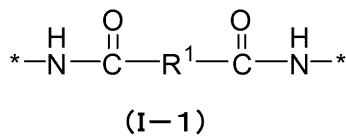
<7>粒子状ポリマーのガラス転移温度が50℃以下である<1>～<6>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<8>粒子状ポリマーが下記I群で表される単位構造を有する<1>～<7>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

【0014】

【化 1】

< I 群 >



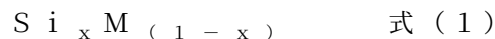
【0015】

R¹、R²、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立にアルキレン基、アリーレン基またはこれらの組合せを表す。R³はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。R⁴は芳香族または脂肪族の4価の連結基を表す。R⁷はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。＊は結合部位を表す。

【0016】

< 9 > 正極活物質層、無機固体電解質層および負極活物質層を具備し、負極活物質層が、少なくとも1種の下記式(1)で表される活物質と、粒子状ポリマーを含む全固体二次電池。

【0017】



【0018】

式(1)において、xは0.01以上1未満の数を表し、Mはカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

【0019】

< 10 > < 1 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を集電体上に製膜した電池用電極シート。

< 11 > < 1 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を集電体上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

< 12 > < 10 > に記載の電池用電極シートを具備する全固体二次電池。

< 13 > < 10 > に記載の電池用電極シートを用いて、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

【0020】

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

また、本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基が複数あるとき、あるいは複数の置換基等(置換基数の規定も同様)を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。

【発明の効果】

【0021】

本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池の負極活物質層の構成材料として好適に用いることができる。また、本発明の全固体二次電池は、容量密度が大きく、サイクル特

10

20

30

40

50

性に優れる。また、本発明の電池用電極シートは、上記の優れた性能を有する全固体二次電池の製造を可能にする。また、本発明の製造方法によれば、本発明の電池用電極シートおよび上記の優れた性能を有する全固体二次電池を効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の好ましい実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池を模式化して示す断面図である。

【図2】実施例で利用した試験装置を模式的に示す側断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と、少なくとも1種の後述の式(1)で表される活物質と、粒子状ポリマーとを含む。以下、その好ましい実施形態について説明するが、まずその好ましい応用形態である全固体二次電池の例について説明する。

【0024】

図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側から順に述べると、負極集電体1、負極活物質層2、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を有する。各層は互いに接触して、積層した構造をとっている。このような構造により、充電時には、負極側に電子(e^-)が供給され、そこにリチウムイオン(Li^+)が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたリチウムイオン(Li^+)が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を例示しているが、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層の構成材料として用いることが好ましい。

【0025】

正極活物質層4、固体電解質層3、負極活物質層2の厚さは特に限定されないが、一般的な電池の寸法を考慮すると1,000 μm 以下が好ましく、1~1,000 μm がより好ましく、3~400 μm がさらに好ましい。

【0026】

<固体電解質組成物>

(無機固体電解質)

無機固体電解質とは、無機物質からなる固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。この観点から、後述のリチウム塩との区別を考慮し、イオン伝導性の無機固体電解質と呼ぶことがある。

【0027】

無機固体電解質は、有機物（炭素原子）を含まないことから、有機固体電解質、PEO（ポリエチレンオキサイド）などに代表される高分子電解質、LiTFSI（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）などに代表される有機電解質塩とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、カチオンおよびアニオンが解離または遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離している無機電解質塩（LiPF₆、LiBF₄、LiFSI〔リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド〕、LiClなど）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第1族または第2族に属する金属を含み、この金属イオン（好ましくはリチウムイオン）の伝導性を有するものであれば特に限定されず、電子伝導性を有さないものが一般的である。

【0028】

本発明に用いられる無機固体電解質は、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの伝導性を有する。上記無機固体電解質は、この種の製品に適用される固体電解質材料を適宜選定して用いることができる。無機固体電解質は(i)硫化物系無機固体電解質

10

20

30

40

50

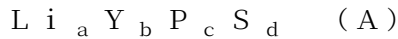
と (i i) 硫化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。

【0029】

(i) 硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質（以下、単に硫化物固体電解質とも称す）は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。例えば下記式（A）で示される組成式を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質が挙げられる。

【0030】



【0031】

10

式（A）中、Yは、B、Zn、Si、Cu、GaおよびGeから選択される元素を表す。a～dは各元素の組成比を表し、a:b:c:dは、それぞれ1～12:0～1:1:2～9を満たす。

【0032】

式（A）において、Li、Y、PおよびSの組成比は、好ましくはbが0であり、より好ましくはb=0でかつa、cおよびdの組成が、a:c:d=1～9:1:3～7であり、さらに好ましくはb=0でかつa:c:d=1.5～4:1:3.25～4.5である。各元素の組成比は、後述するように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

【0033】

20

硫化物系固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。

【0034】

Li-P-S系ガラスおよびLi-P-S系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは65:35～85:15、より好ましくは68:32～75:25である。 Li_2S と P_2S_5 との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高くすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 以上、より好ましくは 0.1 S/m 以上とすることができる。

【0035】

30

具体的な化合物例としては、例えば Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。

より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が挙げられる。なかでも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が、高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。

40

このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法は、例えば、メカニカルミリング法および溶融急冷法を挙げることができる。なかでも、常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるため、メカニカルミリング法が好ましい。

【0036】

硫化物固体電解質は、例えば、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp 231-2

50

35およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献等を参考にして合成することができる。

【0037】

(ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質（以下、単に酸化物系固体電解質とも称す）は、酸素原子（O）を含有し、かつ、周期律表第1族または第2族に属する金属を含み、イオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

【0038】

具体的には、例えば、 $Li_{x_a}La_{y_a}TiO_3$ [$x_a=0.3\sim0.7$ 、 $y_a=0.3\sim0.7$] (LLT)、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ)、LISICON (Li lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_3.5Zn_{0.25}GeO_4$ 、NASICON (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1+x_b+y_b}(Al, Ga)_{x_b}(Ti, Ge)_{2-x_b}Si_{y_b}P_{3-y_b}O_{12}$ （ただし、 $0\leq x_b\leq 1$ 、 $0\leq y_b\leq 1$ ）、ガーネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ が挙げられる。

またLi、PおよびOを含むリン化合物も好ましい。例えば、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素原子の一部を窒素原子で置換したLiPON、LiPOD (Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれる少なくとも1種を示す) が挙げられる。また、LiAON (Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれる少なくとも1種を示す) 等も好ましく用いることができる。

その中でも、 $Li_{1+x_b+y_b}(Al, Ga)_{x_b}(Ti, Ge)_{2-x_b}Si_{y_b}P_{3-y_b}O_{12}$ （ただし、 $0\leq x_b\leq 1$ 、 $0\leq y_b\leq 1$ である）は、高いリチウムイオン伝導性を有し、化学的に安定で取り扱いが容易なため、好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

酸化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 $1\times 10^{-4} S/m$ 以上が好ましく、 $1\times 10^{-3} S/m$ 以上がより好ましく、 $5\times 10^{-3} S/m$ 以上がさらに好ましい。

【0040】

無機固体電解質の平均粒子径は特に限定されないが、 $0.01\mu m$ 以上が好ましく、 $0.1\mu m$ 以上がより好ましい。上限としては、 $100\mu m$ 以下が好ましく、 $50\mu m$ 以下がより好ましい。

【0041】

無機固体電解質の固体電解質組成物中での濃度は、電池性能と界面抵抗の低減・維持効果の両立を考慮したとき、固形成分100質量%において、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましく、98質量%以下がさらに好ましい。

なお、本明細書において固形成分とは、 $170^\circ C$ で6時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分を言う。典型的には、後述の分散媒体以外の成分を指す。

【0042】

(負極活物質)

本発明の全固体二次電池においては、Si元素を含有する負極活物質を適用する。一般的にSi負極は、現行の炭素負極（黒鉛、アセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、重量あたりのLiイオン吸蔵量が増加するため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点があり、車用のバッテリー等への使用が今後期待されている。一方で、L

10

20

30

40

50

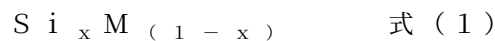
i イオンの吸蔵、放出に伴う体積変化が大きいことが知られており、一例では、炭素負極で体積膨張が1.2～1.5倍程度のところ、Si負極では約3倍になる例もある。この膨張収縮を繰り返すこと（充放電を繰り返すこと）によって、電極層の耐久性が不足し、例えば接触不足を起こしやすくなったり、サイクル寿命（電池寿命）が短くなったりすることも挙げられる。

本発明に係る固体電解質組成物によれば、このような膨張・収縮が大きくなる電極層においてもその高い耐久性（強度）を発揮し、より効果的にその優れた利点を発揮しうるものである。

【0043】

本発明の固体電解質組成物は、少なくとも1種の下記式（1）で表される活物質を含む。

【0044】



【0045】

式（1）中、xは0.01以上1未満の数を表し、モル分率を意味する。Mはカルコゲン元素、半金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素もしくは遷移金属元素のいずれかまたはこれらの組み合わせを表す。

【0046】

Mは、好ましくは、O、S、Seなどのカルコゲン元素や、B、Geなどの半金属元素、Li、Naなどのアルカリ金属元素、Mg、Caなどのアルカリ土類金属元素、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cuなどの遷移金属元素から選択することが出来る。また、これらの元素を2つ以上の組合せたものであってもよい。

なかでも、カルコゲン元素や遷移金属元素が好ましく、遷移金属元素がより好ましい。遷移金属元素の中でも、第一遷移金属元素が好ましく、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cuがより好ましく、Ti、Mn、Fe、Co、Niが特に好ましい。

【0047】

xは0.1以上1未満が好ましく、0.1以上0.99以下がより好ましく、0.2以上0.98以下がさらに好ましく、0.3以上0.95以下が特に好ましい。

【0048】

式（1）で表される活物質の粒子径は特に制限されないが、平均粒子径が、0.1 μm～60 μmが好ましく、0.2 μm～50 μmがより好ましく、0.5 μm～20 μmが特に好ましい。

【0049】

所定の粒子径にするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒子径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。式（1）で表される活物質の平均粒子径は、後述の実施例の項で示した粒子状ポリマーの平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定する。

【0050】

式（1）で表される活物質のモル分率は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

【0051】

式（1）で表される活物質はSi元素を含む合金であることが好ましい。Siは電子伝導性が乏しいため、合金化により電子伝導性の付与が可能となるためである。ここで、Si元素を含む合金とは、単一のSi元素からなる純Siに一種以上の金属元素や半金属元素を有し、その状態としては、複数の元素同士が溶け込んでいる固溶体や、結晶では各成分の金属元素がそれぞれ独立している共晶、元素レベルで一定程度結合した金属間化合物

10

20

30

40

50

などが挙げられる。

【0052】

合金の作製方法としては、数種類の金属を溶かして混ぜ合わせる方法や、原料金属の粉末を混合して融点以下で加熱する焼結法、化学的手法による合金めっき、ボールミル装置を使用して機械的に混合するメカニカルアロイングなどが挙げられる。

【0053】

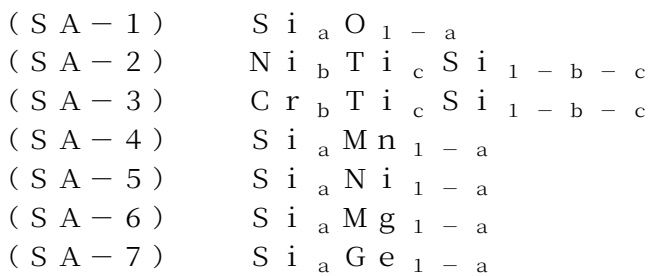
式(1)で表される活物質が合金の場合以外の電子伝導性付与の方法として、本発明の固体電解質組成物には、導電助剤を含有させてもよい。一般的な導電助剤としては、電子伝導性材料である、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素繊維や金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などを含ませることができる。

10

【0054】

式(1)で表される活物質は、下記の各式で表されるものがより好ましい。

【0055】



20

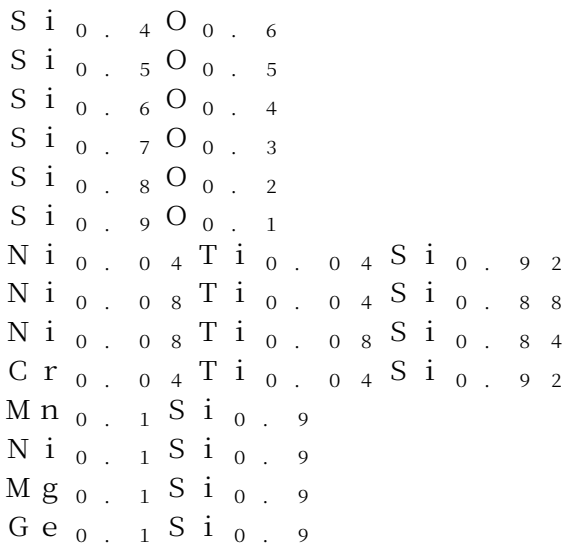
【0056】

ここでa、bおよびcはモル分率を意味し、a、bおよびcはそれぞれ独立に、0.01以上1未満の数を表す。ただし、1-b-cは0より大きい。

【0057】

以下に、本発明に用いられる式(1)で表される活物質の具体例を挙げるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

【0058】



30

40

【0059】

本発明においては、式(1)で表される活物質を1種単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましく、2種以上を組み合わせる用い、かつ、式(1)において、Mが遷移金属元素であることがより好ましい。

【0060】

負極活物質の濃度は特に限定されないが、負極活物質層を形成するための固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましい。

50

【0061】

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

【0062】

（正極活物質）

次に、本発明の全固体二次電池の正極用組成物に用いられる正極活物質について説明する。正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移金属元素 M^a （ Co 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Cu 、 V から選択される1種以上の元素）を有することが好ましい。また、混合元素 M^b （リチウム以外の金属周期律表の第1（ Ia ）族の元素、第2（ IIa ）族の元素、 Al 、 Ga 、 In 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 Si 、 P 、 B など）を混合してもよい。

10

遷移金属酸化物は、例えば、下記式（ MA ）～（ MC ）のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、またはその他の遷移金属酸化物として V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活性物質を用いてもよい。

具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができ、上記特定遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

【0063】

遷移金属酸化物は、上記遷移金属元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b （好ましくは Al ）などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素の量に対して0～30mol%が好ましい。 Li/M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

20

【0064】

〔式（ MA ）で表される遷移金属酸化物（層状岩塩型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。

【0065】



【0066】

式（ MA ）中、 M^1 は上記 M^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $a1$ は0～1.2（0.2～1.2が好ましい）を表し、0.6～1.1が好ましい。 $b1$ は1～3を表し、2が好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。

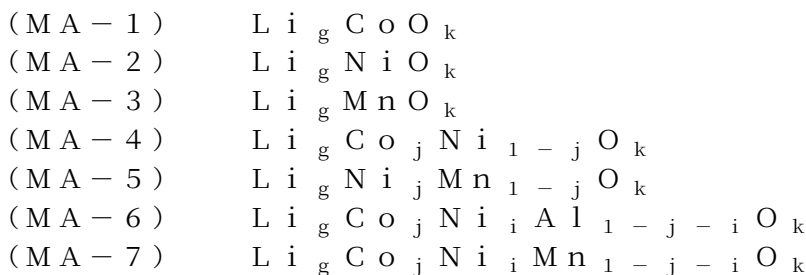
30

式（ MA ）で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

【0067】

式（ MA ）で表される遷移金属酸化物は、下記の各式で表されるものがより好ましい。

【0068】



40

【0069】

ここで、 g は上記 $a1$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 j は0.1～0.9を表す。 i は0～1を表す。ただし、 $1-j-i$ は0以上になる。 k は上記 $b1$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。

