



(10) 申请公布号 CN 117280502 A

(43) 申请公布日 2023.12.22

(21) 申请号 202280033246.1

(22) 申请日 2022.07.08

(30) 优先权数据

2021-126205 2021.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027162 2022.07.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008151 JA 2023.02.02

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 松尾祐作 园部健矢

(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)

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

全固态二次电池用浆料组合物、含固态电解质层和全固态二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种全固态二次电池用浆料组合物,其能够形成能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层。本发明的浆料组合物含有聚合物A、无机固态电解质和溶剂。上述聚合物A以0.5质量%以上且9.5质量%以下的比例包含含多硫键单体单元。上述聚合物A以10.0质量%以上且95.0质量%以下的比例包含(甲基)丙烯酸酯单体单元。

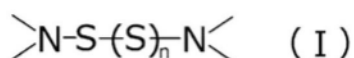
1. 一种全固态二次电池用浆料组合物,其含有聚合物A、无机固态电解质和溶剂,所述聚合物A以0.5质量%以上且9.5质量%以下的比例包含含多硫键单体单元,以10.0质量%以上且95.0质量%以下的比例包含(甲基)丙烯酸酯单体单元。

2. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述溶剂包含选自芳香族烃类、酮类、酯类和醚类中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述聚合物A还包含选自含羧基单体单元、含羟基单体单元、含腈基单体单元、芳香族乙烯基单体单元、脂肪族共轭二烯单体单元和亚烷基结构单元中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述聚合物A还包含含腈基单体单元。

5. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述含多硫键单体单元具有下式(I)的部分结构,



式(I)中,n为1以上且10以下的整数。

6. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述无机固态电解质包含硫化物系无机固态电解质和氧化物系无机固态电解质中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述聚合物A的含量相对于100质量份的所述无机固态电解质为0.1质量份以上且15.0质量份以下。

8. 根据权利要求1所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述全固态二次电池用浆料组合物还包含电极活性物质。

9. 根据权利要求8所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,所述全固态二次电池用浆料组合物还包含导电材料。

10. 一种含固态电解质层,其是使用权利要求1~9中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物形成的。

11. 一种全固态二次电池,其具有权利要求10所述的含固态电解质层。

全固态二次电池用浆料组合物、含固态电解质层和全固态二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及全固态二次电池用浆料组合物、含固态电解质层和全固态二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子二次电池等二次电池除应用在移动信息终端、移动电子设备等移动终端之外,在家用小型电力储存装置、摩托车、电动汽车、混合动力汽车等各种用途中的需求也在增加。而且,随着用途的扩大,要求进一步提高二次电池的安全性。

[0003] 因此,作为安全性高的二次电池,代替易燃性高且泄漏时的着火危险性高的有机溶剂电解质而使用无机固态电解质的全固态二次电池备受瞩目。全固态二次电池具有使用作为黏结材料的聚合物黏结无机固态电解质等成分而形成的含固态电解质层(电极复合材料层、固态电解质层)。在此,在含固态电解质层的形成中,使用包含无机固态电解质、作为黏结材料的聚合物和溶剂的全固态二次电池用浆料组合物。

[0004] 而且,以往为了提高全固态二次电池的性能,对用作黏结材料的聚合物以及包含该聚合物的浆料组合物进行改良(例如,参考专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2020/045227号。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 但是,上述以往的浆料组合物在使全固态二次电池发挥更优异的输出特性和循环特性这一点上存在进一步改善的余地。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种全固态二次电池用浆料组合物,其能够形成能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层。

[0011] 此外,本发明的目的在于提供能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层、以及输出特性和循环特性优异的全固态二次电池。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人以解决上述问题为目的进行深入研究。并且,本发明人新发现:在使用包含无机固态电解质、黏结材料和溶剂的浆料组合物形成含固态电解质层时,如果使用规定的聚合物A作为黏结材料,则通过得到的含固态电解质层,能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明的目的在于有利地解决上述课题,根据本发明,可提供下述[1]~[9]的全固态二次电池用浆料组合物、下述[10]的含固态电解质层以及下述[11]的全固态二次电池。

[0015] [1]一种全固态二次电池用浆料组合物,其含有聚合物A、无机固态电解质和溶剂,

上述聚合物A以0.5质量%以上且9.5质量%以下的比例包含含多硫键单体单元,以10.0质量%以上且95.0质量%以下的比例包含(甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0016] 如果使用包含上述聚合物A、无机固态电解质和溶剂的浆料组合物形成含固态电解质层,则能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0017] 在本发明中,“包含单体单元”是指“在使用该单体得到的聚合物中包含来自单体的结构单元”。而且,在本发明中,聚合物中的“结构单元”(包含“单体单元”)的含有比例(质量%)能够使用¹H-NMR等核磁共振(NMR)法测定。

[0018] 在本发明中,“多硫键”是指两个以上的硫原子(S)共价键合而成的结构,存在例如二硫键(-S-S-)、三硫键(-S-S-S-)、四硫键(-S-S-S-S-)等。

[0019] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0020] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯单体单元”不包括:具有羧酸基和(甲基)丙烯酸酯结构的单体单元、具有羟基和(甲基)丙烯酸酯结构的单体单元、具有腈基和(甲基)丙烯酸酯结构的单体单元,这样的结构单元分别属于“含羧酸基单体单元”、“含羟基单体单元”、“含腈基单体单元”。换言之,在本发明中,具有(甲基)丙烯酸酯结构且具有羧酸基、羟基和腈基中的任一者的单体分别属于“含羧酸基单体”、“含羟基单体”、“含腈基单体”而不属于“(甲基)丙烯酸酯单体”。

[0021] [2]根据上述[1]所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述溶剂包含选自芳香族烃类、酮类、酯类和醚类中的至少一种。

[0022] 如果使用上述溶剂中的至少任意一种,则能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0023] [3]上述[1]或[2]所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述聚合物A还包含选自含羧酸基单体单元、含羟基单体单元、含腈基单体单元、芳香族乙烯基单体单元、脂肪族共轭二烯单体单元和亚烷基结构单元中的至少一种。

[0024] 如果聚合物A除了包含含多硫键单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元以外还包含上述结构单元中的至少任意一种,则能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0025] 在本发明中,“包含亚烷基结构单元”是指“聚合物中包含仅由通式-C_kH_{2k}-[其中,k为2以上的整数]所表示的亚烷基结构构成的重复单元”。

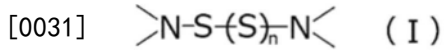
[0026] 在本发明中,具有芳香族环和(甲基)丙烯酸酯结构的单体单元(后述的“含芳香族环(甲基)丙烯酸酯单体单元”)属于“(甲基)丙烯酸酯单体单元”而不属于“芳香族乙烯基单体单元”。换言之,在本发明中,具有(甲基)丙烯酸酯结构和芳香族环的单体属于“(甲基)丙烯酸酯单体”而不属于“芳香族乙烯基单体”。

[0027] [4]根据上述[1]或[2]所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述聚合物A还包含含腈基单体单元。

[0028] 如果聚合物A除了包含含多硫键单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元以外还包含含腈基单体单元,则能够充分提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0029] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述含多硫键单体单元具有下式(I)的部分结构。

[0030] [化学式1]



[0032] [式(I)中,n为1以上且10以下的整数。]

[0033] 如果聚合物A所包含的含多硫键单体单元具有上式(I)的部分结构,则能够进一步提高全固态二次电池的循环特性。

[0034] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述无机固态电解质包含硫化物系无机固态电解质和氧化物系无机固态电解质中的至少一种。

[0035] 作为无机固态电解质,如果使用硫化物系无机固态电解质和/或氧化物系无机固态电解质,则能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0036] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物,其中,上述聚合物A的含量相对于100质量份的上述无机固态电解质为0.1质量份以上且15.0质量份以下。

[0037] 如果聚合物A的含量在上述范围内,则能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0038] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物,其还包含电极活性物质。

[0039] 含有电极活性物质的全固态二次电池用浆料组合物能够用作电极复合材料层用浆料组合物。

[0040] 在本发明中,“电极复合材料层用浆料组合物”是指包含无机固态电解质、聚合物A、溶剂和电极活性物质的组合物,“固态电解质层用浆料组合物”是指包含无机固态电解质、聚合物A和溶剂但不含电极活性物质的组合物。

[0041] [9]根据上述[8]所述的全固态二次电池用浆料组合物,其还包含导电材料。

[0042] 如果使用含有导电材料的电极复合材料层用浆料组合物,则能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0043] [10]一种含固态电解质层,其是使用上述[1]~[9]中任一项所述的全固态二次电池用浆料组合物形成的。

[0044] 使用上述任一种浆料组合物形成的含固态电解质层能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0045] [11]一种全固态二次电池,其具有上述[10]所述的含固态电解质层。

[0046] 具有上述含固态电解质层的全固态二次电池的输出特性和循环特性优异。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明,能够提供能够形成使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层的全固态二次电池用浆料组合物。

[0049] 此外,根据本发明,能够提供能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层、以及输出特性和循环特性优异的全固态二次电池。

具体实施方式

[0050] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0051] 本发明的全固态二次电池用浆料组合物在形成全固态锂离子二次电池等全固态二次电池中使用的电极复合材料层、固态电解质层等含固态电解质层时使用。即,本发明的

全固态二次电池用浆料组合物能够作为电极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物使用。此外,本发明的含固态电解质层使用本发明的全固态二次电池用浆料组合物来形成。进而,本发明的全固态二次电池具有本发明的含固态电解质层。

[0052] (全固态二次电池用浆料组合物)