これらの遷移金属化合物の具体例としては、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム〔 LCO 〕）、 LiNi_2O_2 （ニッケル酸リチウム） $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム〔 NCA 〕）、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ （ニッケルマンガンコバルト酸リチウム〔 NMC 〕）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ （マンガンニッケル酸リチウム）が挙げられる。

50

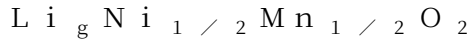
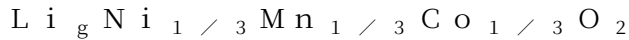
【0070】

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

【0071】

(i) $\text{Li}_g \text{Ni}_{x_c} \text{Mn}_{y_c} \text{Co}_{z_c} \text{O}_2$ ($x_c > 0.2$, $y_c > 0.2$, $z_c \geq 0$, $x_c + y_c + z_c = 1$)

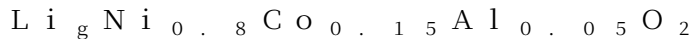
代表的なもの：



【0072】

(ii) $\text{Li}_g \text{Ni}_{x_d} \text{Co}_{y_d} \text{Al}_{z_d} \text{O}_2$ ($x_d > 0.7$, $y_d > 0.1$, $0.1 > z_d \geq 0.05$, $x_d + y_d + z_d = 1$)

代表的なもの：



【0073】

〔式(MB)で表される遷移金属酸化物(スピネル型構造)〕

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

【0074】



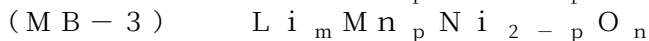
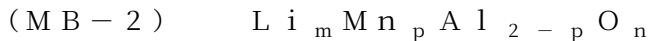
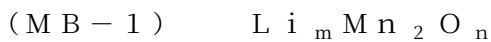
【0075】

式(MB)中、 M^2 は上記 M^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 c_1 は0～2を表し、0.2～2が好ましく、0.6～1.5がより好ましい。 d_1 は3～5を表し、4が好ましい。

【0076】

式(MB)で表される遷移金属酸化物は、下記の各式で表されるものがより好ましい。

【0077】



【0078】

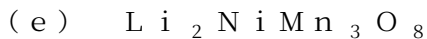
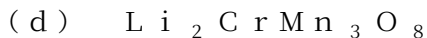
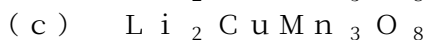
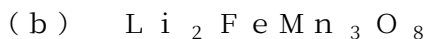
m は c_1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 n は d_1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 p は0～2を表す。

これらの遷移金属酸化物は、例えば、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ が挙げられる。

【0079】

式(MB)で表される遷移金属酸化物は、さらに下記の各式で表されるものも好ましい例として挙げられる。

【0080】



【0081】

高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極がさらに好ましい。

【0082】

〔式(MC)で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム含有遷移金属リン酸化物が好ましく、なかでも下記式(MC)で表されるものも好ましい。

【0083】

$\text{Li}_{e1} \text{M}^3 (\text{PO}_4)_{f1} \cdots$ 式 (MC)

【0084】

式 (MC) 中、 $e1$ は 0 ~ 2 (0.2 ~ 2 が好ましい) を表し、0.5 ~ 1.5 が好ましい。 $f1$ は 1 ~ 5 を表し、1 ~ 2 が好ましい。

【0085】

M^3 は V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni および Cu からなる群から選択される 1 種以上の元素を表す。 M^3 は、上記の混合元素 M^b の他、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb 等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

【0086】

なお、Li の組成を表す上記 $a1$ 、 $c1$ 、 g 、 m 、 $e1$ 値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Li を含有したときの安定な状態の値で評価される。式 (a) ~ (e) では特定値として Li の組成を示しており、これも同様に電池の動作により変化するものである。

【0087】

本発明の全固体二次電池で使用する正極活物質の平均粒子径 (球換算平均粒子径) は特に限定されない。なお、0.1 μm ~ 50 μm が好ましい。正極活性物質を所定の粒子径にするには、通常の粉碎機や分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。正極活物質粒子の平均粒子径は、後述の実施例の項で示した粒子状ポリマーの平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定する。

【0088】

正極活物質の濃度は特に限定されないが、正極活物質層を形成するための固体電解質組成物中、固形成分 100 質量%において、10 ~ 90 質量%が好ましく、20 ~ 80 質量%がより好ましい。

【0089】

また、正極活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。一般的な導電助剤としては、電子伝導性材料である、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などを含ませることができる。

なお、正極活物質層を形成するための固体電解質組成物の構成は、活物質以外、本発明の固体電解質組成物の構成と同じものを用いることが出来る。

【0090】

(粒子状ポリマー)

本発明に用いられる粒子状ポリマーは、任意で添加剤等と組み合わせて、無機固体電解質に結着するバインダーとしての役割を果たす (以下、粒子状ポリマーを「バインダー」と称することもある)。

(i) 粒子状ポリマー A

本発明に用いられる粒子状ポリマーは、バインダーとして活物質と無機固体電解質の良好な結着性を示す限り、有機ポリマー粒子であっても、有機無機ハイブリッドポリマー粒子であっても構わないが、有機ポリマー粒子が好ましい。

有機ポリマー粒子であれば構造は特に限定されない。例えば、フッ素系樹脂 (ポリビニレンジフルオリド (PVdF) など)、炭化水素系樹脂 (水素添加スチレンブタジエンゴム (HSBR)、スチレンブタジエンゴム (SBR) など)、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、ウレタン系樹脂、ウレア系樹脂、エステル系樹脂、エーテル系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、カーボネート樹脂、シリコン系樹脂またはそれらの組み合わせなどが挙げられる。これらのなかでも特にアクリル系樹脂ま

10

20

30

40

50

たはウレタン系樹脂が好ましく、ウレタン系樹脂が最も好ましい。

本発明において、粒子状ポリマーに用いられる樹脂は、1種に限定するものでなく2種以上用いてもよく、またそれらの組み合わせであってもよい。

【0091】

ここで、本発明に用いられる粒子状ポリマーは、ブロック共重合体、交互共重合体またはランダム共重合体のいずれのポリマー粒子であってもよい。

【0092】

また、硫化物系固体電解質を用いる場合には、硫化物系固体電解質と水との反応による硫化水素の発生を抑制し、イオン伝導度の低下を抑制する観点等から、粒子状ポリマーの含水率は100ppm以下が好ましい。

含水率は、80℃で真空乾燥した後の粒子状ポリマーを試料とし、カールフィッシャー液アクアミクロンAX（商品名、三菱化学（株）製）を用い、カールフィッシャー法により試料中の水分量（g）を測定し、水分量（g）を試料質量（g）で除して算出する。

【0093】

本発明に用いられる粒子状ポリマーのガラス転移温度は50℃以下が好ましく、-200℃以上40℃以下がより好ましく、-150℃以上30℃以下がさらに好ましい。ガラス転移温度が上記範囲内にあることで、良好なイオン伝導度が得られる。なお、本発明に用いられる粒子状ポリマーのガラス転移温度は、後述の実施例の項で示した方法により測定する。

【0094】

本発明に用いられる粒子状ポリマーの重量平均分子量は、5,000以上1,000,000以下が好ましく、10,000以上500,000以下がより好ましく、30,000以上200,000以下がさらに好ましい。

粒子状ポリマーの重量平均分子量が上記範囲内にあることで、より良好な結着性が発現するとともにハンドリング性（製造適性）が良好となる。

なお、本発明に用いられる粒子状ポリマーの重量平均分子量は、後述の実施例の項で示した方法により測定する。

【0095】

本発明に用いられる粒子状ポリマーは、バインダーとして活物質と無機固体電解質を結着することができればよく、形状は限定されない。

粒子状ポリマーは真球状であっても扁平形状であってもよく、さらに無定形であってもよい。また、粒子状ポリマーの表面は平滑であっても凹凸形状を形成していてもよい。さらに、粒子状ポリマーの内部は側壁と同様の材料で充填されていても、異なる材質で充填されていても良い。また中空であっても良く、中空率についても限定されない。

なお、粒子状ポリマーは単一分散であっても多分散であっても良い。

【0096】

本発明に用いられる粒子状ポリマーは、界面活性剤、乳化剤または分散剤の存在下で重合性モノマーを重合する方法、分子量が増大するにしたがって結晶状に析出させる方法等によって合成することができる。

また既存のポリマーを機械的に破碎して粒子状ポリマーにしてもよく、ポリマー溶液に溶解しているポリマーを再沈殿させることによって粒子状ポリマーとしてもよい。

【0097】

本発明に用いられる粒子状ポリマーの平均粒子径は特に制限されないが、後述の分散媒体に分散させた状態において、0.02μm以上が好ましく、0.05μm～50μmがより好ましく、0.07μm～20μmがさらに好ましく、0.1μm～10μmが特に好ましい。

なお、粒子状ポリマーの平均粒子径は、後述の実施例の項で示した粒子状ポリマーの体積平均粒子径の測定方法と同様の方法により測定する。

【0098】

本発明において、粒子状ポリマーが、下記I群で表される単位構造を有することが好ま

10

20

30

40

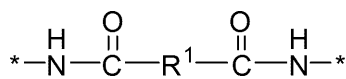
50

しい。

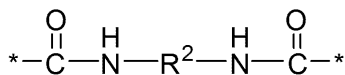
【0099】

【化2】

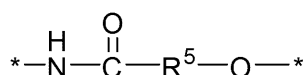
< I 群 >



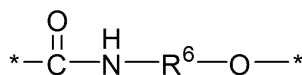
(I-1)



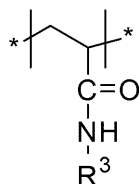
(I-2)



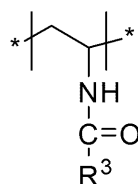
(I-6)



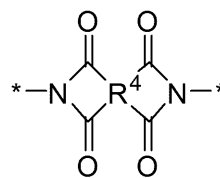
(I-7)



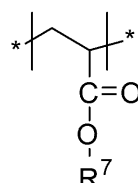
(I-3)



(I-4)



(I-5)



(I-8)

10

【0100】

20

R¹、R²、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立にアルキレン基、アリーレン基またはこれらの組合せを表す。R³はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。R⁴は芳香族または脂肪族の4価の連結基を表す。R⁷はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表す。＊は結合部位を表す。

【0101】

R¹、R²、R⁵およびR⁶におけるアルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい。

【0102】

R¹、R²、R⁵およびR⁶におけるアリーレン基の炭素数は、6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい。

30

【0103】

R¹、R²、R⁵およびR⁶におけるアルキレン基とアリーレン基を組み合わせた場合の炭素数は、7～42が好ましく、7～28がより好ましく、7～16が特に好ましい。

【0104】

R³におけるアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい。

【0105】

R³におけるアルケニル基の炭素数は、2～20が好ましく、2～12がより好ましく、2～6が特に好ましい。

【0106】

R³におけるアリール基の炭素数は、6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい。

40

【0107】

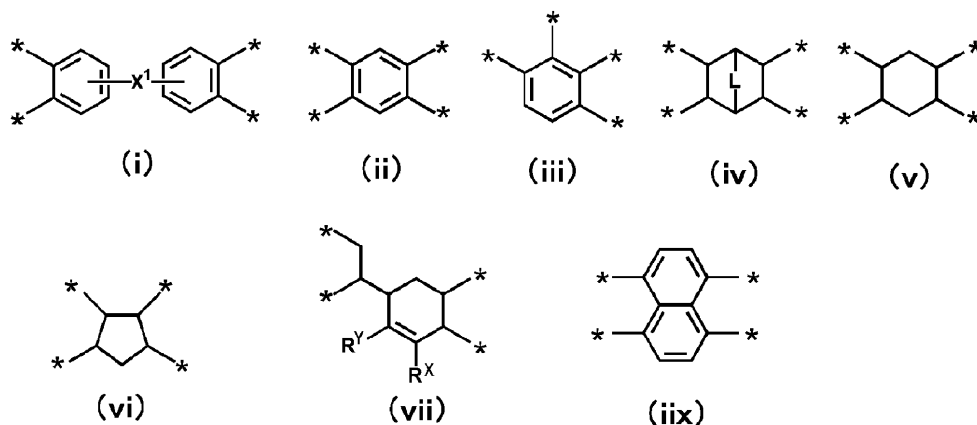
R³におけるアラルキル基の炭素数は、7～42が好ましく、7～28がより好ましく、7～16が特に好ましい。

【0108】

R⁴は下記の式(i)～(iix)のいずれかで表される連結基が好ましい。

【0109】

【化 3】



10

【0110】

式 (i) ~ (ix) 中、 X^1 は単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基) が好ましい。プロピレン基としては、1, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロパンジイル基が好ましい。 L は $-CH_2=CH_2-$ または $-CH_2-$ を表す。 R^X および R^Y はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。* はカルボニル基との結合部位を表す。

【0111】

20

R^X および R^Y における置換基は、アルキル基 (炭素数は、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 がさらに好ましい) またはアリール基 (炭素数は、6 ~ 22 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 10 がさらに好ましい) を表す。

【0112】

R^7 におけるアルキル基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 12 がより好ましく、1 ~ 6 が特に好ましい。

【0113】

R^7 におけるアルケニル基の炭素数は、2 ~ 20 が好ましく、2 ~ 12 がより好ましく、2 ~ 6 が特に好ましい。

【0114】

30

R^7 におけるアリール基の炭素数は、6 ~ 22 が好ましく、6 ~ 14 がより好ましく、6 ~ 10 が特に好ましい。

【0115】

R^7 におけるアラルキル基の炭素数は、7 ~ 42 が好ましく、7 ~ 28 がより好ましく、7 ~ 16 が特に好ましい。

【0116】

本発明に用いられる粒子状ポリマーは、上述の方法で得たものを用いてもよく、一般的な市販品を用いてもよい。以下、本発明に用いられる粒子状ポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0117】

40

フッ素系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるフッ素系樹脂としては、マイクロディスパーズ-200 (ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子、平均粒子径: 200 nm、テクノケミカル (株) 製)、マイクロディスパーズ-3000 (PTFE 粒子、平均粒子径: 3 μ m、テクノケミカル (株) 製)、マイクロディスパーズ-8000 (PTFE 粒子、平均粒子径: 8 μ m、テクノケミカル (株) 製)、ディスパーズイージー-300 (PTFE 粒子、平均粒子径: 200 nm、テクノケミカル (株) 製)、FluonAD911E (旭硝子 (株) 製)、FluonAD915E (旭硝子 (株) 製)、FluonAD916E (旭硝子 (株) 製)、FluonAD939E (旭硝子 (株) 製)、アルゴフロンF (PTFE 粒子、平均粒子径: 15 ~ 35 μ m、ソルベイ (株) 製)

50

）、アルゴフロンS（PTFE粒子、平均粒子径：15～35μm、ソルベイ（株）製）、ルブロンL-2（PTFE粒子、平均粒子径：3.5μm、ダイキン（株）製）、ルブロンL-5（PTFE粒子、平均粒子径：5μm、ダイキン（株）製）、ルブロンL-5F（PTFE粒子、平均粒子径：4.5μm、ダイキン（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0118】