[0053] 本发明的浆料组合物至少含有聚合物A、无机固态电解质和溶剂,能够任意地含有电极活性物质、导电材料和/或其它成分。

[0054] 在此,本发明的浆料组合物需要聚合物A以0.5质量%以上且9.5质量%以下的比例包含含多硫键单体单元,以10.0质量%以上且95.0质量%以下的比例包含(甲基)丙烯酸酯单体单元。而且,如果使用包含这样的聚合物A的浆料组合物形成含固态电解质层,则能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0055] 在此,由包含聚合物A的浆料组合物形成的含固态电解质层能够提高全固态二次电池的输出特性和循环特性的理由尚不明确,但推测如下。

[0056] 首先,构成含多硫键单体单元的一部分的多硫键具有即使在受到力学负荷等硫原子间的共价键(S-S键)被切断的情况下,也能够再形成被切断的共价键而恢复原来的聚合物A的化学结构的功能(自我修复功能)。由于该自我修复功能,由包含含多硫键单体单元的聚合物A构成的黏结材料即使在由于全固态二次电池在反复充放电时产生的电极活性物质的膨胀·收缩等而使电极复合材料层、固态电解质层受到力学负荷等的情况下,也能够抑制这些层过度变形或被破坏。因此,通过使用包含0.5质量%以上的含多硫键单体单元的聚合物A形成电极复合材料层、固态电解质层,能够提高全固态二次电池的循环特性。

[0057] 但是,在聚合物A中的含多硫键单体单元的含有比例过高时,聚合物A变硬。而且,在聚合物A变得过硬时,在压制而得到的全固态二次电池中,在电极复合材料层与固态电解质层之间产生间隙,不易在这些层间形成均匀的界面。与此相对,就本发明的黏结剂组合物所包含的聚合物A而言,含多硫键单体单元的含有比例为9.5质量%以下、且以10.0质量%以上且95.0质量%以下的比例包含能够有助于提高柔软性的(甲基)丙烯酸酯单体单元,因此能够抑制聚合物A变得过硬,在电极复合材料层与固态电解质层之间形成无间隙的均匀的界面。因此,能够充分确保电极复合材料层与固态电解质层之间的离子传导性,使全固态二次电池发挥优异的输出特性。

[0058] <聚合物A>

[0059] 聚合物A在由浆料组合物形成的含固态电解质层中,作为黏结无机固态电解质等成分的黏结材料发挥功能。

[0060] <<组成>>

[0061] 在此,如上所述,聚合物A需要以0.5质量%以上且9.5质量%以下的比例包含含多硫键单体单元,以10质量%以上且95质量%以下的比例包含(甲基)丙烯酸酯单体单元。另外,聚合物A也可以包含除含多硫键单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元以外的结构单元(其它结构单元)。

[0062] [含多硫键单体单元]

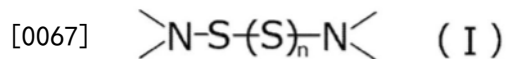
[0063] 含多硫键单体单元能够由具有多硫键和能够共聚的碳-碳不饱和键(例如,烯属不饱和键)的含多硫键单体形成。

[0064] 另外,聚合物A可以仅包含一种含多硫键单体单元,也可以包含两种以上含多硫键

单体单元。即,能够形成含多硫键单体单元的含多硫键单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0065] 在此,从使含多硫键单体单元良好地表现自我修复功能而进一步提高全固态二次电池的循环特性的观点出发,含多硫键单体单元和含多硫键单体优选具有下式(I)的部分结构。

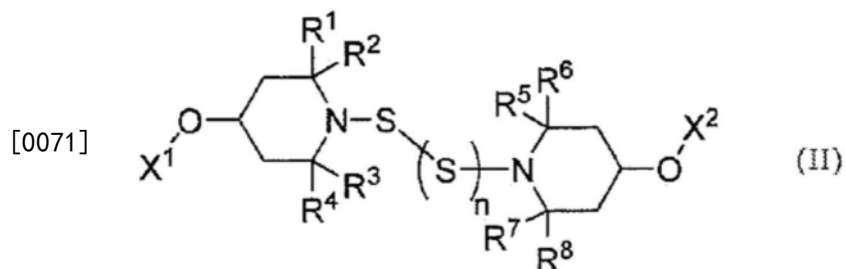
[0066] [化学式2]



[0068] 在此,式(I)中的n为1以上且10以下的整数,从进一步提高全固态二次电池的循环特性的观点出发,n优选为1以上且8以下的整数,更优选为1以上且5以下的整数,进一步优选为1以上且3以下的整数,特别优选为1。

[0069] 作为具有上式(I)的部分结构的含多硫键单体的一个例子,可举出下式(II)的化合物。如果使用下式(II)的化合物作为含多硫键单体,则能够进一步提高全固态二次电池的循环特性。

[0070] [化学式3]



[0072] 式(II)中, X^1 和 X^2 各自独立地为丙烯酰基或甲基丙烯酰基, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地为氢原子或碳原子数为1以上且6以下的烃基,n与式(I)同样地为1以上且10以下的整数。

[0073] 在此,从进一步提高全固态二次电池的循环特性的观点出发,式(II)中的 X^1 和 X^2 优选甲基丙烯酰基。另外, X^1 、 X^2 可以是相同的结构,也可以是彼此不同的结构。

[0074] 此外,作为构成式(II)中的 $R^1 \sim R^8$ 的碳原子数为1以上且6以下的烃基,可举出:甲基、乙基、丙基(正丙基、异丙基)、丁基(正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基)等饱和脂肪族烃基;苯基。

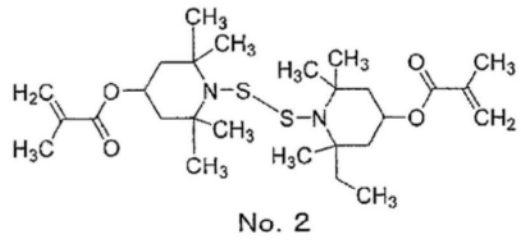
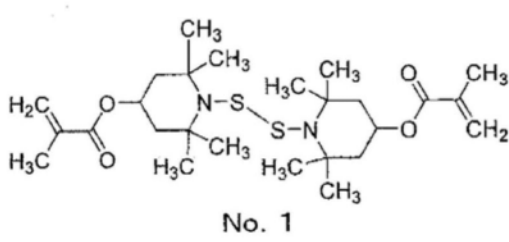
[0075] 而且,从进一步提高全固态二次电池的循环特性的观点出发,式(II)中的 $R^1 \sim R^8$ 优选氢原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基,更优选甲基、乙基,进一步优选甲基。

[0076] 另外, $R^1 \sim R^8$ 可以是相同的结构,也可以是彼此不同的结构。

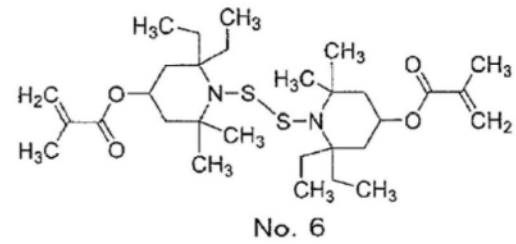
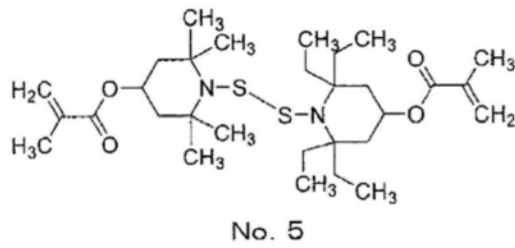
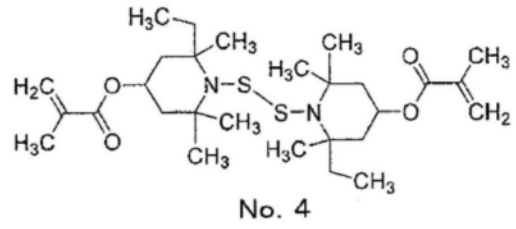
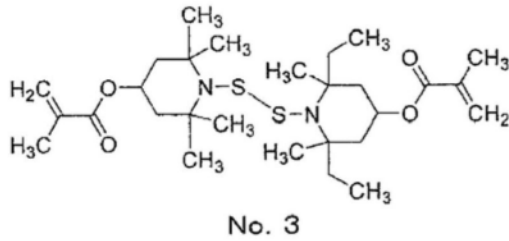
[0077] 此外,从进一步提高全固态二次电池的循环特性的观点出发,式(II)中的n与上述式(I)中的n同样,优选为1以上且8以下的整数,更优选为1以上且5以下的整数,进一步优选为1以上且3以下的整数,特别优选为1。

[0078] 而且,在式(II)的化合物中,优选 X^1 和 X^2 为甲基丙烯酰基且n为1以上且5以下的整数的下述化合物No.1~No.20,更优选 X^1 和 X^2 为甲基丙烯酰基且n为1的下述化合物No.1~No.16。

[0079] [化学式4]

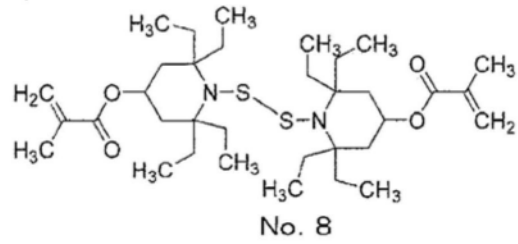
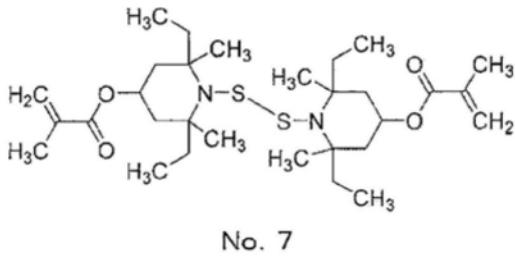


[0080]

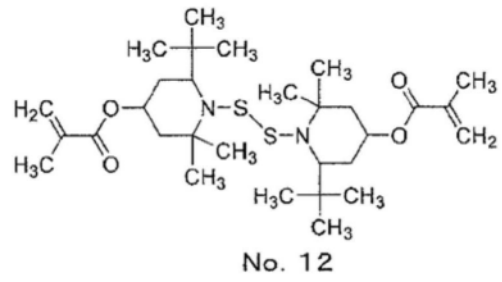
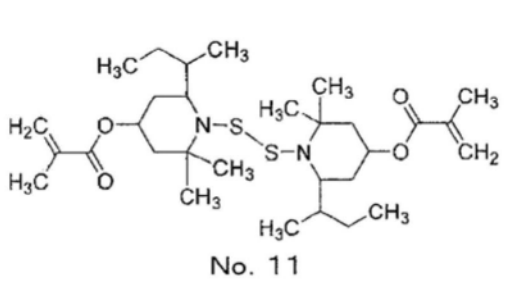
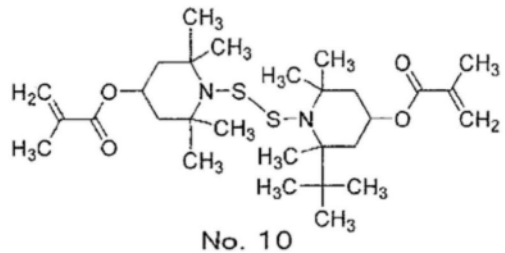
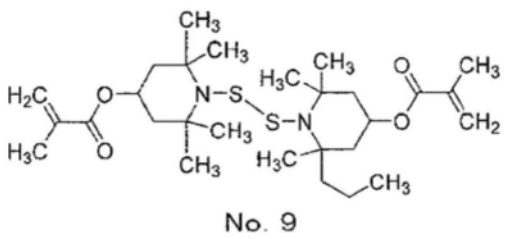


[0081]

[化学式5]

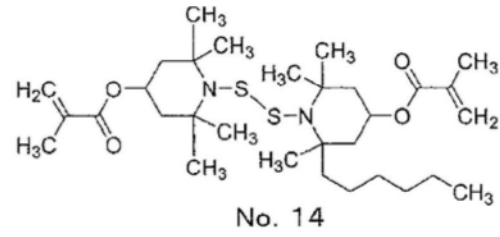
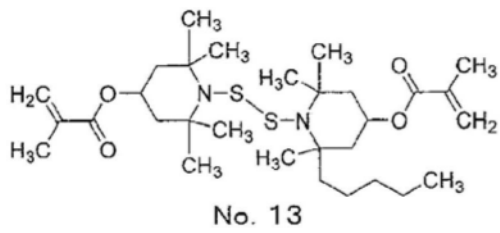


[0082]

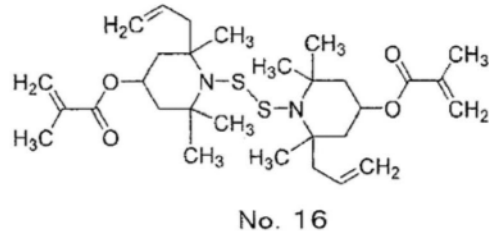
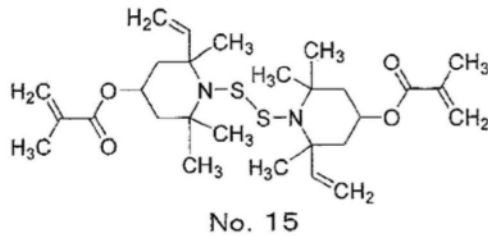


[0083]

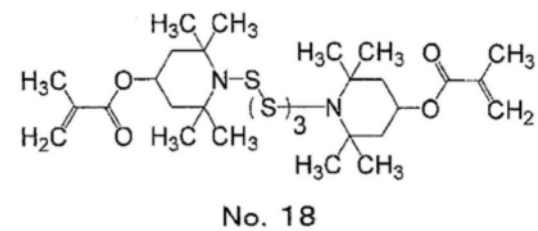
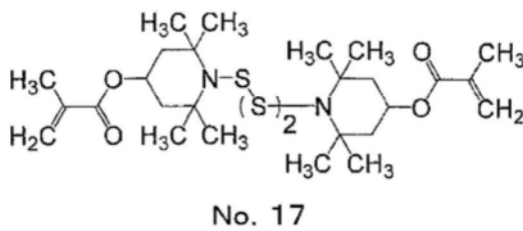
[化学式6]



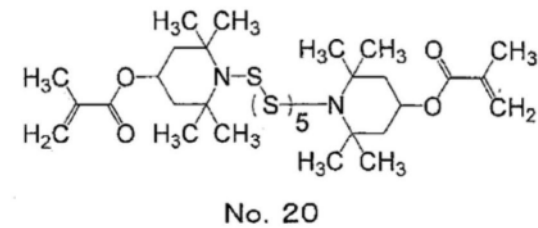
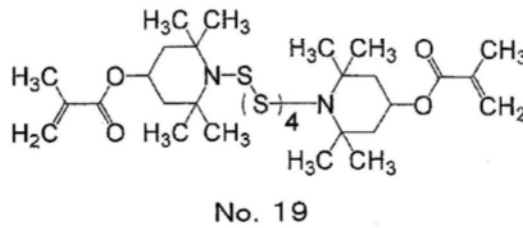
[0084]



[0085] [化学式7]



[0086]



[0087] 另外,上述式(II)的化合物能够通过已知的方法来制造。例如,上述No.1的化合物能够通过使2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯与二氯化二硫反应来制造。

[0088] 而且,以构成聚合物A的全部结构单元(全部重复单元)为100质量%,聚合物A中的含多硫键单体单元的含有比例需要为0.5质量%以上且9.5质量%以下,优选为1.0质量%以上,更优选为1.5质量%以上,进一步优选为4.0质量%以上,优选为8.0质量%以下,更优选为7.0质量%以下,进一步优选为6.0质量%以下,特别优选为5.0质量%以下。在含多硫键单体单元占聚合物A的全部结构单元的比例小于0.5质量%时,推测是由于不能充分地表现出上述自我修复功能,所以全固态二次电池的循环特性降低。另一方面,在含多硫键单体单元占聚合物A的全部结构单元的比例大于9.5质量%时,推测是由于因聚合物A的过度固化而在电极复合材料层与固态电解质层之间产生间隙,所以全固态二次电池的倍率特性降低。此外,推测是因为电极复合材料层与固态电解质层之间的密合性受损,所以全固态二次电池的循环特性降低。

[0089] [(甲基)丙烯酸酯单体单元]

[0090] 作为(甲基)丙烯酸酯单体单元,可举出(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元、(甲基)丙烯酸烷氧基酯单体单元、含氟(甲基)丙烯酸酯单体单元、含聚氧亚烷基(甲基)丙烯酸酯单体单元、含芳香族环(甲基)丙烯酸酯单体单元等。

[0091] 另外,聚合物A可以仅包含一种(甲基)丙烯酸酯单体单元,也可以包含两种以上的(甲基)丙烯酸酯单体单元。即,能够形成(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体(后述的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、(甲基)丙烯酸烷氧基酯单体、含氟(甲基)丙烯酸酯单体、含聚氧亚烷基(甲基)丙烯酸酯单体、含芳香族环(甲基)丙烯酸酯单体等)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

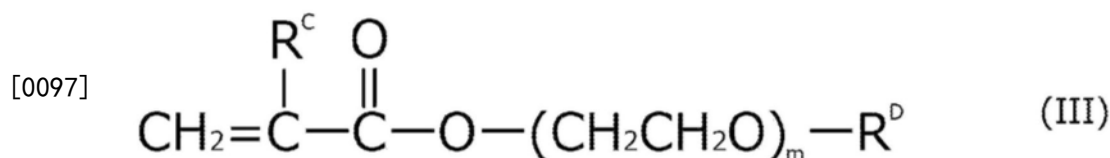
[0092] 作为能够形成(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,可举出例如:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯等丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯等甲基丙烯酸烷基酯。

[0093] 作为能够形成(甲基)丙烯酸烷氧基酯单体单元的(甲基)丙烯酸烷氧基酯单体,可举出例如:丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯等丙烯酸烷氧基酯;甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯等甲基丙烯酸烷氧基酯。

[0094] 作为能够形成含氟(甲基)丙烯酸酯单体单元的含氟(甲基)丙烯酸酯单体,可举出例如:丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、丙烯酸2-(全氟戊基)乙酯等丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯;甲基丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟戊基)乙酯等甲基丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯。

[0095] 作为能够形成含聚氧亚烷基(甲基)丙烯酸酯单体单元的含聚氧亚烷基(甲基)丙烯酸酯单体,可举出例如下述式(III)的化合物。

[0096] [化学式8]



[0098] 式(III)中, R^{C} 为氢原子或甲基, R^{D} 为氢原子、苯基、碳原子数为1以上且6以下的烷基、或具有1个以上且3个以下的碳原子数为1以上且6以下的烷基的苯基,并且 m 为3以上的整数。

[0099] 另外,作为构成 R^{D} 的一部分或全部的碳原子数为1以上且6以下的烷基,没有特别限定,可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、仲丁基。

[0100] 在此,从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,式(III)中的 R^{C} 优选为氢原子。

[0101] 此外,从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,式(III)中的 R^{D} 优选为氢原子、碳原子数为1以上且6以下的烷基,更优选为甲基。

[0102] 而且,从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,式(III)中的 m 优选为4以上的整数,更优选为5以上的整数,此外优选为25以下的整数,更优选为15