炭化水素系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができる炭化水素系樹脂としては、ソフトビーズ（住友精化（株）製）、ザイクセン（ポリオレフィンエマルジョン、住友精化（株）製）、セボルジョンG（ポリオレフィンエマルジョン、住友精化（株）製）、セボレックスIR100（ポリイソブレンラテックス、住友精化（株）製）、セボレックスCSM（クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、住友精化（株）製）、フローセン（ポリエチレン粉末、住友精化（株）製）、フローセンUF（ポリエチレン粉末、住友精化（株）製）、フローブレン（ポリプロピレン粉末、住友精化（株）製）、フロービーズ（ポリエチレン-アクリル共重合粉末、住友精化（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0119】

アクリル系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるアクリル系樹脂としては、アートパールGR（根上工業（株）製）、アートパールSE（根上工業（株）製）、アートパールG（根上工業（株）製）、アートパールGR（根上工業（株）製）、アートパールGR（根上工業（株）製）、アートパールGS（根上工業（株）製）、アートパールJ（根上工業（株）製）、アートパールMF（根上工業（株）製）、アートパールBE（根上工業（株）製）、タフチックAR-650（東洋紡（株）製）、タフチックAR-750（東洋紡（株）製）、タフチックFH-S（東洋紡（株）製）、ケミスノーMP-1451（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-2200（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-1000（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-2701（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-5000（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-5500（総研化学（株）製）、ケミスノーMP-300（総研化学（株）製）、ケミスノーKMR-3TA（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-80H3WT（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-150（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-180TA（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-300（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-500（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-500H（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-1000（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-1500H（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-2000（総研化学（株）製）、ケミスノーMX-3000（総研化学（株）製）、FS-101（日本ペイント（株）製）、FS-102（日本ペイント（株）製）、FS-106（日本ペイント（株）製）、FS-107（日本ペイント（株）製）、FS-201（日本ペイント（株）製）、FS-301（日本ペイント（株）製）、FS-501（日本ペイント（株）製）、FS-701（日本ペイント（株）製）、MG-155E（日本ペイント（株）製）、MG-451（日本ペイント（株）製）、MG-351（日本ペイント（株）製）、テクポリマーMBX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーSBX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーMSX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーSSX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーBMX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーABX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーARX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーAFX（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーMB（積水化成品工業（株）製）、テクポリマーMBP（積水化成品工業（株）製）、アドバンセルHB-2051（積水化学（株）製）、ハヤビーズL-11（早川ゴム（株）製）、ハヤビーズM-11（早川ゴム（株）製）、アロンTシリーズ（東亜合成（株）製）、アロンAシリーズ（東亜合成（株）製）、アロンSD-10（東亜合成（株）製）、アロンACシリーズ（東亜合成（株）製）、ジュリマーACシリーズ（東亜合成（株）製）

）製）、エポスターMA（日本触媒（株）製）、エポスターMX（日本触媒（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0120】

アクリル系樹脂粒子として好ましくは下記に示す構造を有する粒子が挙げられる。

下記粒子の構造における数字は、括弧内の構造単位のマール比を表し、粒子は、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよい。

【0121】

また、特願2013-198397号明細書に記載のアクリルモノマーを重合して得られるアクリルラテックスも好適に用いることができる。

【0122】

スチレン系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるスチレン系樹脂としては、ケミスノーKSR-3A（商品名、総研化学（株）製）、エポスターST（日本触媒（株）製）等があり、市販品として入手できる。

【0123】

アミド系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるアミド系樹脂としては、セボルジョンPA（共重合ナイロンエマルジョン、住友精化（株）製）、トレパールPAI（ポリアミドイミド粒子、東レ（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0124】

イミド系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるイミド系樹脂としては、ポリイミドパウダーP84（R）NT（ダイセルエヴォニック（株）製）、ポリイミドパウダーPIP-3（セイシン企業（株）製）、ポリイミドパウダーPIP-25（セイシン企業（株）製）、ポリイミドパウダーPIP-60（セイシン企業（株）製）、ポリイミドパウダーUIP-R（宇部興産（株）製）、ポリイミドパウダーUIP-S（宇部興産（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0125】

ウレタン系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるウレタン系樹脂としては、ダイミックスUCN-8070CM（平均粒子径：7 μm、大日精化（株）製）、ダイミックスUCN-8150CM（平均粒子径：15 μm、大日精化（株）製）、アートパールC（根上工業（株）製）、アートパールP（根上工業（株）製）、アートパールJB（根上工業（株）製）、アートパールU（根上工業（株）製）、アートパールCE（根上工業（株）製）、アートパールAK（根上工業（株）製）、アートパールHI（根上工業（株）製）、アートパールMM（根上工業（株）製）、アートパールFF（根上工業（株）製）、アートパールTK（根上工業（株）製）、アートパールC-TH（根上工業（株）製）、アートパールRW（根上工業（株）製）、アートパールRX（根上工業（株）製）、アートパールRY（根上工業（株）製）、アートパールRZ（根上工業（株）製）、アートパールRU（根上工業（株）製）、アートパールRV（根上工業（株）製）、アートパールBP（根上工業（株）製）、グロスデールSシリーズ（三井化学（株）製）、グロスデールMシリーズ（三井化学（株）製）、グロスデールVシリーズ（三井化学（株）製）、グロスデールTシリーズ（三井化学（株）製）、インフィナジー（BASF社製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0126】

ウレタン系樹脂粒子として好ましくは下記に示す構造を有する粒子が挙げられる。

下記粒子の構造における数字は、括弧内の構造単位のマール比を表し、粒子は、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよい。

これらの化学構造を有するウレタン系樹脂粒子は、一般的にジイソシアネート化合物と

10

20

30

40

50

ジオール化合物を重合したのち、得られたポリウレタン樹脂を機械的に粉碎または貧溶媒中に分散させることで得られる。

【0127】

ウレア系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるウレア系樹脂粒子として、好ましくは下記に示す構造を有する粒子が挙げられる。

下記粒子の構造における数字は、括弧内の構造単位の実数比を表し、粒子は、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよい。

これらの化学構造を有するウレア系樹脂粒子は、一般的にジイソシアネート化合物とジアミン化合物を重合したのち、得られたポリウレア樹脂を機械的に粉碎または貧溶媒中に分散させることで得られる。

10

【0128】

エステル系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるエステル系樹脂としては、セボルジョンES（商品名、共重合ポリエステルエマルジョン、住友精化（株）製）等があり、市販品として入手できる。

【0129】

エーテル系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるエーテル系樹脂としては、トレパールPPS（ポリフェニレンスルフィド粒子、東レ（株）製）、トレパールPES（ポリエーテルスルホン粒子、東レ（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

20

【0130】

フェノール樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるフェノール樹脂としては、LPシリーズ（リグナイト（株）製）、マリリンFMシリーズ（群栄化学工業（株）製）、マリリンHFシリーズ（群栄化学工業（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

【0131】

エポキシ樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるエポキシ樹脂としては、トレパールEP（エポキシ樹脂粒子、東レ（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

30

【0132】

ポリカーボネート樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるポリカーボネート樹脂は、例えば、国際公開2011/004730号パンフレットに記載の方法で合成できる。具体的にはエポキシ化合物に二酸化炭素を反応させることで重合することが可能である。

【0133】

シリコン系樹脂

本発明における粒子状ポリマーとして用いることができるシリコン系樹脂としては、シーホスターKE-Eシリーズ（日本触媒（株）製）、シーホスターKE-Wシリーズ（日本触媒（株）製）、シーホスターKE-Pシリーズ（日本触媒（株）製）、シーホスターKE-Sシリーズ（日本触媒（株）製）、シリコン複合パウダーKMP-600（信越シリコン（株）製）、シリコン複合パウダーKMP-601（信越シリコン（株）製）、シリコン複合パウダーKMP-602（信越シリコン（株）製）、シリコン複合パウダーKMP-605（信越シリコン（株）製）、シリコン複合パウダーX-52-7030（信越シリコン（株）製）、シリコンレジンパウダーKMP-590（信越シリコン（株）製）、シリコンレジンパウダーKMP-701（信越シリコン（株）製）、シリコンレジンパウダーX-52-854（信越シリコン（株）製）

40

50

、シリコーンレジンパウダーX-52-1621（信越シリコーン（株）製）、シリコーンゴムパウダーKMP-597（信越シリコーン（株）製）、シリコーンゴムパウダーKMP-598（信越シリコーン（株）製）、シリコーンゴムパウダーKMP-594（信越シリコーン（株）製）、シリコーンゴムパウダーX-52-875（信越シリコーン（株）製）、シャリーヌR-170S（シリコーンアクリル共重合、日信化学工業（株）製）（いずれも商品名）等があり、市販品として入手できる。

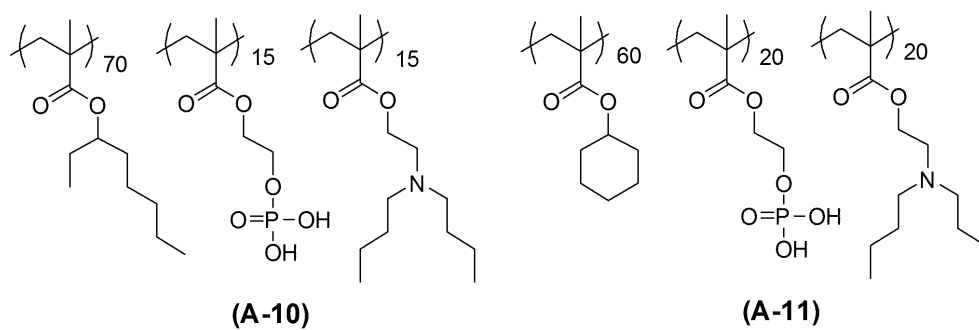
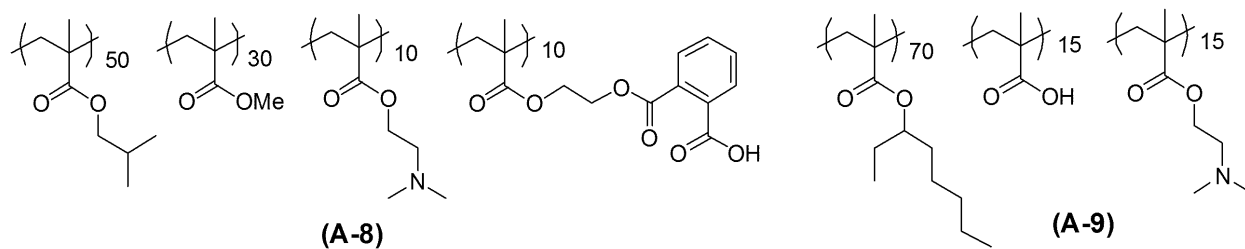
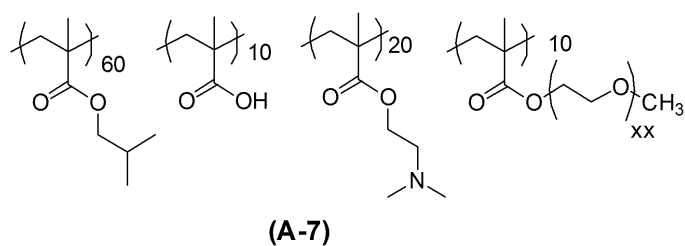
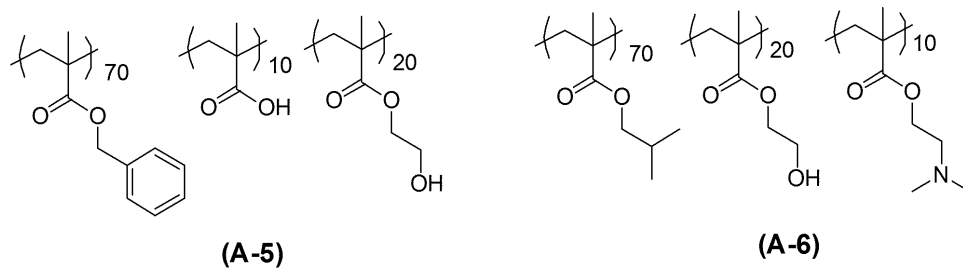
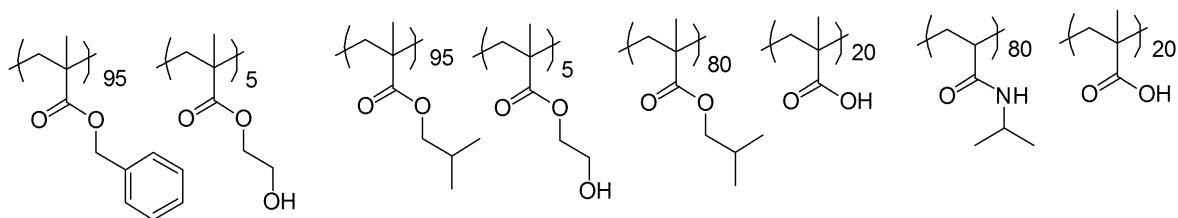
【0134】

以下、本発明に用いられる粒子状ポリマーの具体例を示すが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

なお、化合物中の数字は、括弧内の構造単位のマール比を表し、x xは、1～300の整数を表す。 10

【0135】

【化 4】



【 0 1 3 6 】

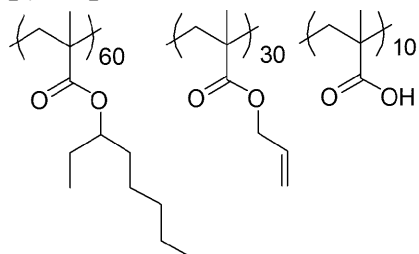
10

20

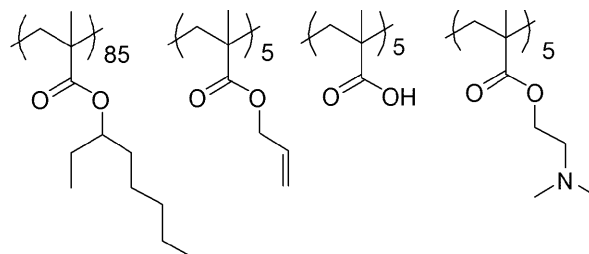
30

40

【化 5】

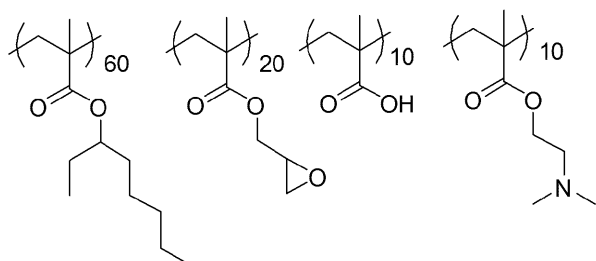


(A-12)

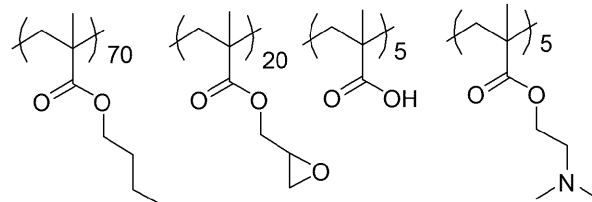


(A-13)