以下的整数。

[0103] 作为上述式(III)的化合物的具体例子,可举出例如,产品名“AM-90G”、“AM-130G”、“M-90G”、“M-230G”(均为新中村化学工业株式会社)、产品名“BLEMMER(注册商标)PME-200”(日油株式会社制)等含聚氧乙烯基(甲基)丙烯酸酯。

[0104] 作为能够形成含芳香族环(甲基)丙烯酸酯单体单元的含芳香族环(甲基)丙烯酸酯单体,可举出例如丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯。

[0105] 从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,上述(甲基)丙烯酸酯单体中优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、AM-90G(甲氧基聚乙二醇#400丙烯酸酯,相当于 R^c 为氢原子、 R^d 为甲基、并且 $m=9$ 的式(III)的化合物)、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸苯氧基乙酯。

[0106] 而且,以构成聚合物A的全部结构单元(全部重复单元)为100质量%,聚合物A中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的含有比例需要为10.0质量%以上且95.0质量%以下,优选为15.0质量%以上,更优选为20.0质量%以上,进一步优选为30.0质量%以上,优选为90.0质量%以下,更优选为80.0质量%以下。在(甲基)丙烯酸酯单体单元占聚合物A的全部结构单元的比例小于10.0质量%时,推测是由于因聚合物A的过度固化而在电极复合材料层与固态电解质层之间产生间隙,所以全固态二次电池的倍率特性降低。此外,推测是因为电极复合材料层与固态电解质层之间的密合性受损,所以全固态二次电池的循环特性降低。另一方面,在(甲基)丙烯酸酯单体单元占聚合物A的全部结构单元的比例大于95.0质量%时,推测是因为聚合物A变得过度柔软,所以全固态二次电池的循环特性降低。

[0107] [其它结构单元]

[0108] 作为除含多硫键单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元以外的结构单元,从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,可举出含羧酸基单体单元、含羟基单体单元、含腈基单体单元、芳香族乙烯基单体单元、脂肪族共轭二烯单体单元和亚烷基结构单元。

[0109] 另外,聚合物A可以仅包含一种其它结构单元,也可以包含两种以上的其它结构单元。即,能够形成其它结构单元的各种单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0110] 作为能够形成含羧酸基单体单元的含羧酸基单体,可举出单羧酸及其衍生物、二羧酸及其酸酐以及这些的衍生物等。

[0111] 作为单羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。

[0112] 作为单羧酸衍生物,可举出2-乙基丙烯酸、异巴豆酸、 α -乙酰氧基丙烯酸、 β -反式-芳氧基丙烯酸、 α -氯- β -E-甲氧基丙烯酸、 β -二氨基丙烯酸等。

[0113] 作为二羧酸,可举出马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0114] 作为二羧酸衍生物,可举出甲基马来酸、二甲基马来酸、苯基马来酸、氯代马来酸、二氯代马来酸、氟代马来酸、马来酸甲基烯丙酯、马来酸二苯酯、马来酸壬酯、马来酸癸酯、马来酸十二烷基酯、马来酸十八烷基酯、马来酸氟代烷基酯等马来酸酯。

[0115] 作为二羧酸的酸酐,可举出马来酸酐、丙烯酸酐、甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐等。

[0116] 此外,作为具有羧酸基的单体,也能够使用通过水解生成羧基的酸酐。

[0117] 另外,还可举出马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、马来酸单丁酯、马来酸二丁酯、富马

酸单乙酯、富马酸二乙酯、富马酸单丁酯、富马酸二丁酯、富马酸单环己酯、富马酸二环己酯、衣康酸单乙酯、衣康酸二乙酯、衣康酸单丁酯、衣康酸二丁酯等 α, β -烯属不饱和多元羧酸的单酯和二酯。

[0118] 作为能够形成含羟基单体单元的含羟基单体,可举出:(甲基)烯丙基醇、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;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)亚烷基二醇的卤素以及羟基取代物的单(甲基)烯丙基醚;丁香酚、异丁香酚等多元酚的单(甲基)烯丙基醚及其卤素取代物;(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。

[0119] 另外,在本发明中,“(甲基)烯丙基”是指烯丙基和/或甲基烯丙基。

[0120] 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 -烯属不饱和化合物则没有特别限定,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。

[0121] 作为能够形成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体,可举出苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、二乙烯基苯、以及乙烯基萘等。

[0122] 作为能够形成脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体,可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等碳原子数为4以上的共轭二烯化合物。

[0123] 亚烷基结构单元可以为直链状也可以为支链状,从充分提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,亚烷基结构单元优选为直链状、即直链亚烷基结构单元。此外,亚烷基结构单元的碳原子数优选为4以上(即,上述通式 $-C_kH_{2k}-$ 的 k 为4以上的整数)。

[0124] 在此,向聚合物A导入亚烷基结构单元的方法没有特别限定,可举出例如以下的方法:

[0125] (1) 由包含脂肪族共轭二烯单体的单体组合物制备聚合物,对该聚合物进行氢化,由此将脂肪族共轭二烯单体单元转化为亚烷基结构单元的方法;

[0126] (2) 由包含1-烯炔单体的单体组合物制备聚合物的方法。

[0127] 在这些中,(1)的方法容易制造聚合物A,因此优选。

[0128] 作为能够在(1)的方法中使用的脂肪族共轭二烯单体,能够使用作为“能够形成脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体”而如上所记载的脂肪族共轭二烯单体。这

些之中,优选1,3-丁二烯。即,亚烷基结构单元优选为将脂肪族共轭二烯单体单元氢化而得到的结构单元(脂肪族共轭二烯氢化物单元),更优选为将1,3-丁二烯单体单元氢化而得到的结构单元(1,3-丁二烯氢化物单元)。

[0129] 此外,作为1-烯炔单体,可举出例如乙烯、丙烯、1-丁烯等。

[0130] 而且,以构成聚合物A的全部结构单元(全部重复单元)为100质量%,聚合物A中的其它结构单元的含有比例优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,优选为80.0质量%以下,更优选为75.0质量%以下,进一步优选为70.0质量%以下。如果其它结构单元占聚合物A的全部结构单元的比例在上述范围内,则能够进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性。

[0131] 在本发明的浆料组合物的一个方式中,从充分提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,聚合物A优选包含含腈基单体单元,更优选包含丙烯腈单元。

[0132] 而且,在聚合物A包含含腈基单体单元的情况下,从进一步提高全固态二次电池的倍率特性和循环特性的观点出发,以构成聚合物A的全部结构单元(全部重复单元)为100质量%,聚合物A中的含腈基单体单元的含有比例优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,特别优选为3.0质量%以上,优选为50.0质量%以下,更优选为40.0质量%以下,进一步优选为30.0质量%以下,特别优选为20.0质量%以下。

[0133] <<由聚合物A形成的膜的断裂强度恢复率>>

[0134] 在此,就聚合物A而言,将成型该聚合物A而得到的膜(聚合物膜)的断裂强度设为W1、将切断聚合物膜而得到的两个切断面再结合而得到的膜(再结合膜)的断裂强度设为W2时,以 $W2/W1 \times 100(\%)$ 求得的断裂强度恢复率优选为60%以上且100%以下,更优选为70%以上且100%以下,进一步优选为80%以上且100%以下。如果由聚合物A形成的膜的断裂强度恢复率在上述范围内,则推测是因为聚合物A所包含的含多硫键单体单元良好地表现自我修复功能,所以能够进一步提高全固态二次电池的循环特性。而且,由聚合物A形成的膜的“断裂强度恢复率”能够通过变更聚合物A所包含的含多硫键单体单元的种类或提高含有比例来提高。

[0135] 另外,由聚合物A形成的膜的“断裂强度恢复率”具体能够使用实施例中记载的方法测定。

[0136] <<重均分子量>>

[0137] 聚合物A的重均分子量优选为10000以上,更优选为25000以上,进一步优选为50000以上,更进一步优选为100000以上,特别优选为150000以上,优选为1000000以下,更优选为5000000以下,进一步优选为2500000以下,特别优选为2000000以下。如果聚合物A的重均分子量为10000以上,则能够提高含固态电解质层的黏接性,并且进一步提高全固态二次电池的循环特性。另一方面,如果聚合物A的重均分子量为10000000以下,则能够抑制浆料组合物过度增稠而充分确保良好的涂覆性。

[0138] 另外,聚合物A的“重均分子量”能够使用实施例中记载的方法测定。

[0139] <<制备方法>>

[0140] 聚合物A的制备方法没有特别限定,例如能够通过使包含上述单体的单体组合物聚合,任意地进行加氢(氢化)来制备聚合物。

[0141] 在此,单体组合物中的各单体的含有比例能够根据聚合物A中的各单体单元(各结

构单元)的含有比例来确定。

[0142] 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、乳液聚合法等任一方法,从使得到的聚合物A的重均分子量在上述优选的范围内的观点出发,优选溶液聚合、乳液聚合。另外,在各聚合法中,能够根据需要使用已知的乳化剂、聚合引发剂。

[0143] 氢化方法没有特别限制,能够使用油层氢化法或水层氢化法等已知的氢化方法进行。此外,作为氢化所使用的催化剂,只要是公知的选择性氢化催化剂,则能够没有限定地使用,能够使用钨系催化剂、铑系催化剂。这些可以并用两种以上。

[0144] <<含量>>

[0145] 在本发明的浆料组合物中,上述聚合物A的含量相对于100质量份的后述的无机固态电解质,优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,优选为15.0质量份以下,更优选为14.0质量份以下,进一步优选为13.0质量份以下。如果聚合物A的含量相对于100质量份的无机固态电解质为0.1质量份以上,则能够进一步提高全固态二次电池的循环特性。另一方面,如果聚合物A的含量相对于100质量份的无机固态电解质为15.0质量份以下,则含固态电解质层不会变得过硬,可确保制作全固态二次电池时的含固态电解质层的压制性。除此以外,能够进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0146] <无机固态电解质>

[0147] 本发明的浆料组合物所包含的无机固态电解质是在全固态二次电池的电极和固态电解质层中传导离子的物质。在此,作为无机固态电解质,没有特别限定,能够使用结晶性的无机离子导体、非晶性的无机离子导体或它们的混合物。而且,例如在全固态二次电池为全固态锂离子二次电池的情况下,作为无机固态电解质,通常能够使用结晶性的无机锂离子导体、非晶性的无机锂离子导体或它们的混合物。

[0148] 其中,从形成离子传导性优异的含固态电解质层、进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性的观点出发,无机固态电解质优选包含硫化物系无机固态电解质和氧化物系无机固态电解质中的至少一种。

[0149] 另外,以下作为一个例子,对全固态二次电池用浆料组合物为全固态锂离子二次电池用浆料组合物的情况进行说明,但是本发明并不限于下述的一个例子。

[0150] 作为结晶性的无机锂离子导体,可举出 Li_3N 、LISICON($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)、钙钛矿型(例如 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)、石榴石型(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、LIPON($\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$)、Thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)、硫银锗矿(argyrodite)型(例如 $\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.8}$)等。

[0151] 上述结晶性的无机锂离子导体能够单独使用或混合使用两种以上。

[0152] 此外,作为非晶性的无机锂离子导体,可举出例如含有硫原子且具有离子传导性的物质,更具体而言,可举出:玻璃 Li-Si-S-O 、 Li-P-S 、以及使用含有 Li_2S 和周期表第13族~第15族的元素的硫化物的原料组合物形成的非晶性的无机锂离子导体等。

[0153] 在此,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。进而,作为使用原料组合物合成非晶性的无机锂离子导体的方法,能够举出例如机械研磨法、熔融骤冷法等非晶质化法。而且,作为使用含有 Li_2S 和周期表第13族~第15族的元素的硫化物的原料组合物形成的非晶性的无机锂离子导体,优选 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-}$

SiS₂、Li₂S-GeS₂或Li₂S-Al₂S₃,更优选Li₂S-P₂S₅。

[0154] 上述非晶性的无机锂离子导体能够单独使用或混合使用两种以上。

[0155] 上述之中,作为全固态锂离子二次电池用的无机固态电解质,从形成离子传导性更优异的含固态电解质层的观点出发,优选包含Li和P的非晶性的硫化物,优选Li₇La₃Zr₂O₁₂。包含Li和P的非晶性的硫化物以及Li₇La₃Zr₂O₁₂由于锂离子传导性高,所以通过将其用作无机固态电解质,能够进一步提高全固态二次电池的输出特性。

[0156] 另外,从进一步提高全固态二次电池的输出特性的观点出发,包含Li和P的非晶性的硫化物更优选包含Li₂S和P₂S₅的硫化物玻璃,特别优选由Li₂S:P₂S₅的摩尔比为65:35~85:15的Li₂S和P₂S₅的混合原料制造的硫化物玻璃。此外,包含Li和P的非晶性的硫化物优选为通过机械化学方法使Li₂S:P₂S₅的摩尔比为65:35~85:15的Li₂S和P₂S₅的混合原料反应而得到的硫化物玻璃陶瓷。另外,从将锂离子传导率维持在高的状态的观点出发,混合原料优选Li₂S:P₂S₅的摩尔比为68:32~80:20。

[0157] 此外,在不降低离子传导性的程度,无机固态电解质除包含上述Li₂S、P₂S₅以外还可以包含选自Al₂S₃、B₂S₃和SiS₂中的至少一种硫化物作为起始原料。当加入这样的硫化物时,能够使无机固态电解质中的玻璃成分稳定化。

[0158] 同样地,无机固态电解质除包含Li₂S和P₂S₅以外,还可以包含选自Li₃PO₄、Li₄SiO₄、Li₄GeO₄、Li₃BO₃和Li₃AlO₃中的至少一种原含氧酸锂(lithium ortho-oxo acid)。当包含该原含氧酸锂时,能够使无机固态电解质中的玻璃成分稳定化。

[0159] 另外,上述无机固态电解质能够单独使用或混合使用两种以上。此外,上述无机固态电解质的粒径没有特别限定,能够与以往所使用的无机固态电解质相同。

[0160] <溶剂>

[0161] 作为本发明的浆料组合物所包含的溶剂,可举出例如:己烷、庚烷、辛烷等链状脂肪族烃类;环戊烷、环己烷等环状脂肪族烃类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;甲乙酮、环己酮、二异丁酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、丁酸己酯、γ-丁内脂、ε-己内酯等酯类;乙腈、丙腈等腈类;四氢呋喃、乙二醇二乙醚、正丁基醚、苯甲醚等醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等醇类;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类等有机溶剂。另外,溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0162] 此外,在本发明中,具有醚基和羟基两者的有机溶剂不是醚类而是属于醇类。

[0163] 这些之中,从进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性的观点出发,优选芳香族烃类、酮类、酯类、醚类。

[0164] 此外,溶剂的碳原子数优选为6以上,更优选为7以上。如果使用包含碳原子数为6以上的溶剂的浆料组合物,则能够降低全固态二次电池的电子电阻,进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。此外,能够防止由金属成分的析出引起的电极间的短路。

[0165] 在此,从进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性的观点出发,作为碳原子数为6以上的溶剂,特别优选二甲苯(碳原子数:8)、丁酸丁酯(碳原子数:8)、异丁酸异丁酯(碳原子数:8)、苯甲醚(碳原子数:7)、二异丁基酮(碳原子数:9)。

[0166] <电极活性物质>

[0167] 本发明的浆料组合物(电极复合材料层用浆料组合物)包含的电极活性物质为在全固态二次电池的电极中进行电子传递的物质。而且,例如在全固态二次电池为全固态锂

离子二次电池的情况下,作为电极活性物质,通常使用能够吸收和释放锂的物质。

[0168] 另外,以下作为一个例子,对全固态二次电池用浆料组合物为全固态锂离子二次电池用浆料组合物的情况进行说明,但是本发明并不限于下述的一个例子。

[0169] 而且,作为全固态锂离子二次电池用的正极活性物质,没有特别限定,可举出由无机化合物形成的正极活性物质和由有机化合物形成的正极活性物质。另外,正极活性物质也可以为无机化合物和有机化合物的混合物。

[0170] 作为由无机化合物形成的正极活性物质,可举出例如过渡金属氧化物、锂与过渡金属的复合氧化物(含锂复合金属氧化物)、过渡金属硫化物等。作为上述过渡金属,可以使用Fe、Co、Ni、Mn等。作为正极活性物质中使用的无机化合物的具体例子,可举出:LiCoO₂(钴酸锂)、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiFeVO₄等含锂复合金属氧化物;TiS₂、TiS₃、非晶MoS₂等过渡金属硫化物;Cu₂V₂O₃、非晶V₂O-P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃等过渡金属氧化物等。这些化合物也可以是部分进行了元素置换的化合物。

[0171] 上述由无机化合物形成的正极活性物质能够单独使用或混合使用两种以上。

[0172] 作为由有机化合物形成的正极活性物质,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-氟代吡啶盐(N-fluoropyridinium salt)等。

[0173] 上述由有机化合物形成的正极活性物质能够单独使用或混合使用两种以上。

[0174] 此外,作为全固态锂离子二次电池用的负极活性物质,可举出石墨、焦炭等碳的同素异形体。另外,由碳的同素异形体形成的负极活性物质也能够与金属、金属盐、氧化物等的混合体、被覆体的形式来利用。此外,作为负极活性物质,也能够使用:硅、锡、锌、锰、铁、镍等的氧化物或硫酸盐;金属锂;Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等锂合金;锂过渡金属氮化物;聚硅氧烷等。

[0175] 上述负极活性物质能够单独使用或混合使用两种以上。

[0176] 另外,上述电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)的粒径没有特别限定,能够与以往使用的电极活性物质相同。此外,浆料组合物中的上述电极活性物质的配合量没有特别限定,能够与以往使用的电极活性物质相同。

[0177] <导电材料>

[0178] 本发明的浆料组合物(电极复合材料层用浆料组合物)包含的导电材料用于在使用浆料组合物形成的作为含固态电解质层的电极复合材料层中确保电极活性物质颗粒彼此的电接触。另外,导电材料的形状没有特别限定,能够为大致球状、纤维状、板状等任意的形状。

[0179] 而且,作为导电材料,能够使用碳黑(例如乙炔黑、科琴黑(注册商标)、炉法碳黑等)、单壁或多壁的碳纳米管(多壁碳纳米管中包含叠杯型)、碳纳米角、气相生长碳纤维、在将聚合物纤维烧成后进行粉碎而得到的研磨碳纤维、单层或多层的石墨烯、将由聚合物纤维构成的无纺布烧成而得到的碳无纺布片等导电性碳材料、以及各种金属的纤维或箔等。

[0180] 上述导电材料能够单独使用或混合使用两种以上。而且,在这些中,从进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性的观点出发,优选乙炔黑。

[0181] 另外,上述导电材料的尺寸(粒径、纤维径、纤维长等)没有特别限定,能够与以往使用的导电材料相同。

[0182] 此外,浆料组合物中的导电材料的含量相对于100质量份的电极活性物质优选为

0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下。如果导电材料的量在上述范围内,则能够充分确保电极活性物质彼此的电接触,进一步提高全固态二次电池的输出特性和循环特性。

[0183] <其它成分>

[0184] 作为浆料组合物能够任意含有的其它成分,没有特别限定,可举出除上述聚合物A以外的黏结材料、分散剂、流平剂、消泡剂以及补强材料等。这些其它成分只要不影响电池反应,则没有特别限制。此外,其它成分可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0185] <浆料组合物的制备>