10

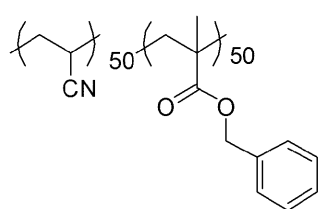


(A-14)

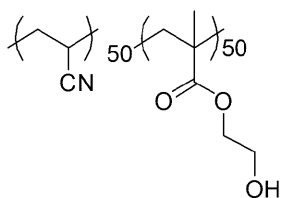


(A-15)

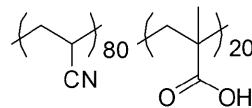
20



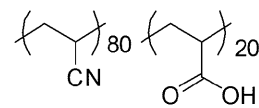
(A-16)



(A-17)

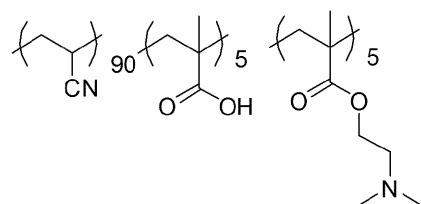


(A-18)

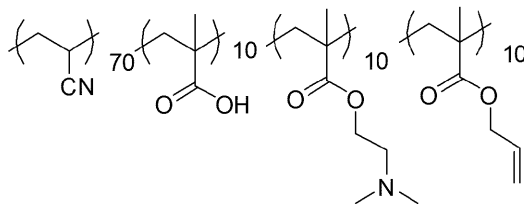


(A-19)

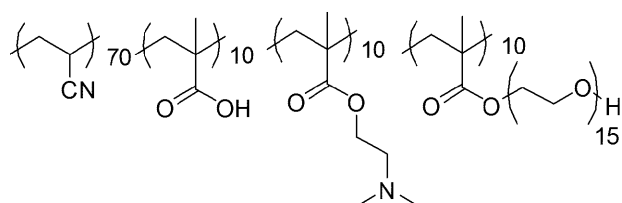
30



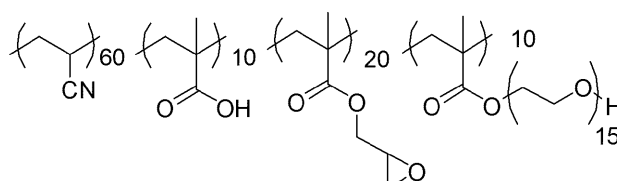
(A-20)



(A-21)



(A-22)

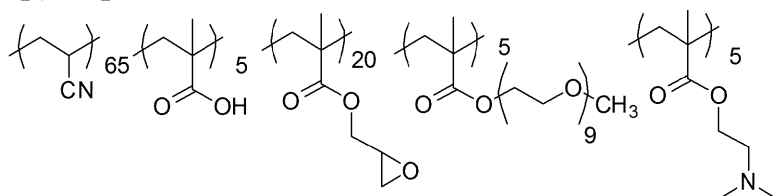


(A-23)

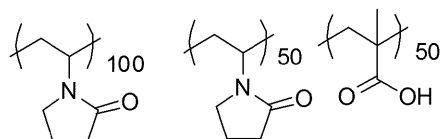
40

【 0 1 3 7 】

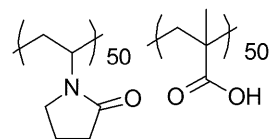
【化 6】



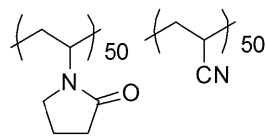
(A-24)



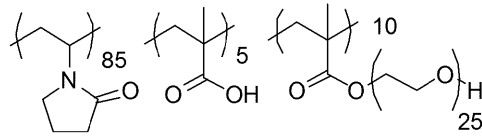
(A-25)



(A-26)

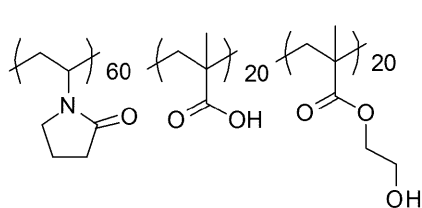


(A-27)

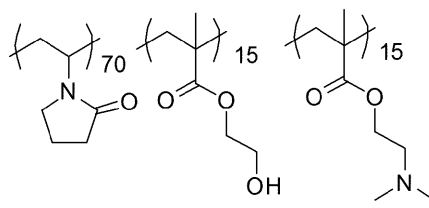


(A-28)

10

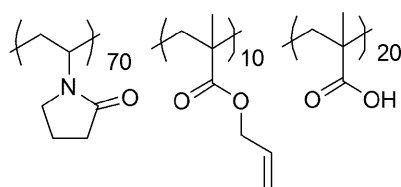


(A-29)

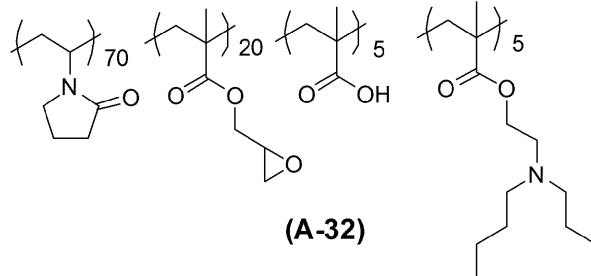


(A-30)

20

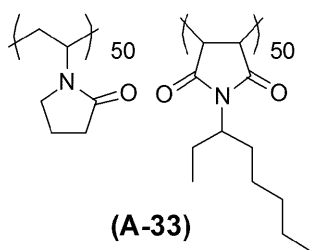


(A-31)

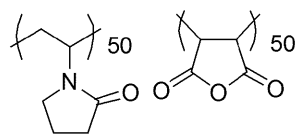


(A-32)

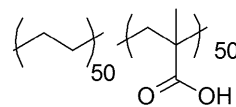
30



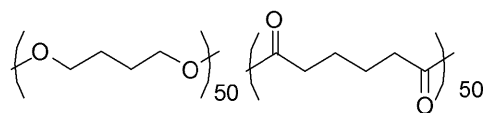
(A-33)



(A-34)



(A-35)

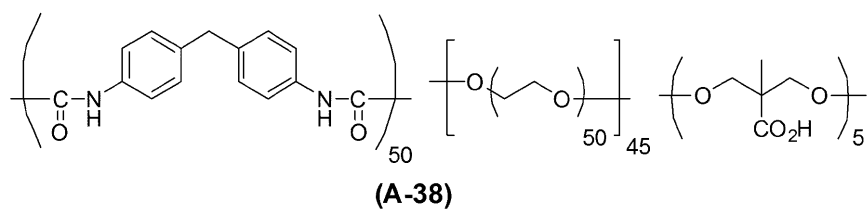
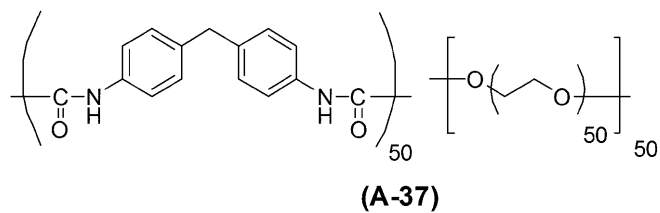


(A-36)

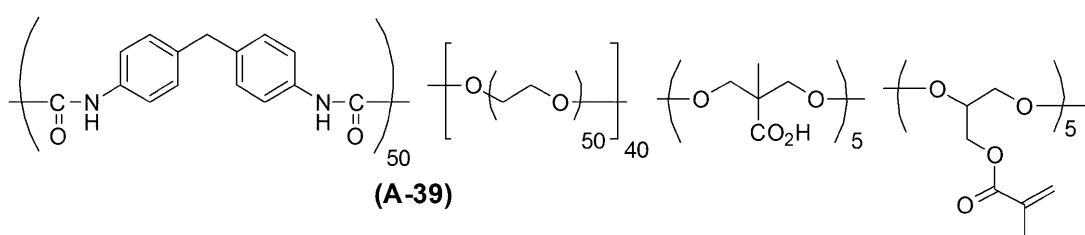
40

【 0 1 3 8 】

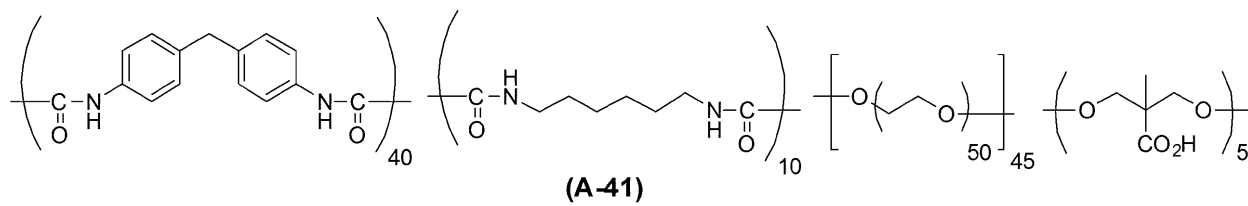
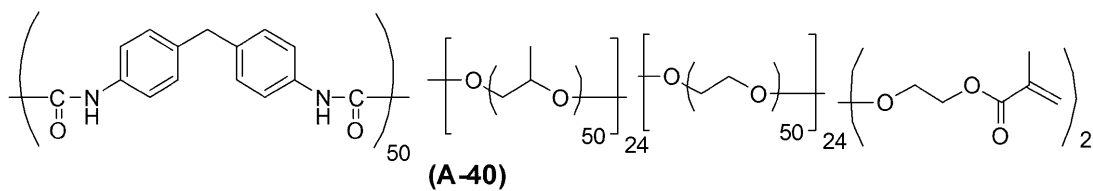
【化 7】



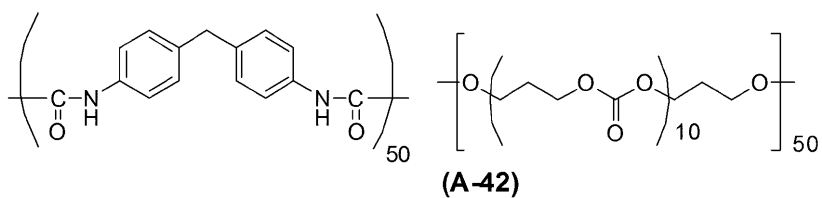
10



20

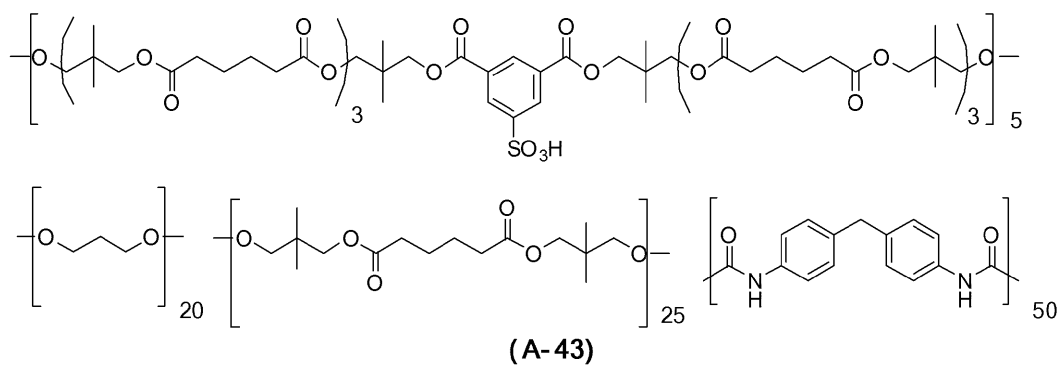


30

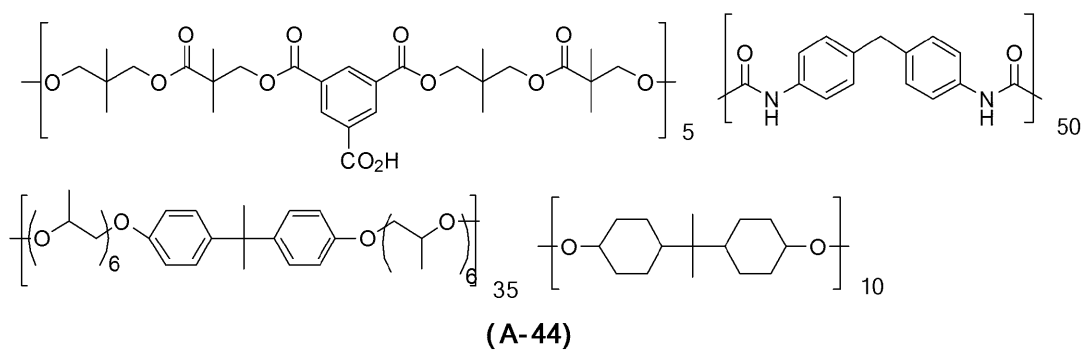


【 0 1 3 9 】

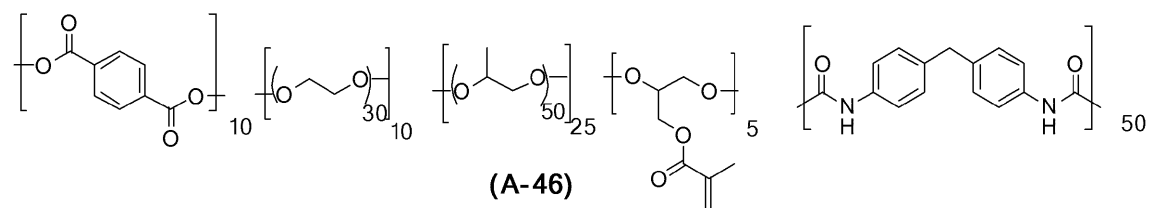
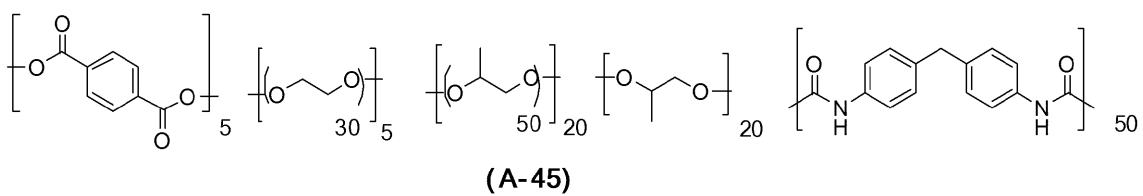
【化 8】