[0186] 而且,上述浆料组合物没有特别限定,能够通过使用例如任意的混合方法将上述成分混合来得到。另外,在制备包含电极活性物质和导电材料的电极复合材料层用浆料组合物的情况下,也可以将导电材料与上述聚合物A预混合而制备导电材料分散液后,将得到的导电材料分散液与电极活性物质混合。

[0187] (含固态电解质层)

[0188] 本发明的含固态电解质层为含有固态电解质的层,作为含固态电解质层,可举出例如经由电化学反应进行电子传递的电极复合材料层(正极复合材料层、负极复合材料层)、设置在彼此相对的正极复合材料层与负极复合材料层之间的固态电解质层等。

[0189] 而且,本发明的含固态电解质层为使用上述本发明的浆料组合物形成的层,能够通过例如将上述浆料组合物涂敷在适当的基材的表面而形成涂膜后干燥形成的涂膜来形成。即,本发明的含固态电解质层由上述浆料组合物的干燥物形成,通常包含固态电解质和聚合物A,能够任意地含有电极活性物质、导电材料和其它成分。另外,含固态电解质层所包含的各成分为上述浆料组合物中所包含的各成分,这些成分的含有比率除溶剂以外通常与上述浆料组合物中的含有比率相等。

[0190] 而且,本发明的含固态电解质层由本发明的浆料组合物形成,因此如果使用该含固态电解质层,则能够制作输出特性和循环特性优异的全固态二次电池。

[0191] <基材>

[0192] 在此,涂敷浆料组合物的基材没有限制,例如可以在离型基材的表面形成浆料组合物的涂膜,将该涂膜干燥而形成含固态电解质层,从含固态电解质层剥离离型基材。像这样,也能够将从离型基材剥离的含固态电解质层作为自支承膜,用于形成全固态二次电池的电池构件(例如电极、固态电解质层等)。

[0193] 另一方面,从省去剥离含固态电解质层的工序而提高电池构件的制造效率的观点出发,也可以使用集流体或电极作为基材。例如,在制备电极复合材料层时,优选在作为基材的集流体上涂敷浆料组合物。

[0194] <<离型基材>>

[0195] 作为离型基材,没有特别限定,能够使用酰亚胺膜等已知的离型基材。

[0196] <<集流体>>

[0197] 作为集流体,可使用具有导电性并且具有电化学耐久性的材料。具体而言,作为集流体,能够使用由例如铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钼、金、铂等形成的集流体。其中,作为在负极中使用的集流体,特别优选铜箔。此外,作为在正极中使用的集流体,特别优选铝箔。另

外,上述的材料可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0198] <<电极>>

[0199] 作为电极(正极和负极),没有特别限定,可举出在上述集流体上形成有包含电极活性物质、固态电解质以及黏结材料的电极复合材料层的电极。

[0200] 作为电极中的电极复合材料层所包含的电极活性物质、固态电解质以及黏结材料,没有特别限定,能够使用已知的电极活性物质、固态电解质以及黏结材料。另外,电极中的电极复合材料层也可以属于本发明的含固态电解质层。

[0201] <含固态电解质层的形成方法>

[0202] 作为形成含固态电解质层的方法,具体可举出以下方法。

[0203] 1) 将本发明的浆料组合物涂敷在集流体或电极的表面(在电极的情况下,为电极复合材料层侧的表面,以下相同),接着进行干燥的方法;

[0204] 2) 将集流体或电极浸渍在本发明的浆料组合物中后,将其干燥的方法;以及

[0205] 3) 将本发明的浆料组合物涂敷在离型基材上并进行干燥,制造含固态电解质层,将得到的含固态电解质层转印到电极的表面的方法。

[0206] 在这些之中,从易于控制含固态电解质层的层厚的方面出发,特别优选上述1)及3)的方法。

[0207] <<涂敷>>

[0208] 作为将浆料组合物涂敷在基材上的方法,没有特别限制,可举出例如刮刀法、逆转辊法、直接辊法、凹印法、挤压法、刷涂法等方法。

[0209] <<干燥>>

[0210] 作为将基材上的浆料组合物干燥的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。作为干燥法,可举出例如:利用暖风、热风、低湿风的干燥法;真空干燥法;利用红外线、电子射线等进行照射的干燥法。

[0211] 另外,在含固态电解质层为电极复合材料层的情况下,也能够干燥后使用辊压机等进行压制处理。通过进行压制处理,能够使得到的电极复合材料层更进一步高密度化。

[0212] <<转印>>

[0213] 在上述3)的方法中,将含固态电解质层转印到电极等表面的方法没有特别限定,能够使用公知的转印方法。

[0214] (电极)

[0215] 而且,使用本发明的电极复合材料层用浆料组合物在集流体上形成电极复合材料层而成的电极在电极复合材料层中至少包含无机固态电解质、电极活性物质和聚合物A,能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0216] (固态电解质层)

[0217] 此外,使用本发明的固态电解质层用浆料组合物形成的固态电解质层至少包含无机固态电解质和聚合物A,能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0218] (全固态二次电池)

[0219] 本发明的全固态二次电池具有上述本发明的含固态电解质层。在此,本发明的全固态二次电池具有例如正极、固态电解质层以及负极,正极的正极复合材料层、负极的负极复合材料层以及固态电解质层中的至少一者为本发明的含固态电解质层。即,本发明的全

固态二次电池具有以下中的至少一者：具有使用作为本发明的全固态二次电池用浆料组合物的正极复合材料层用浆料组合物形成的正极复合材料层；具有使用作为本发明的全固态二次电池用浆料组合物的负极复合材料层用浆料组合物形成的负极复合材料层的负极；以及使用作为本发明的全固态二次电池用浆料组合物的固态电解质层用浆料组合物形成的固态电解质层。

[0220] 而且，本发明的全固态二次电池因为具有本发明的含固态电解质层，所以输出特性和循环特性优异。

[0221] 另外，从进一步提高输出特性和循环特性的观点出发，本发明的全固态二次电池优选正极的正极复合材料层、负极的负极复合材料层以及固态电解质层全部为本发明的含固态电解质层。

[0222] 在此，作为能够在本发明的全固态二次电池中使用的、具有不属于本发明的含固态电解质层的电极复合材料层的全固态二次电池用电极，只要为具有不属于本发明的含固态电解质层的电极复合材料层的电极则没有特别限定，能够使用任意的全固态二次电池用电极。

[0223] 此外，作为能够在本发明的全固态二次电池中使用的、不属于本发明的含固态电解质层的固态电解质层，没有特别限定，能够使用例如日本特开2012-243476号公报、日本特开2013-143299号公报以及日本特开2016-143614号公报等中记载的固态电解质层等任意的固态电解质层。

[0224] 而且，本发明的全固态二次电池能够通过如下方式得到：将正极和负极以正极的正极复合材料层与负极的负极复合材料层隔着固态电解质层相对的方式进行层叠，任意地加压得到层叠体后，根据电池形状，以原本的状态或者进行卷绕、折叠等装入电池容器，进行封口。另外，也能够根据需要在电池容器内装入多孔金属网、保险丝、PTC元件等防过电流元件、导板等来防止电池内部的压力上升、过充放电。电池的形状可以为硬币形、纽扣形、片形、圆柱形、方形、扁平形等中的任一形状。

[0225] 实施例

[0226] 以下，基于实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不限于这些实施例。另外，在以下的说明中，只要没有特别说明，表示量的“%”和“份”及“ppm”为质量基准。

[0227] 而且，在实施例和比较例中，聚合物的重均分子量、由聚合物形成的膜的断裂强度恢复率以及全固态二次电池的输出特性和循环特性通过以下的方法测定或评价。

[0228] <重均分子量>

[0229] 使用浓度10mM的LiBr-DMF(二甲基甲酰胺)溶液在下述测定条件通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物A的重均分子量。

[0230] • 分离柱:Shodex KD-806M(昭和电工株式会社制)

[0231] • 检测器:差示折射仪检测器RID-10A(株式会社岛津制作所制)

[0232] • 洗脱液的流速:0.3mL/分钟

[0233] • 柱温:40℃

[0234] • 标准聚合物:TSK标准聚苯乙烯(东曹株式会社制)

[0235] <断裂强度恢复率>

[0236] 将包含聚合物和溶剂的聚合物溶液在40℃环境下干燥10小时后，进一步在80℃干

燥3小时,得到厚度1mm的聚合物膜。

[0237] 对于得到的聚合物膜,用基于JIS K6251的方法测定断裂强度。首先,将聚合物膜以哑铃状6号形进行冲裁,得到试验片X。对于该试验片X,使用具有视频式非接触式伸长宽度计的拉伸试验机,在将露点管理为-40℃的干燥室内(环境温度25℃)、以50mm/分钟的拉伸速度进行拉伸试验。另外,初始的标线间距离为20mm。然后,将得到的切断时拉伸强度作为断裂强度W1。

[0238] 与上述步骤同样地,由聚合物溶液另外制作聚合物膜。将该聚合物膜以哑铃状6号形进行冲裁,得到哑铃状膜。使用切割机将该哑铃状膜的平行部分(位于由两根标线划分的哑铃状膜的中央的长方形部分)切断,制成两个切断片。另外,哑铃状膜的切断以所形成的切断面通过哑铃状膜的平行部分的长度方向中心且与该平行部分垂直(换言之,与形成该平行部分的一对平行线垂直)的方式进行。

[0239] 使两个切断片各自的切断面抵接,用一对玻璃板从厚度方向上下夹住抵接状态下的两个切断片并用夹子固定。将为用玻璃板夹住的状态的两个切断片在130℃的烘箱内静置10小时,经过10小时后,放置至常温,得到试验片Y。