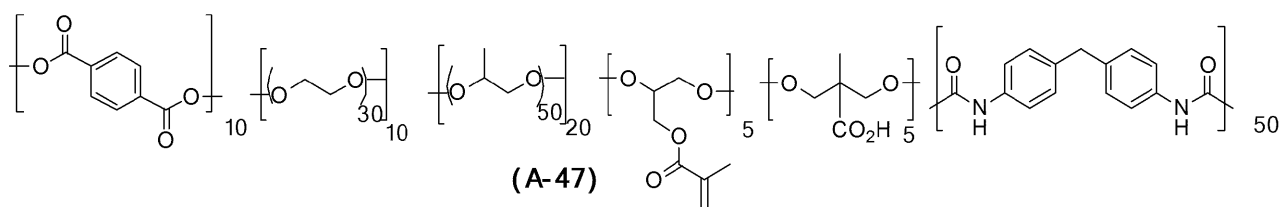
10



20



30



40

【 0 1 4 0 】

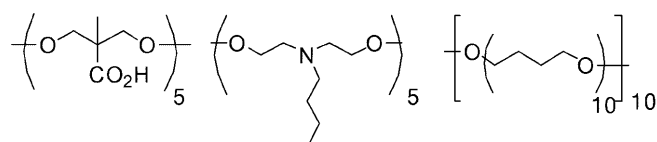
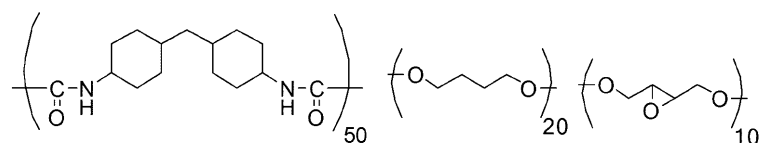
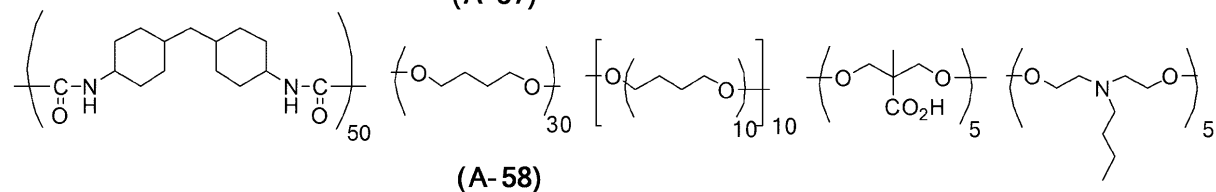
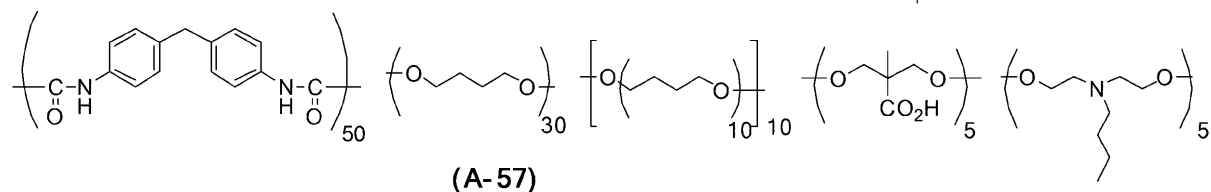
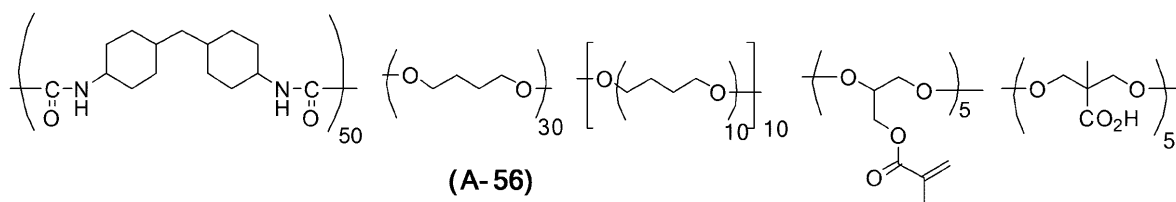
$$\left(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O}) \right)_{50} \left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O} \right]_{50} \left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_{50} \left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_{10}$$
$$\left(\text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} \right)_{50} \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} \right]_{50} \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H}) - \text{O} \right]_{10} \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_{10} \quad 10$$
$$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO} \right)_{50} \left[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{O} \right]_{30} \left(\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CN} \right)_{15} \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \right)_5$$

(A-50)

$$\left(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \right)_{50} \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_{40} \left[\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right) \right]_{15} \quad 20$$
$$\left(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \right)_{50} \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_{40} \left[\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right) \right]_{10}$$
$$\begin{array}{c} \text{(A-52)} \\ \left(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \right)_{50} \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_{40} \left[\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right) \right]_{10} \end{array} \quad 30$$
$$\left(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \right)_{50} \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_{40} \left[\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right) \right]_{10}$$

【 0 1 4 1 】

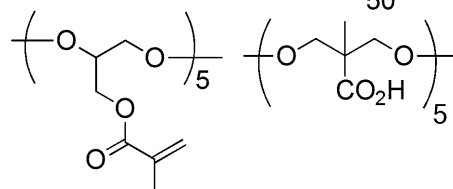
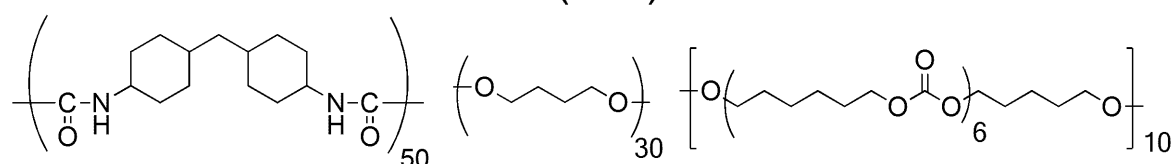
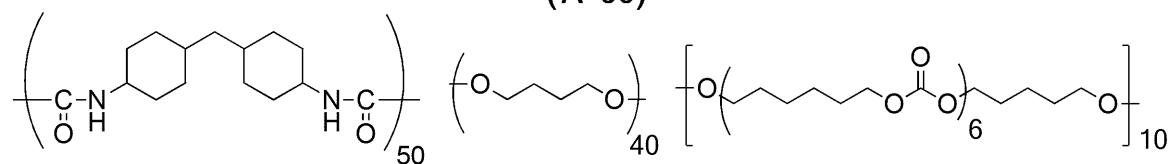
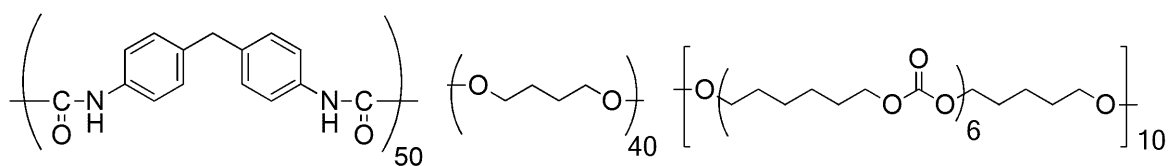
【化 1 0】



(A-59)

【 0 1 4 2】

【化 1 1】



(A-62)

【 0 1 4 3】

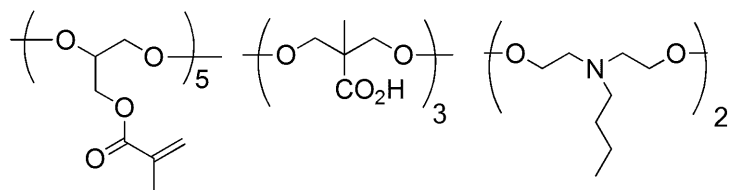
10

20

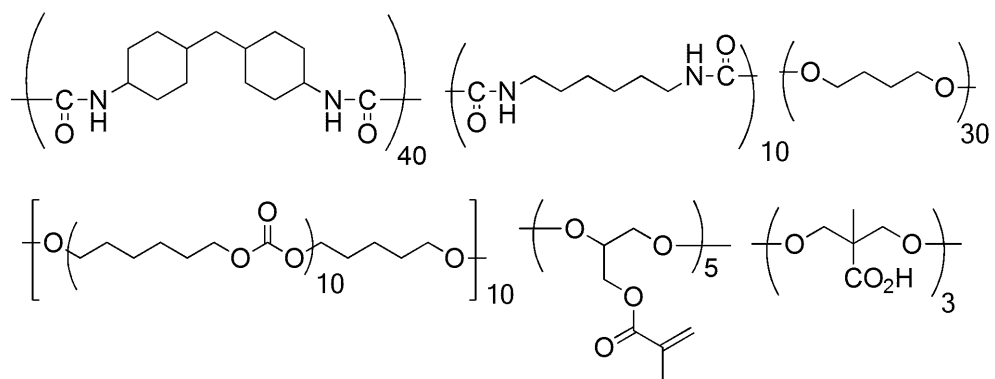
30

40

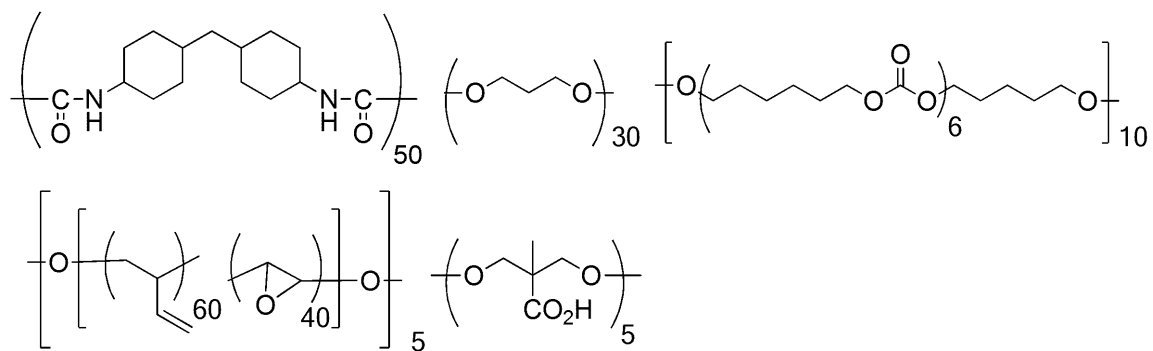
50

$$\left(\text{C}(=\text{O})\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{NH} \text{C}(=\text{O}) \right)_{50} \left(\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_{30} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \text{C}(=\text{O}) \text{O} \right)_{10} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right]_{10}$$


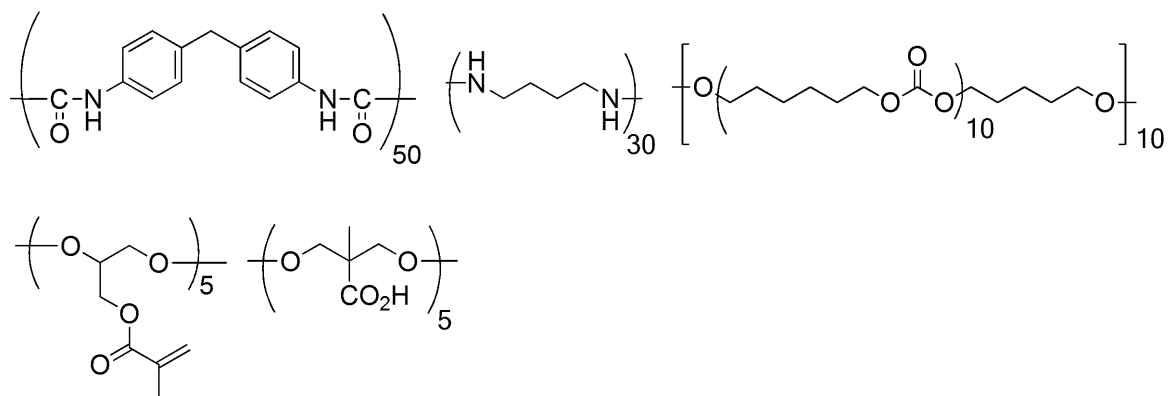
(A-63)



(A-64)



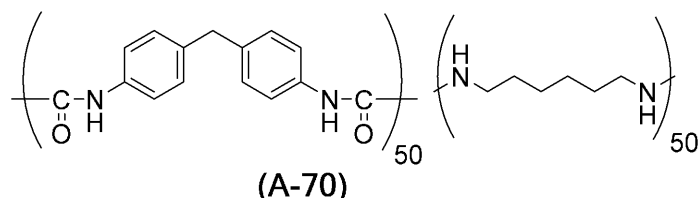
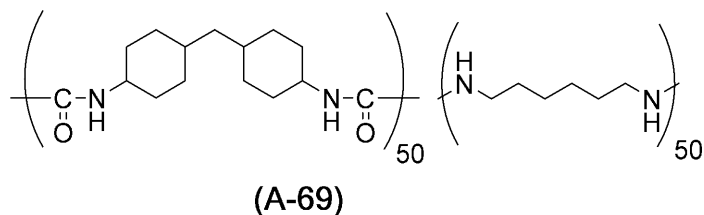
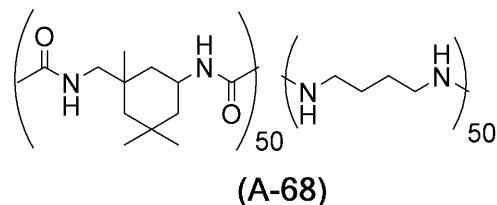
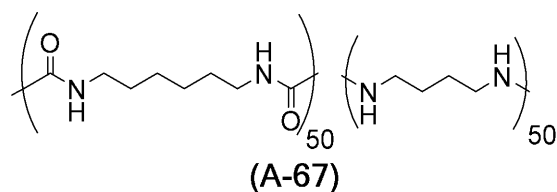
(A-65)



(A- 66)

【 0 1 4 4 】

【化 1 3】



10

【 0 1 4 5】

(i i) 粒子状ポリマー B

20

本発明において、粒子状ポリマーとして、以下に示すポリマーを用いてもよい。粒子状ポリマーを構成するポリマーは、側鎖成分として数平均分子量 1, 0 0 0 以上のマクロモノマー (X) に由来する繰り返し単位が組み込まれている。

【 0 1 4 6】

本発明に用いられるマクロモノマー (X) の数平均分子量は、以下の方法で計測した値を採用する。本発明に用いられるマクロモノマー (X) の数平均分子量は、後述の実施例の項で示した重量平均分子量の測定方法と同様の方法により測定する。

【 0 1 4 7】

・主鎖成分

30

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

【 0 1 4 8】

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

40

【 0 1 4 9】

官能基群 (b)

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

【 0 1 5 0】

カルボニル基含有基としてはカルボキシル基、カルボニルオキシ基、アミド基等が挙げられ、炭素数 1~24 が好ましく、1~12 がより好ましく、1~6 が特に好ましい。

50

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

スルホン酸基はそのエステルや塩でもよい。エステルの場合、炭素数 1 ～ 24 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 が特に好ましい。

リン酸基はそのエステルや塩でもよい。エステルの場合、炭素数 1 ～ 24 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 が特に好ましい。

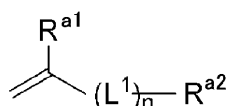
なお、上記官能基は、置換基として存在しても、連結基として存在していてもよい。例えば、アミノ基は 2 個のイミノ基または 3 個の窒素原子として存在してもよい。

【0151】

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

【0152】

【化14】



(b-1)

【0153】

式中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数 1 ～ 24 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2 ～ 24 が好ましく、2 ～ 12 がより好ましく、2 ～ 6 が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数 2 ～ 24 が好ましく、2 ～ 12 がより好ましく、2 ～ 6 が特に好ましい）、またはアリール基（炭素数 6 ～ 22 が好ましく、6 ～ 14 がより好ましい）を表す。中でも水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましい。

【0154】

$\text{R}^{\text{a}2}$ は、水素原子、アルキル基（炭素数 1 ～ 24 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2 ～ 12 が好ましく、2 ～ 6 がより好ましい）、アリール基（炭素数 6 ～ 22 が好ましく、6 ～ 14 がより好ましい）、アラキル基（炭素数 7 ～ 23 が好ましく、7 ～ 15 がより好ましい）、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基（炭素数 2 ～ 12 が好ましく、2 ～ 6 がより好ましい）、またはアミノ基 (NR^{N}_2 : R^{N} は後述の定義に従い、好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基) である。なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シアノ基、エテニル基、フェニル基、カルボキシ基、チオール基、スルホン酸基等が好ましい。

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

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

酸素原子を含有する脂肪族複素環基は、エポキシ基含有基、オキセタン基含有基、テトラヒドロフリル基含有基などが好ましい。

【0155】

L^1 は、任意の連結基であり、後述の連結基 L の例が挙げられる。具体的には、炭素数 1 ～ 6 (好ましくは 1 ～ 3) のアルキレン基、炭素数 2 ～ 6 (好ましくは 2 ～ 3) のアルケニレン基、炭素数 6 ～ 24 (好ましくは 6 ～ 10) のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基 (NR^{N})、カルボニル基、リン酸連結基 ($-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$)、ホスホン酸連結基 ($-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$)、またはそれらの組合せに係る基等が挙げられる。上記連結基は任意の置換基を有していてもよい。連結原子数、連結原子の

10

20

30

40

50

数の好ましい範囲も後記と同様である。任意の置換基としては、置換基 T が挙げられ、例えば、アルキル基またはハロゲン原子などが挙げられる。

【0156】

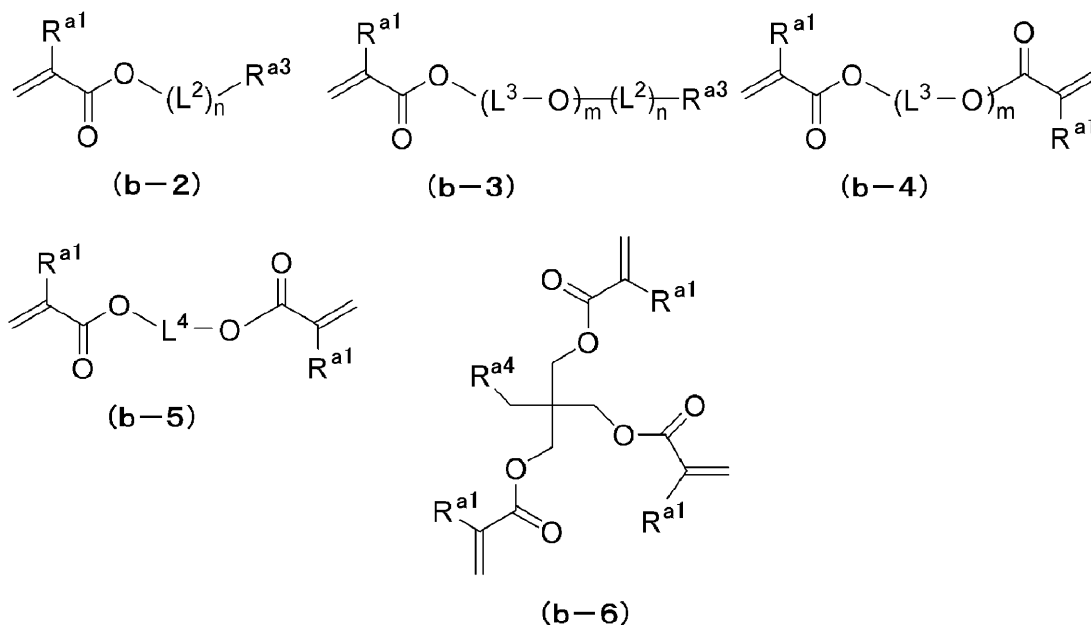
n は 0 または 1 である。

【0157】

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

【0158】

【化15】



10

20

【0159】

R^{a1} 、n は、上記式 (b-1) と同義である。

R^{a3} は、式 (b-1) における R^{a2} と同義である。ただし、その好ましいものとしては、水素原子、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、チオール基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基、アミノ基 (NR^N_2) などが挙げられる。

30

L^2 は、任意の連結基であり、式 (b-1) における L^1 の例が好ましく、酸素原子、炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 3) のアルキレン基、炭素数 2 ~ 6 (好ましくは 2 ~ 3) のアルケニレン基、カルボニル基、イミノ基 (NR^N)、またはそれらの組合せに係る基等がより好ましい。

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

L^4 は、式 (b-1) における L^1 と同義である。

R^{a4} は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 (好ましくは 1 ~ 3) のアルキル基、炭素数 0 ~ 6 (好ましくは 0 ~ 3) のヒドロキシ基含有基、炭素数 0 ~ 6 (好ましくは 0 ~ 3) のカルボキシ基含有基、または (メタ) アクリロイルオキシ基である。なお、 R^{a4} は上記 L^1 の連結基になって、この部分で二量体を構成していてもよい。

40

m は 1 ~ 300 の整数を表し、1 ~ 200 の整数であることが好ましく、1 ~ 100 の整数であることがより好ましい。

【0160】

上記式 (b-1) ~ (b-6) において、アルキル基やアリール基、アルキレン基やアリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を維持する限りにおいて任意の置換基を有していてもよい。任意の置換基としては、例えば、後述の置換基 T が挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、

50

アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基、アミノ基等の任意の置換基を有していてもよい。

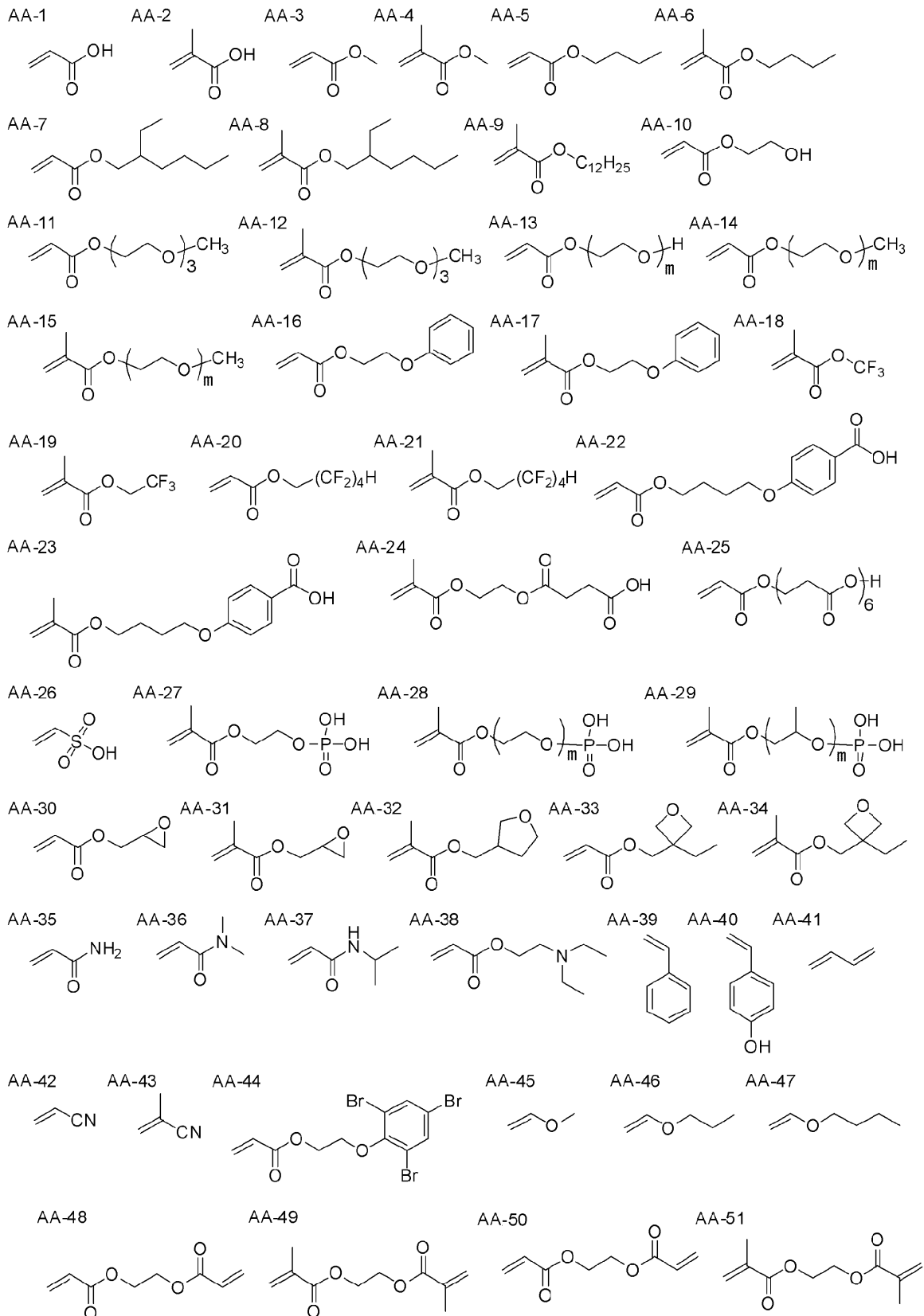
【0161】

以下に、主鎖成分を構成するモノマーの例を挙げるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。下記式中の m は、上記式 (b-3) および (b-4) における m と同義である。

【0162】

【化 1 6】

<モノマーの具体例>



【 0 1 6 3】

10

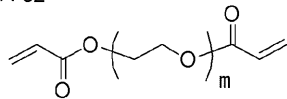
20

30

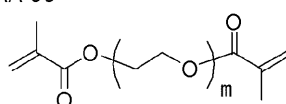
40

【化 17】

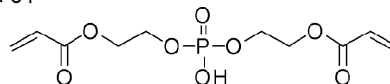
AA-52



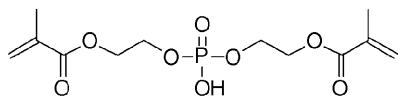
AA-53



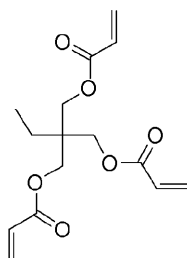
AA-54



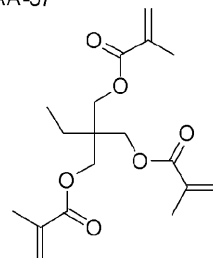
AA-55



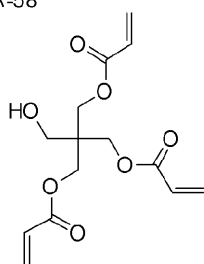
AA-56



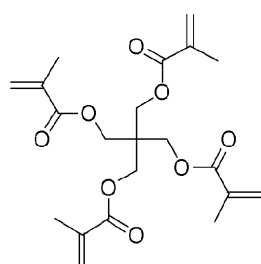
AA-57



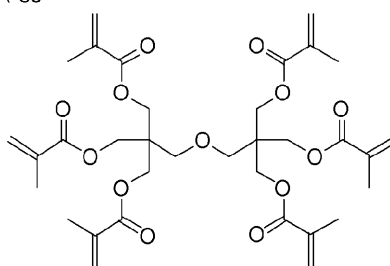
AA-58



AA-59



AA-60



10

20

【0164】

・側鎖成分（マクロモノマー（X））

マクロモノマーは、数平均分子量が1,000以上であり、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることが特に好ましい。上限としては、500,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、30,000以下であることが特に好ましい。ポリマーが上記の範囲の分子量をもつ側鎖成分を有することで、より良好に有機溶剤中に均一に分散でき固体電解質粒子と混合して塗布できるようになる。

30

【0165】

マクロモノマー（X）のSP値は10以下であることが好ましく、9.5以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、5以上であることが实际的である。

【0166】

－SP値の定義－

本明細書においてSP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求める（H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118）。また、SP値については単位を省略して示しているが、その単位は $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ である。なお、側鎖成分（X）のSP値は、上記側鎖をなす原料モノマーのSP値とほぼ変わらず、それにより評価してもよい。

40

【0167】

SP値は有機溶媒に分散する特性を示す指標となる。ここで、側鎖成分を特定の分子量以上とし、好ましくは上記SP値以上とすることで、固体電解質との結着性を向上させ、かつ、これにより溶媒との親和性を高め、安定に分散させることができ好ましい。

【0168】

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

50

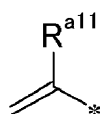
うに、側鎖をなすマクロモノマーが直鎖炭化水素構造単位 S を有することで、溶媒との親和性が高くなり分散安定性が向上するという作用が期待できる。

【0169】

上記のマクロモノマー (X) は、下記式 (b-11) で表される部位を有することが好ましい。

【0170】

【化18】



(b-11)

10

【0171】

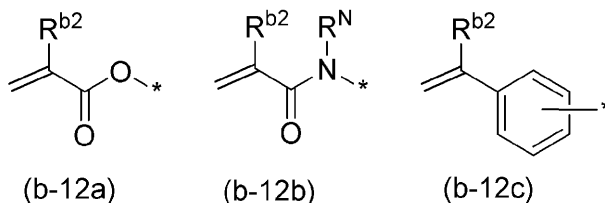
R^{a1} は、式 (b-1) における R^a と同義である。* は結合部である。

【0172】

上記のマクロモノマー (X) としては、下記式 (b-12a) ~ (b-12c) のいずれかで表される部位を有することが好ましい。以下これらの部位を「特定重合性部位」と呼ぶことがある。

【0173】

【化19】



20

【0174】

R^{b2} は、式 (b-1) における R^a と同義である。* は結合部である。 R^N は後述の置換基 T で示す定義と同義である。式 (b-12c) のベンゼン環には任意の置換基 T が置換していてもよい。

30

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

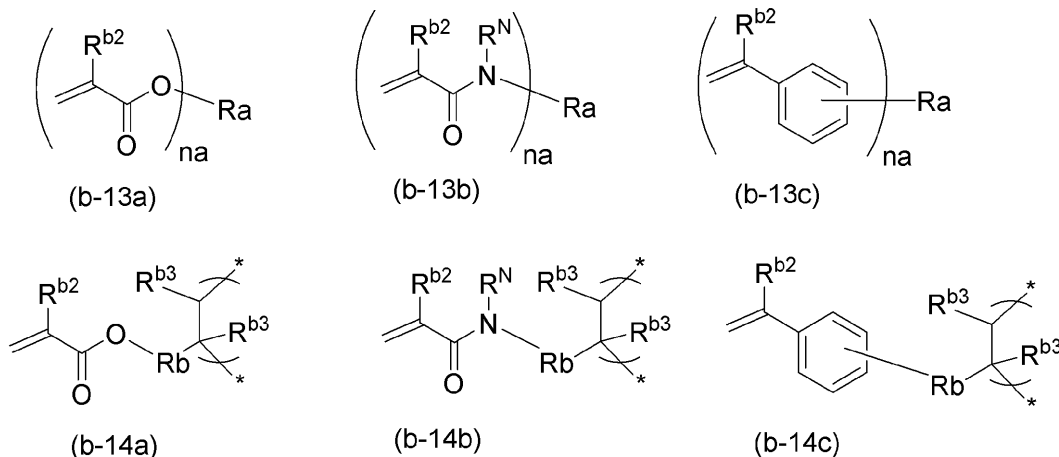
【0175】

上記のマクロモノマー (X) は、下記式 (b-13a) ~ (b-13c) および (b-14a) ~ (b-14c) のいずれかで表される繰り返し単位を有する化合物であることが好ましい。