[0240] 对于试验片Y,与试验片X同样地进行拉伸试验,将得到的切断时拉伸强度作为断裂强度W2。

[0241] 然后,由断裂强度W1和W2算出断裂强度恢复率($\%$)= $W2/W1 \times 100$ 。

[0242] <输出特性>

[0243] 通过0.1C的恒电流法将3个电池单元的全固态二次电池充电至4.2V,然后以0.1C放电至3.0V,求出0.1C放电容量。接着,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放电容量的平均值设为放电容量a、将3个电池单元的2C放电容量的平均值设为放电容量b,求出放电容量b相对于放电容量a的比(容量比)= $\text{放电容量}b/\text{放电容量}a \times 100(\%)$,按照下述的基准进行评价。容量比的值越大,则表示全固态二次电池的输出特性越优异。

[0244] A:容量比为80%以上

[0245] B:容量比为70%以上且小于80%

[0246] C:容量比为60%以上且小于70%

[0247] D:容量比小于60%

[0248] <循环特性>

[0249] 将全固态二次电池在25℃以0.2C从3V充电至4.2V,接着以0.2C从4.2V放电至3V,将这样的充放电重复进行50次循环。以百分率算出第50次循环的0.2C放电容量相对于第1次循环的0.2C放电容量的比例,将算出的值作为容量保持率,按照以下标准进行评价。容量保持率的值越大,则表示放电容量减少越少,全固态二次电池的循环特性越优异。

[0250] A:容量保持率为90%以上

[0251] B:容量保持率为80%以上且小于90%

[0252] C:容量保持率为70%以上且小于80%

[0253] D:容量保持率小于70%

[0254] (实施例1)

[0255] <含多硫键单体的制备>

[0256] 在1L的玻璃制四口烧瓶中,将100g的2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯(443mmol、株式会社艾迪科制“ADK STAB(注册商标)LA-87”)溶解于364mL的二甲基甲酰胺。在得到的溶液中加入39.7g(484mmol)的乙酸钠,在冰浴中搅拌。将液温冷却至10℃以下,然后以液温不超过10℃的方式历经30分钟滴加23.4g(173mmol)的二氯化二硫。滴加后,在将烧瓶浸入冰浴中的状态下搅拌30分钟进行反应。然后,将反应液投入到用冰浴冷却的500mL的水中,过滤并回收析出的白色固体。接下来,使用甲醇对白色固体进行两次重结晶,减压干燥,由此得到作为含多硫键单体的上述No.1的化合物(双(4-(甲基丙烯酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)二硫化物)。

[0257] <聚合物A和聚合物溶液的制备>

[0258] 在具有搅拌机的带胶塞的1L烧瓶(反应容器)中加入90份的离子交换水、0.5份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠,用氮气置换气相部,在升温至60℃之后,使0.3份的作为聚合引发剂的过硫酸铵(APS)溶解于20.0份的离子交换水中并添加。

[0259] 另一方面,在另一容器(乳液容器)中混合30份的离子交换水、0.5份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠、以及4.0份的作为含多硫键单体的上述No.1的化合物、作为(甲基)丙烯酸酯单体的50.0份的丙烯酸正丁酯和24.0份的丙烯酸乙酯、10.0份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、10.5份的作为含腈基单体的丙烯腈、以及1.5份的作为含羟基单体的甲基丙烯酸2-羟基乙酯,得到单体组合物。将该单体组合物历经3小时连续地添加到上述带有胶塞的1L烧瓶中,进行聚合(乳液聚合)。在单体组合物的添加过程中在60℃进行反应。在添加结束后,进一步在80℃搅拌2小时,得到聚合物A的水分散液。

[0260] 在得到的聚合物A的水分散液中添加适量的作为溶剂的丁酸丁酯,得到混合物。然后,在80℃实施减压蒸馏,从混合物中除去水和过量的丁酸丁酯,得到聚合物溶液(包含聚合物A和丁酸丁酯的溶液、固体成分浓度:10%)。使用该聚合物溶液,测定聚合物A的断裂强度恢复率。此外,测定聚合物A的重均分子量。结果示于表1。

[0261] <正极复合材料层用浆料组合物的制备>

[0262] 将70份的作为正极活性物质的钴酸锂(数均粒径:11.5 μm)、25.5份的作为无机固态电解质的由 Li_2S 和 P_2S_5 形成的硫化物玻璃($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$,数均粒径:0.9 μm)、2.5份的作为导电材料的乙炔黑与1.15份(聚合物A的固体成分相当量,相对于100份的无机固态电解质为4.5份)的如上述那样得到的聚合物溶液混合,进一步加入作为溶剂的丁酸丁酯,调节至固体成分浓度为80%,然后用行星式搅拌机混合60分钟。然后,进一步加入丁酸丁酯,调节至固体成分浓度为65%之后混合10分钟,制备正极复合材料层用浆料组合物。

[0263] <负极复合材料层用浆料组合物的制备>

[0264] 将60份的作为负极活性物质的石墨(数均粒径:20 μm)、36.5份的作为无机固态电解质的由 Li_2S 和 P_2S_5 形成的硫化物玻璃($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$,数均粒径:0.9 μm)、1.5份的作为导电材料的乙炔黑与2.85份(聚合物A的固体成分相当量,相对于100份的无机固态电解质为7.8份)的如上述那样得到的聚合物溶液混合,进一步加入作为溶剂的丁酸丁酯,调节至固体成分浓度为65%,然后用行星式搅拌机混合60分钟。然后,进一步加入丁酸丁酯将固体成分浓度调节至60%之后,使用行星式搅拌机混合,制备负极复合材料层用浆料组合物。

[0265] <固态电解质层用浆料组合物的制备>

[0266] 在氩气环境下的手套箱(水分浓度:0.6ppm、氧浓度:1.8ppm)中,将100份的作为无机固态电解质的由 Li_2S 和 P_2S_5 形成的硫化物玻璃($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=70\text{mol}\%/30\text{mol}\%$,数均粒径:0.9 μm)与1.5份(聚合物A的固体成分相当量,相对于100份的无机固态电解质为1.5份)的如上述那样得到的聚合物溶液混合,进一步加入作为溶剂的丁酸丁酯,调节至固体成分浓度为65%,然后用行星式搅拌机混合60分钟。然后,进一步加入丁酸丁酯将固体成分浓度调节至55%之后,使用行星式搅拌机混合,制备固态电解质层用浆料组合物。

[0267] <正极的制作>

[0268] 在集流体(铝箔,厚度:20 μm)表面涂敷上述正极复合材料层用浆料组合物,使其干燥(温度120 $^{\circ}\text{C}$,60分钟),形成厚度为75 μm 的正极复合材料层,得到正极。

[0269] <负极的制作>

[0270] 在集流体(铜箔,厚度:15 μm)表面涂敷上述负极复合材料层用浆料组合物,使其干燥(温度120 $^{\circ}\text{C}$,60分钟),形成厚度为90 μm 的负极复合材料层,得到负极。

[0271] <全固态二次电池的制造>

[0272] 接着,在酰亚胺膜(厚度:25 μm)涂敷上述固态电解质层用浆料组合物,使其干燥(温度120 $^{\circ}\text{C}$,60分钟),形成厚度为150 μm 的固态电解质层。将酰亚胺膜上的固态电解质层和正极以固态电解质层与正极复合材料层相接的方式贴合,以施加400MPa的压强(压制压)的方式进行压制处理,将固态电解质层从酰亚胺膜转印到正极复合材料层上,由此得到带固态电解质层的正极。

[0273] 将上述带固态电解质层的正极和负极以带固态电解质层的正极的固态电解质层与负极的负极复合材料层相接的方式贴合,以对带固态电解质层的正极的固态电解质层施加400MPa的压强(压制压)的方式进行压制处理,得到全固态二次电池。压制后的全固态二次电池的固态电解质层的厚度为120 μm 。对该全固态二次电池评价输出特性和循环特性。结果示于表1。

[0274] (实施例2)

[0275] 使用如下制备的聚合物A和聚合物溶液,除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表1。

[0276] <聚合物A和聚合物溶液的制备>

[0277] 在反应器中投入98份的乙酸乙酯、5.0份的作为含多硫键单体的No.1的化合物、作为(甲基)丙烯酸酯单体的20.0份的丙烯酸乙酯和70.0份的AM-90G(新中村化学工业株式会社制,甲氧基聚乙二醇#400丙烯酸酯,相当于 R^{C} 为氢原子、 R^{D} 为甲基、并且 $m=9$ 的式(III)的化合物)、5.0份的作为含腈基单体的丙烯腈、以及2.5份的作为聚合引发剂的偶氮系引发剂V-65(富士胶片和光纯药株式会社制),在55 $^{\circ}\text{C}$ 引发聚合(溶液聚合)。引发聚合起6小时后,将反应温度调节至70 $^{\circ}\text{C}$,向反应器中追加投入0.5份的偶氮系引发剂V-65,再反应3小时,得到聚合物A的乙酸乙酯溶液。

[0278] 在得到的聚合物的乙酸乙酯溶液中添加适量的作为溶剂的丁酸丁酯,得到混合物。然后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 实施减压蒸馏,从混合物中除去乙酸乙酯和过量的丁酸丁酯,得到聚合物溶液(包含聚合物A和丁酸丁酯的溶液、固体成分浓度:10%)。

[0279] (实施例3)

[0280] 使用如下制备的聚合物A和聚合物溶液,除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表1。

[0281] <聚合物A和聚合物溶液的制备>

[0282] 在反应器中加入2份的作为乳化剂的油酸钾、0.1份的作为稳定剂的磷酸钾、150份的水、5.0份的作为含多硫键单体的No.1的化合物、30.0份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、20.0份的作为含腈基单体的丙烯腈、45.0份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、以及0.31份的作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇,然后在0.015份的作为活性剂的硫酸亚铁和0.05份的作为聚合引发剂的萘烷过氧化氢的存在下,在10℃引发聚合(乳液聚合)。在聚合转化率达到85%的时刻,相对于100份的单体添加0.2份的羟胺硫酸盐,使聚合终止。接下来,在减压下在70℃进行水蒸气蒸馏,由此回收未反应单体,然后,添加2份的作为防老剂的烷基化苯酚,得到共聚物胶乳。

[0283] 将400mL得到的共聚物胶乳(全部固体成分:48g)投入带有搅拌机的1升的高压釜,流通氮气10分钟来除去共聚物胶乳中的溶解氧。然后,作为氢化反应催化剂,将50mg的乙酸钯溶解在180mL的相对于Pd添加了4倍摩尔的硝酸的水中并添加。用氢气置换体系内2次后,在用氢气加压到3MPa的状态下将高压釜的内容物加热到50℃,进行氢化反应6小时。

[0284] 将内容物恢复常温,使体系内为氮环境,然后使用蒸发仪进行浓缩直至固体成分浓度为40%,得到聚合物A的水分散液。

[0285] 在得到的聚合物A的水分散液中添加适量的作为溶剂的丁酸丁酯,得到混合物。然后,在80℃实施减压蒸馏,从混合物中除去水和过量的丁酸丁酯,得到聚合物溶液(包含聚合物A和丁酸丁酯的溶液、固体成分浓度:10%)。

[0286] 另外,用1L的甲醇使100g的得到的聚合物溶液凝固后,在温度60℃真空干燥12小时,用¹H-NMR分析得到的干燥聚合物。基于得到的分析值,算出聚合物A所包含的各结构单元的含有比例(质量%)。结果示于表1。

[0287] (实施例4~5)

[0288] 在制备聚合物A和聚合物溶液时,将作为单体的No.1的化合物(No.1)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA)的量分别变更为以下的量,除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、聚合物A、聚合物溶液、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表1。

[0289] <实施例4>

[0290] No.1:9.0份、BA:47.0份、EA:22.0份、

[0291] AN:10.5份、St:10.0份、HEMA:1.5份

[0292] <实施例5>

[0293] No.1:1.0份、BA:53.0份、EA:24.0份、

[0294] AN:10.5份、St:10.0份、HEMA:1.5份

[0295] (实施例6~7、14)

[0296] 在制备聚合物A和聚合物溶液时,将使用的单体的种类和量分别如下变更,除此之

外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、聚合物A、聚合物溶液、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表1和表2。

[0297] <实施例6>

[0298] No.1:5.0份、

[0299] 2EHA(丙烯酸2-乙基己酯):85.0份、

[0300] AN:10.0份

[0301] <实施例7>

[0302] No.1:5.0份、BA:15.0份、AN:17.0份、

[0303] St:60.0份、HEMA:3.0份

[0304] <实施例14>

[0305] No.1:4.0份、BA:50.0份、EA:24.0份、

[0306] St:20.5份、HEMA:1.5份

[0307] (实施例8~11)

[0308] 在制备聚合物A和聚合物溶液、以及正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物和固态电解质层用浆料组合物时,作为溶剂,代替丁酸丁酯,分别使用二甲苯(实施例8)、苯甲醚(实施例9)、二异丁基酮(实施例10)、异丁酸异丁酯(实施例11),除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、聚合物A、聚合物溶液、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表1和表2。

[0309] (实施例12)

[0310] 在制备正极复合材料层用浆料组合物和负极复合材料层用浆料组合物时,将聚合物A的量变更为相对于100份的无机固态电解质为0.9份,在制备固态电解质层用浆料组合物时,将聚合物A的量变更为相对于100份的无机固态电解质为0.5份,除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、聚合物A、聚合物溶液、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表2。

[0311] (实施例13)

[0312] 在制备正极复合材料层用浆料组合物和负极复合材料层用浆料组合物时,将聚合物A的量变更为相对于100份的无机固态电解质为13.5份,在制备固态电解质层用浆料组合物时,将聚合物A的量变更为相对于100份的无机固态电解质为14.5份,除此之外,与实施例1同样地准备含多硫键单体、聚合物A、聚合物溶液、正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表2。

[0313] (比较例1~4)

[0314] 将使用的单体的种类和量分别如下变更,除此之外,进行与实施例1的聚合物A同样的操作制备聚合物,制备该聚合物的溶液(聚合物溶液)。

[0315] 然后,使用如上所述得到的聚合物和聚合物溶液代替聚合物A及其聚合物溶液,除此之外,与实施例1同样地准备正极复合材料层用浆料组合物、负极复合材料层用浆料组合物

物、固态电解质层用浆料组合物、正极、负极以及全固态二次电池,进行各种评价。结果示于表2。

- [0316] <比较例1>
- [0317] BA:50.0份、EA:28.0份、AN:10.5份、
- [0318] St:10.0份、HEMA:1.5份
- [0319] <比较例2>
- [0320] No.1:3.5份、BA:51.5份、EA:45.0份
- [0321] <比较例3>
- [0322] No.1:5.0份、BA:5.0份、AN:20.0份、
- [0323] St:67.0份、HEMA:3.0份
- [0324] <比较例4>
- [0325] No.1:10.0份、BA:45.0份、EA:23.0份、
- [0326] AN:10.5份、St:10.0份、HEMA:1.5份
- [0327] 另外,以下所示的表1~2中,
- [0328] “No.1”表示来自No.1的化合物的结构单元(双(4-(甲基丙烯酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)二硫化物单元),
- [0329] “BA”表示丙烯酸正丁酯单元,
- [0330] “EA”表示丙烯酸乙酯单元,
- [0331] “AM-90G”表示甲氧基聚乙二醇#400丙烯酸酯单元,
- [0332] “2EHA”表示丙烯酸-2-乙基己酯单元,
- [0333] “AN”表示丙烯腈单元,
- [0334] “HEMA”表示甲基丙烯酸羟基乙酯单元,
- [0335] “H-BD”表示1,3-丁二烯氢化物单元,
- [0336] “BD”表示1,3-丁二烯单元,
- [0337] “Mw”表示重均分子量,
- [0338] “DIBK”表示二异丁基酮,
- [0339] “硫化物”表示硫化物系无机固态电解质,
- [0340] “聚合物A等的含量”表示聚合物A等相对于100质量份的无机固态电解质的含量,
- [0341] “正”表示正极复合材料层用浆料组合物,
- [0342] “固态”表示固态电解质层用浆料组合物,
- [0343] “负”表示负极复合材料层用浆料组合物。
- [0344] [表1]

[0345]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	
浆料组合物	聚合物 A 等	组成 [质量%]	含多硫键单体单元	No. 1	4.0	5.0	5.0	9.0	1.0	5.0	4.0
			(甲基)丙烯酸酯单体单元	BA	50.0	0.0	30.0	47.0	53.0	0.0	15.0
	其它结构单元	EA	24.0	20.0	0.0	22.0	24.0	0.0	0.0	0.0	24.0
		AM-90G	0.0	70.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		2EHA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	85.0	0.0	0.0	0.0
		AN	10.5	5.0	20.0	10.5	10.5	10.0	17.0	10.5	10.5
	Mw [-]	St	10.0	0.0	0.0	10.0	10.0	0.0	60.0	10.0	10.0
		HEMA	1.5	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0	3.0	1.5	1.5
		H-BD	0.0	0.0	43.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		BD	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
溶剂	断裂强度恢复率 [%]	1,200,000	200,000	400,000	1,200,000	1,000,000	1,000,000	900,000	800,000	1,100,000	
		80	85	85	90	65	85	90	80	80	
无机固态电解质	聚合物 A 等的含量 [质量份]	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	二甲苯	
		硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	
		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
输出特性	循环特性	正	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		负	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	
		A	A	A	B	A	A	B	A	A	
		A	A	A	B	B	B	B	A	A	

[0346] [表2]

[0347]

		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
浆料组合物	含多硫键单体单元	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.0	3.5	5.0	10.0	
	(甲基)丙烯酸酯单体单元	BA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	51.5	5.0	45.0
		EA	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	28.0	45.0	0.0	23.0
	组成 [质量%]	AM-90G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
其它结构单元	2EHA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	AN	10.5	10.5	10.5	10.5	0.0	10.5	0.0	20.0	10.5	
	St	10.0	10.0	10.0	10.0	20.5	10.0	0.0	67.0	10.0	
	HEMA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0	3.0	1.5	
Mw [-]	H-BD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	BD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
断裂强度恢复率 [%]		1,400,000	1,300,000	1,200,000	1,200,000	1,200,000	1,000,000	1,100,000	1,100,000	1,100,000	
		80	80	80	80	80	0	80	85	95	
溶剂		DIBK	异丁酸异丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	丁酸丁酯	
无机固态电解质		硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	
聚合物A等的含量 [质量份]		正	4.5	0.9	13.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
		固态	1.5	0.5	14.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		负	7.8	7.8	0.9	13.5	7.8	7.8	7.8	7.8	
输出特性		A	A	A	B	A	C	C	D	D	
循环特性		A	A	B	B	A	D	D	C	C	

[0348] 由表1~2可知,根据实施例1~14的浆料组合物,能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性。

[0349] 另一方面,由表2可知,在使用了包含含多硫键单体单元的含有比例和(甲基)丙烯酸酯单体单元的含有比例中的任一者处于规定的范围外的聚合物的浆料组合物的比较例1~4中,全固态二次电池的输出特性和循环特性降低。

[0350] 产业上的可利用性

[0351] 根据本发明,能够提供一种全固态二次电池用浆料组合物,其能够形成能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层。

[0352] 此外,根据本发明,能够提供能够使全固态二次电池发挥优异的输出特性和循环特性的含固态电解质层、并且输出特性和循环特性优异的全固态二次电池。