【0176】

40

【化 20】



10

【0177】

R^{b2} 、 R^{b3} は、 R^{a1} と同義である。

式 (b-13c) および (b-14c) のベンゼン環には任意の置換基 T が置換していてもよい。

【0178】

n_a は特に限定されないが、好ましくは 1～6 の整数であり、より好ましくは 1 または 2 である。

20

【0179】

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

R_b は二価の連結基である。

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

30

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

40

【0180】

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

あるいは、 R_a が一価の置換基であるときは、 $-R_b-R_c$ の構造や、後述の繰り返し単位 (b-15) を有する構造部であることも好ましい。ここで R_c は、後述の置換基 T の例が挙げられ、なかでもアルキル基、アルケニル基またはアリール基であることが好ましい。

【0181】

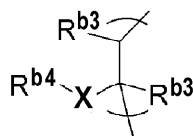
50

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

【0182】

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

【化21】



(b-15)

10

【0183】

式中、 R^{b3} は、上記式（b-14a）～（b-14c）における R^{b3} と同義である。

【0184】

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

20

【0185】

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

【0186】

置換基としては、上記の連結基の末端に任意の置換基が配置された構造が挙げられる。末端置換基の例としては、後述の置換基Tが挙げられ、上記式（b-1）における R^1 の例が好ましい。

30

なお、本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、上記化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

【0187】

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

40

【0188】

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば

50

、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数2~20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、1-ナフチルオキシカルボニル、3-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェノキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素原子数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル等)、アリーロイル基(好ましくは炭素原子数7~23のアリーロイル基、例えば、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ等)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素原子数7~23のアリーロイルオキシ基、例えば、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数6~22のアリールスルホニル基、例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルシリル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルシリル基、例えば、モノメチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル等)、アリールシリル基(好ましくは炭素原子数6~42のアリールシリル基、例えば、トリフェニルシリル等)、ホスホリル基(好ましくは炭素原子数0~20のリン酸基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、ホスホニル基(好ましくは炭素原子数0~20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$)、ホスフィニル基(好ましくは炭素原子数0~20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$)、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)が挙げられる。

10

20

30

40

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

【0189】

化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基、アルキニル基・アルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。

本明細書で規定される各置換基は、本発明の効果を奏する範囲で下記の連結基Lを介して置換されていても、その構造中に連結基Lが介在していてもよい。たとえば、アルキ

50

ル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等はさらに構造中に下記のヘテロ連結基を介在していてもよい。

【0190】

連結基Lとしては、炭化水素連結基〔炭素数1～10のアルキレン基（より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは1～3）、炭素数2～10のアルケニレン基（より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4）、炭素数2～10のアルキニレン基（より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは2～4）、炭素数6～22のアリーレン基（より好ましくは炭素数6～10）〕、ヘテロ連結基〔カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、チオカルボニル基（ $-\text{CS}-$ ）、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、チオエーテル基（ $-\text{S}-$ ）、イミノ基（ $-\text{NR}^{\text{N}}-$ ）、イミン連結基（ $\text{R}^{\text{N}}-\text{N}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{\text{N}})-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、スルフィニル基（ $-\text{SO}-$ ）、リン酸連結基（ $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）、ホスホン酸連結基（ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$ ）〕、またはこれらを組み合わせた連結基が好ましい。なお、縮合して環を形成する場合には、上記炭化水素連結基が、二重結合や三重結合を適宜形成して連結していてもよい。形成される環として好ましくは、5員環または6員環が好ましい。5員環としては含窒素の5員環が好ましく、その環をなす化合物として例示すれば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、インドリン、カルバゾール、またはこれらの誘導体などが挙げられる。6員環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、またはこれらの誘導体などが挙げられる。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

10

20

【0191】

R^{N} は水素原子または置換基である。置換基としては、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい）、アルキニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2～3が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数7～22が好ましく、7～14がより好ましく、7～10が特に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）が好ましい。

30

【0192】

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

40

【0193】

本明細書において、連結基を構成する原子の数は、1～36であることが好ましく、1～24であることがより好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～6であることが特に好ましい。連結基の連結原子数は10以下であることが好ましく、8以下であ

50

ることがより好ましい。下限としては、1以上である。上記連結原子数とは所定の構造部間を結ぶ経路に位置し連結に関与する最少の原子数を言う。たとえば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ の場合、連結基を構成する原子の数は6となるが、連結原子数は3となる。

具体的に連結基の組合せとしては、以下のものが挙げられる。オキシカルボニル基($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、カーボネート基($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、アミド基($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、ウレタン基($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、ウレア基($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、(ポリ)アルキレンオキシ基($-(\text{Lr}-\text{O})_x-$)、カルボニル(ポリ)オキシアルキレン基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{Lr})_x-$)、カルボニルオキシ(ポリ)アルキレンオキシ基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{Lr}-\text{O})_x-$)、カルボニル(ポリ)アルキレンオキシ基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{Lr}-\text{O})_x-$)、(ポリ)アルキレンイミノ基($-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$)、アルキレン(ポリ)イミノアルキレン基($-\text{Lr}-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$)、カルボニル(ポリ)イミノアルキレン基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$)、カルボニル(ポリ)アルキレンイミノ基($-\text{C}(=\text{O})-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$)、(ポリ)エステル基($-(\text{CO}-\text{O}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{O}-\text{CO}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{O}-\text{Lr}-\text{CO})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{O})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{O}-\text{CO})_x-$)、(ポリ)アミド基($-(\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{CO}-\text{Lr})_x-$ 、 $-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr}-\text{CO})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$ 、 $-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{CO})_x-$)などである。xは1以上の整数であり、1～500が好ましく、1～100がより好ましい。

10

【0194】

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

20

【0195】

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

【0196】

マクロモノマー(X)に由来する繰り返し単位の共重合比は特に限定されないが、粒子状ポリマー中、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。

30

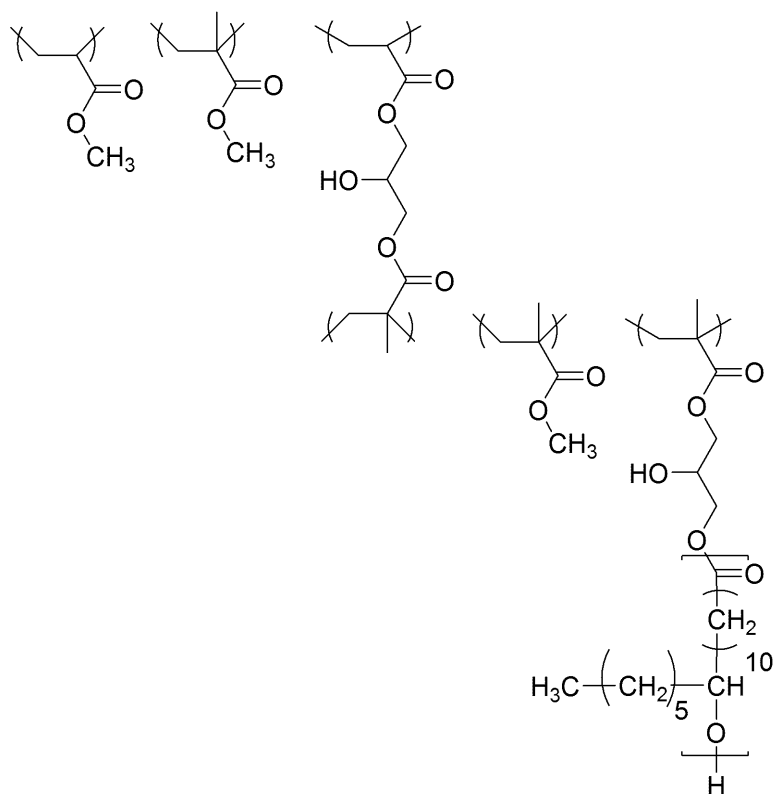
下記に合成されたマクロモノマーおよび(i i)粒子状ポリマーBに属するポリマーの推定構造式を示す。

【0197】

[illegible]

20

【化 2 3】



40

固体電解質組成物中における粒子状ポリマーの含有量は、上記無機固体電解質（活物質を用いる場合はこれを含む）１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、０．３質量部以上であることがより好ましく、１質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、２０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以下であること

50

がより好ましく、5質量部以下であることが特に好ましい。

固体電解質組成物に対しては、その固形分中、粒子状ポリマーが0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。

【0200】

粒子状ポリマーを上記の範囲内で用いることにより、一層効果的に無機固体電解質の結着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

なお、上述のように、本発明に適用されるバインダーは上記特定の粒子状ポリマーからなるもの以外に、その他のバインダーや各種の添加剤を組み合わせ用いてもよい。上記の配合量は粒子状ポリマー量として規定しているが、バインダーの総量に読み替えてもよい。

【0201】

(リチウム塩)

本発明に用いることができるリチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はなく、例えば、以下に述べるものが好ましい。

【0202】

(L-1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

【0203】

(L-2) 含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

【0204】

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

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 および Rf^2 はそれぞれ独立にパーフルオロアルキル基を表す。

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

【0205】

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

【0206】

(分散媒体)

本発明の固体電解質組成物においては、上記の各成分を分散させる分散媒体を用いてもよい。分散媒体は、例えば、水溶性有機溶媒が挙げられる。分散媒体の具体例としては下記のもの挙げられる。

【0207】

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

【0208】

エーテル化合物溶媒は、例えば、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサンが挙げられる。

【0209】

アミド化合物溶媒は、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドが挙げられる。

【0210】

ケトン化合物溶媒は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。

【0211】

芳香族化合物溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンが挙げられる。

【0212】

脂肪族化合物溶媒は、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンが挙げられる。

【0213】

ニトリル化合物溶媒は、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリルが挙げられる。

【0214】

本発明においては、なかでも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることが好ましく、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることがより好ましい。分散媒体は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。上限は250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがさらに好ましい。上記分散媒体は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

【0215】

<集電体（金属箔）>

正・負極の集電体は、化学変化を起こさない電子伝導体が好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体としては、ア

10

20

30

40

50

ルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

【0216】

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

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

【0217】

<全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、本発明の固体電解質組成物、または正極材料となる組成物を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成した電池用電極シートとする方法が挙げられる。

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

【0218】

<全固体二次電池の用途>

本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0219】

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

【0220】

本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

(1) 周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な、活物質を含んでいる固体電解質組成物（負極の電極用組成物）。

(2) 上記固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

(3) 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、負極を上記固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

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

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

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

【0221】

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

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

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

【実施例】

【0222】

以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。以下の実施例において「部」および「%」というときには、特に断らない限り質量基準である。

【0223】

本発明に用いられる粒子状ポリマーの合成

【0224】

例示化合物（A-56）の合成

200 mLの3口フラスコに、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 13.2 g、1, 4-ブタンジオール 2.6 g、ポリテトラメチレングリコール（重量平均分子量650）6.5 g、ブレンマーGLM（商品名、日油（株）製）0.8 g、2, 2-（ビスヒドロキシメチル）プロピオン酸 0.7 gを加え、さらにテトラヒドロフラン 56 gを加えて60℃で加熱溶解した。この溶液にネオスタンU-600（商品名、日東化成（株）製）50 mgを10分間かけて加え、60℃で5時間加熱攪拌した。得られたポリマー溶液にメタノール 10 mLを加えて60℃で1時間攪拌し重合を停止させた。このポリマー溶液をメタノール 1 Lに晶析させ、ポリマー固体を80℃で6時間真空乾燥し、例示化合物（A-56）に示すポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は

126, 900、ガラス転移温度は -15°C であった。

【0225】

例示化合物(A-57)の合成

上記例示化合物(A-56)の合成と同様の方法により、例示化合物(A-57)に示すポリマーを得た。

【0226】

本発明に用いられるマクロモノマーの合成

【0227】

例示化合物M-1の合成

12-ヒドロキシステアリン酸(和光純薬工業(株)製)の自己縮合体(GPCによりポリスチレンに換算した数平均分子量:2,000)にグリシジルメタクリレート(東京化成工業(株)製)をトルエン中、 110°C で10時間攪拌することにより反応させた。次に、この反応物をメタクリル酸メチルとグリシジルメタクリレート(東京化成工業(株)製)と1:0.99:0.01(モル比、反応物:メタクリル酸メチル:グリシジルメタクリレート)の割合で混合し、トルエン中、アゾイソブチロニトリル存在下、 80°C で8時間攪拌し、重合体を得た。次に、この重合体にアクリル酸(和光純薬(株)製)をトルエン中、 110°C で10時間攪拌することにより反応させてマクロモノマーM-1を合成した。マクロモノマーM-1のSP値は9.3、数平均分子量は20,000であった。

なお、数平均分子量は後述の重量平均分子量の測定方法と同様にして測定した。

【0228】

本発明に用いられる粒子状ポリマー分散液の調製

(1) ボールミル法による粒子状ポリマー分散液の調製

ジルコニア製45mL容器(フリッチュ社製)に、直径5mmのジルコニアビーズを180個投入し、例示化合物(A-56)1.0g、分散媒体としてトルエン15.0gを投入した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミルP-7(商品名)に容器をセットし、温度 25°C 、回転数300rpmで2時間機械分散を続け、例示化合物(A-56)が粉碎された粒子状ポリマーの分散液を調製した。この粒子状ポリマーの球換算平均粒子径は $0.96\mu\text{m}$ であった。

【0229】

例示化合物(A-57)についても、上述の方法と同様にして粒子状ポリマー分散液を調製した。

なお、調製した例示化合物の球換算平均粒子径、重量平均分子量、ガラス転移温度および固形成分濃度を下記表2にまとめて記載した。

【0230】

(2) ラテックス法による粒子状ポリマー分散液の調製

還流冷却管、ガス導入コックを付した2L三口フラスコに、上記で調製したマクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を7.2g、アクリル酸メチル(和光純薬工業(株)製)を12.4g、メタクリル酸メチル(和光純薬工業(株)製)を6.7g、ヘプタン(和光純薬工業(株)製)を207g、アゾイソブチロニトリル1.4gを添加し、流速 $200\text{mL}/\text{min}$ にて窒素ガスを10分間導入した後に、 100°C に昇温した。この容器に、モノマー混合液(上記で調製したマクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を93.1g、アクリル酸メチルを222.8g、メタクリル酸メチルを120.0g、ヘプタン300.0g、アゾイソブチロニトリル2.1gを混合した液)を4時間かけて滴下した。滴下完了後、アゾイソブチロニトリル0.5gを添加した。その後 100°C で2時間攪拌を継続した後、室温まで冷却し、ろ過することで粒子状ポリマーB-1の分散液を得た。固形分(粒子状ポリマーB-1)濃度は39.2%、球換算平均粒子径は $0.20\mu\text{m}$ であった。

【0231】

下記表1に示す粒子状ポリマーB-2およびB-3の分散液を、上記粒子状ポリマーB

－ 1 の分散液と同様にして調製した。

なお、調製した粒子状ポリマー B-1 ～ B-3 の球換算平均粒子径、ガラス転移温度および固形成分濃度を下記表 2 にまとめて記載した。

【 0 2 3 2 】

【表 1】

粒子状 ポリマー	MC1		MC2		MC3		MC4		MM	
		部		部		部		部		部
B-1	AA-3	65	AA-4	35					M-1	11
B-2	AA-3	90	AA-27	10					M-1	11
B-3	AA-1	2	AA-3	20	AA-7	76	AA-31	2	M-1	11

10

【 0 2 3 3 】

< 表 1 の注 >

MC 1 ～ 3：主鎖を構成するモノマー、化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

MM：側鎖を構成するモノマー（マクロモノマー）

【 0 2 3 4 】

（重量平均分子量の測定）

本発明に用いられる粒子状ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって下記の標準試料換算で計測した値を採用した。測定装置および測定条件としては、下記条件 1 によることを基本とし、試料の溶解性等により条件 2 とした。ただし、ポリマー種によっては、さらに適宜適切なキャリア（溶離液）およびそれに適合したカラムを選定した。

20

（条件 1）

測定機器：E c o S E C H L C - 8 3 2 0（商品名、東ソー社製）

カラム：T O S O H T S K g e l S u p e r A W M - H（商品名、東ソー社製）を 2 本つなげた

キャリア：1 0 m M L i B r / N - メチルピロリドン

測定温度：4 0 °C

キャリア流量：1 . 0 m l / m i n

30

試料濃度：0 . 1 質量%

検出器：R I（屈折率）検出器

標準試料：ポリスチレン

（条件 2）

測定機器：同上

カラム：T O S O H T S K g e l S u p e r H Z M - H、

T O S O H T S K g e l S u p e r H Z 4 0 0 0、

T O S O H T S K g e l S u p e r H Z 2 0 0 0（いずれも商品名、

東ソー社製）

をつないだカラムを用いた

40

キャリア：テトラヒドロフラン

測定温度：4 0 °C

キャリア流量：1 . 0 m l / m i n

試料濃度：0 . 1 質量%

検出器：R I（屈折率）検出器

標準試料：ポリスチレン

【 0 2 3 5 】

< T g の測定方法 >

調製した粒子状ポリマーのガラス転移温度（T g）は、得られた粒子状ポリマーについて、示差走査熱量計「X-DSC7000」（SII・ナノテクノロジー（株）製）を用

50

いて下記の条件で測定した。測定は同一の試料で二回実施し、二回目の測定結果を採用した。

測定室内の雰囲気：窒素（50 mL/min）

昇温速度：5℃/min

測定開始温度：-100℃

測定終了温度：200℃

試料パン：アルミニウム製パン

測定試料の質量：5 mg

T_gの算定：DSCチャートの下降開始点と下降終了点の中間温度の小数点以下を四捨五入することでT_gを算定した。

10

【0236】

（粒子状ポリマーの体積平均粒子径の測定）

粒子状ポリマーの体積平均粒子径の測定は、上記で調製した粒子状ポリマー分散液を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（商品名、HORIBA社製）を用いて、粒子状ポリマーの体積平均粒子径（球換算平均粒子径）を測定した。下記表2において、測定した球換算平均粒子径を「粒径」と記載した。

【0237】

＜固形分濃度の測定方法＞

作製した粒子状ポリマー分散液をアルミカップ上で10 g秤量し、170℃のホットプレート上で6時間乾燥処理を行った後に、アルミカップの重量を除いた残存量の重量を測定した。残存量の重量が当初秤量した10 gに占める割合を固形分濃度とした。

20

【0238】

【表2】

粒子状ポリマー分散液No.	粒子状ポリマー	粒径(μm)	重量平均分子量	T _g (℃)	固形分濃度(%)	分散媒体
分散液(A-56)	A-56	0.96	126,900	-15	10.0	キシレン
分散液(A-57)	A-57	0.57	104,200	-28	8.2	ジブチルエーテル
分散液(B-1)	B-1	0.20	-	28	39.2	ヘプタン
分散液(B-2)	B-2	0.18	-	23	37.2	ヘプタン
分散液(B-3)	B-3	0.15	-	-22	36.2	ヘプタン
分散液(C-1)	PVDF	-	200,000	-40	10.0	イソブチロニトリル

30

【0239】

＜表の注＞

（1）PVDF：ポリフッ化ビニリデン

（2）AcBu-MA-St：アクリル酸ブチル-メタクリル酸-スチレン共重合体

特開2013-008611号公報の段落[0087]の記載に準じて、乳化重合法により合成した。

（3）分散液（C-1）において、PVDFは分散媒体に溶解しているため、分散状態での球換算平均粒子径を測定できなかった。

40

【0240】

硫化物系無機固体電解質（Li-P-S系ガラス）の合成

本発明の硫化物固体電解質は、T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, Journal of Power Sources, 233, (2013), pp231-235およびA. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Lett., (2001), pp872-873の非特許文献を参考にして合成した。

【0241】

50

具体的には、アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ） 2.42 g 、五硫化二リン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ） 3.90 g をそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳鉢を用いて、5分間混合した。なお、 Li_2S および P_2S_5 はモル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを66個投入し、上記硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を完全に密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 510 rpm で20時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物固体電解質材料（ $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス） 6.20 g を得た。

【0242】

<実施例1>

二次電池負極用組成物（S-1）の調製

ジルコニア製 45 mL 容器（フリッチュ社製）に、直径 5 mm のジルコニアビーズを180個投入し、上記で合成した $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス 4.9 g 、分散液（B-1）を粒子状ポリマーB-1が 0.2 g となる量、分散媒体としてヘプタン 12.3 g を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 300 rpm で2時間混合を続けた後、導電助剤としてアセチレンブラック 2.2 g 、活物質として NiTiSi （平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、新日鉄住金（株）製） 4.9 g を容器に投入し、同様に、遊星ボールミルP-7に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 200 rpm で15分間混合を続け二次電池負極用組成物（S-1）を調製した（以下、二次電池負極用組成物を負極用組成物とも称す）。

【0243】

（3）負極用組成物（S-2）～（S-7）、（T-1）および（T-2）の調製

下記表3に記載の構成に変えた以外は、上記負極用組成物（S-1）と同様の方法で、負極用組成物（S-2）～（S-7）、（T-1）および（T-2）を調製した。

【0244】

下記表3に、負極用組成物の構成成分をまとめて記載する。

ここで、負極用組成物（S-1）～（S-7）が本発明の負極用組成物であり、負極用組成物（T-1）および（T-2）が比較の負極用組成物である。

【0245】

【表3】

負極用組成物	固体電解質		活物質		粒子状ポリマー		導電助剤		分散媒体
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類
S-1	Li-P-S	40	NiTiSi	40	B-1	2	AB	18	ヘプタン
S-2	Li-P-S	30	NiTiSi	50	B-1	2	AB	18	ヘプタン
S-3	Li-P-S	20	NiTiSi	60	B-1	2	AB	18	ヘプタン
S-4	Li-P-S	40	NiTiSi	40	A-56	2	VGCF	18	キシレン
S-5	Li-P-S	40	SiO	40	A-57	2	VGCF	18	ジブチルエーテル
S-6	Li-P-S	40	SiO	40	B-2	2	VGCF	18	ヘプタン
S-7	Li-P-S	40	NiTiSi	40	B-3	2	AB	18	ヘプタン
T-1	Li-P-S	48	黒鉛	49	B-1	3	-	-	ヘプタン
T-2	Li-P-S	68	Si	29	C-1	3	-	-	イソブチロニトリル

【0246】

<表の注>

（1） $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ ：上記で合成した $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラス

（2） SiO ：一酸化ケイ素（ SiO のモル分率、 $\text{Si}:0.5$ 、 $\text{O}:0.5$ ）、平均粒

子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、(株)大阪チタニウムテクノロジーズ社製

(3) NiTiSi: Ni、Ti、Si からなる合金 (NiTiSi のモル分率、Ni: 0.04、Ti: 0.04、Si: 0.92)

(4) AB: アセチレンブラック

(5) VGCF: 気相成長炭素繊維

(6) 黒鉛: 日本黒鉛工業株式会社製、平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$

(7) Si: (株)豊島製作所製、平均粒子径 $75\text{ }\mu\text{m}$

【0247】

固体電解質組成物 (K-1) の調製

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で合成した Li-P-S 系ガラス 9.0 g 、分散液 (B-1) を粒子状ポリマー B-1 が 0.3 g となる量、分散媒体としてヘプタン 15.0 g を投入した。その後、フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 300 rpm で 2 時間攪拌を続け、固体電解質組成物 (K-1) を調製した。

【0248】

二次電池正極用組成物 (U-1) の調製

ジルコニア製 45 mL 容器 (フリッチュ社製) に、直径 5 mm のジルコニアビーズを 180 個投入し、上記で合成した Li-P-S 系ガラス 2.7 g 、分散液 (B-1) を粒子状ポリマー B-1 が 0.3 g となる量、分散媒体としてヘプタン 12.3 g を投入した。フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 300 rpm で 2 時間混合を続けた後、活物質として NMC (日本化学工業 (株) 製) 7.0 g を容器に投入し、同様に、遊星ボールミル P-7 に容器をセットし、温度 25°C 、回転数 200 rpm で 15 分間混合を続け二次電池正極用組成物 (U-1) を調製した (以下、二次電池正極用組成物を正極用組成物とも称す)。

【0249】

二次電池用正極シートの作製

上記で調製した二次電池正極用組成物を厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に、クリアランスが調節可能なアプリケーションにより塗布し、 80°C で 1 時間加熱後、さらに 110°C で 1 時間加熱し、塗布溶媒を乾燥した。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用正極シートを作製した。

【0250】

二次電池電極シートの作製

上記で作製した二次電池用正極シート上に、上記で調製した固体電解質組成物を、クリアランスが調節可能なアプリケーションにより塗布し、 80°C で 1 時間加熱後、さらに 110°C で 1 時間加熱した。その後、上記で調製した二次電池負極用組成物を、乾燥した固体電解質組成物上にさらに塗布し、 80°C で 1 時間加熱後、さらに 110°C で 1 時間加熱した。負極活物質層上に厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、下記表 4 に記載の二次電池電極シートの試験 No. 101~107 および c11~c12 を作製した。二次電池電極シートは図 1 の構成を有する。正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層は、それぞれ表 4 に記載の膜厚を有する。

【0251】

全固体二次電池の製造

上記で製造した二次電池用電極シート 15 を直径 14.5 mm の円板状に切り出し、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の 2032 型コインケース 14 に入れ、図 2 に示した試験体を用いて、コインケース 14 の外部から拘束圧 (ネジ締め圧: 8 N) をかけ、下記表 4 に記載の試験 No. 101~107 および c11~c12 の全固体二次電池 13 を製造した。なお、図 2 において、11 が上部支持板、12 が下部支持板、S がネジである。

上記で製造した試験 No. 101~107 および c11~c12 の全固体二次電池につ

10

20

30

40

50

いて、以下の評価を行った。

【0252】

<放電容量の測定>

上記で製造した全固体二次電池を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「T O S C A T - 3 0 0 0」（商品名）により測定した。

充電は電池電圧が4.2Vになるまで、電流値0.2mAで行ない、放電は電池電圧が3.0Vになるまで、電流値0.2mAで行なった。同様の充放電を繰り返し、3サイクル目の放電容量を電池の放電容量とした。下記表4において、放電容量を「容量」と記載した。

【0253】

<容量密度の測定>

上記で測定した容量を電池を構成する組成物の体積で割ることにより算出した。

【0254】

<サイクル特性の評価>

上記で製造した全固体二次電池のサイクル特性を、東洋システム（株）製の充放電評価装置「T O S C A T - 3 0 0 0」（商品名）により測定した。

充放電は、上記容量算出と同様におこなった。3サイクル目の放電容量を100とし、放電容量が80未満となったときのサイクル数から、以下の基準で評価した。なお、評価「C」以上が本試験の合格レベルである。

A：50回以上

B：40回以上50回未満

C：30回以上40回未満

D：30回未満

【0255】

【表4】

試験 No.	正極用組成物			固体電解 質組成物		負極用組成物			電池評価			
	種類	目付量 (mg/cm ²)	膜厚 (μm)	種類	膜厚 (μm)	種類	目付量 (mg/cm ²)	膜厚 (μm)	総厚 (μm)	容量 (mAh)	容量密度 (Ah/L)	サイクル 特性
101	U-1	13.0	76	K-1	30	S-1	2.3	46	152	3.84	153	A
102	U-1	13.0	76	K-1	30	S-2	2.3	39	145	3.79	158	A
103	U-1	13.0	76	K-1	30	S-3	2.3	34	140	3.70	160	A
104	U-1	13.0	76	K-1	30	S-4	2.3	46	152	3.81	152	A
105	U-1	13.0	76	K-1	30	S-5	2.0	58	164	3.65	135	B
106	U-1	13.0	76	K-1	30	S-6	2.0	57	163	3.68	137	B
107	U-1	13.0	76	K-1	30	S-7	2.2	56	161	3.72	140	B
c11	U-1	13.0	76	K-1	30	T-1	8.6	92	198	3.78	116	A
c12	U-1	13.0	76	K-1	30	T-2	5.5	52	158	3.40	130	D

【0256】

<表4の注>

目付量：負極活物質層の単位面積（cm²）当たりの負極活物質の質量（mg）意味する。

【0257】

表4から明らかなように、本発明の式（1）を満たすSiを含有する活物質を負極に用いた試験No. 101～107は、電流密度が大きく、サイクル特性に優れることが分かる。

これに対して、c11は、負極における活物質が、黒鉛であるため、容量密度が試験No. 101～107に比べ低かった。また、c12は、負極における活物質としてSiを負極に用いているものの、本発明の式（1）を満たさないため、サイクル特性が合格レベ

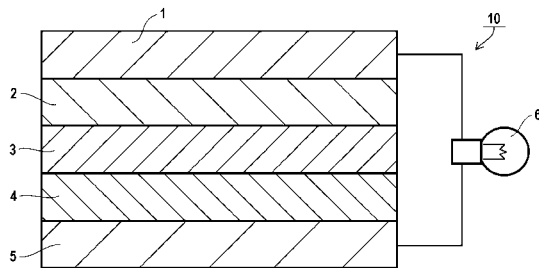
ルに到達しなかった。

【0258】

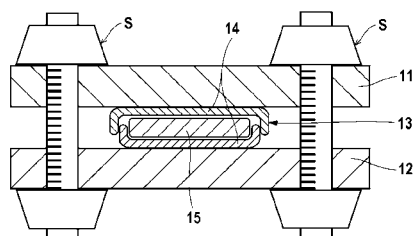
- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 10 全固体二次電池
- 11 上部支持板
- 12 下部支持板
- 13 コイン電池
- 14 コインケース
- 15 二次電池用電極シート
- S ネジ

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i> 4/48 (2010.01)	H O 1 M	4/48	
<i>H O 1 M</i> 4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58	
<i>H O 1 M</i> 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z
<i>H O 1 M</i> 4/1395 (2010.01)	H O 1 M	4/1395	
<i>H O 1 M</i> 4/1397 (2010.01)	H O 1 M	4/1397	
<i>H O 1 M</i> 4/139 (2010.01)	H O 1 M	4/139	
<i>H O 1 M</i> 10/0562 (2010.01)	H O 1 M	10/0562	
<i>H O 1 M</i> 10/058 (2010.01)	H O 1 M	10/058	

(72)発明者 牧野 雅臣
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 目黒 克彦
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AK03 AL02 AL04 AL11 AL12
AM12 CJ22 DJ08 DJ09 DJ16 EJ04 EJ14 HJ02 HJ05 HJ14
5H050 AA01 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02
CB05 CB11 CB12 DA10 DA13 EA08 EA10 EA15 EA24 EA28
FA17 GA22 HA02 HA05 HA14