

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



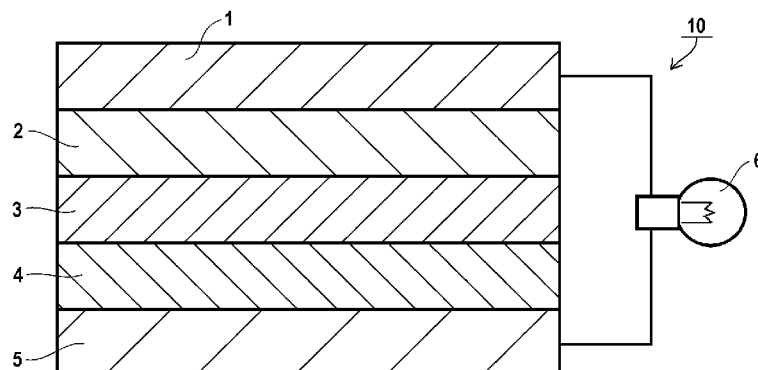
(10) 国際公開番号

WO 2015/129704 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055272
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 24 日(24.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-033902 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三村 智則(MIMURA, Tomonori); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 牧野 雅臣(MAKINO, Masaomi); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 目黒 克彦(MEGURO, Katsuhiko); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, CELL ELECTRODE SHEET AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL THAT USE SAID COMPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING CELL ELECTRODE SHEET AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 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



(57) Abstract: A solid electrolyte composition containing an inorganic solid electrolyte, a binder comprising core/shell-type particles having a core part and a shell part, and a dispersion medium, wherein the difference between the glass transition temperature of a polymer compound constituting the core part and the glass transition temperature of a polymer compound constituting the shell part is at least 50°C.

(57) 要約: 無機固体電解質と、コア部とシェル部とを有するコアシェル型粒子で構成されたバインダーと、分散媒体とを含む固体電解質組成物であって、上記コア部を構成する高分子化合物のガラス転移温度とシェル部を構成する高分子化合物のガラス転移温度の差が50℃以上である固体電解質組成物。

WO 2015/129704 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、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に関する。

背景技術

[0002] 現在、汎用されているリチウムイオン電池には、電解液が用いられているものが多い。こ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する試みが進められている。なかでも、無機の固体電解質を利用する技術の利点としてまず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。様々な対策が採られているものの、過充電時などに備えたさらなる対応が望まれる。その解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる無機化合物からな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不利な点もある。例えば、固体粒子間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、特定の高分子化合物をバインダーとして用いた例がある。具体的に特許文献1は、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤を利用する。特許文献2は水素化ブタジエン共重合体の利用を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-008611号公報

特許文献2：特開平11-086899号公報

非特許文献

[0005] 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）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1および2の工夫により、全固体二次電池における界面抵抗の増大はそれなりに改善されるかもしれない。しかしながら、上記文献に開示された高分子化合物からなるバインダーでは昨今の高い要求レベルを満足することができず、さらなる改善を図りたい。

そこで本発明は、全固体二次電池において、加圧によらずに、固体粒子間、固体粒子と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えることができ、かつ良好なイオン伝導度と結着性とを実現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。

課題を解決するための手段

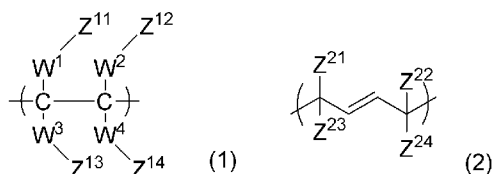
[0007] 上記の課題は、以下の手段により解決された。

〔1〕無機固体電解質と、コア部とシェル部とを有するコアシェル型粒子で構成されたバインダーと、分散媒体とを含む固体電解質組成物であって、上記コア部を構成する高分子化合物のガラス転移温度とシェル部を構成する高

分子化合物のガラス転移温度の差が50℃以上である固体電解質組成物。

〔2〕上記バインダーをなす高分子化合物が下記式（1）または（2）で表される構造単位を含む〔1〕に記載の固体電解質組成物。

〔化1〕



式中、 $W^1 \sim W^4$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ の少なくともいずれか1つ、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ の少なくともいずれか1つは置換基である。 $W^1 \sim W^4$ 、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ 同士が結合し環状構造を形成してもよい。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ が式（1）または（2）で表される他のポリマー鎖に連結していてもよい。

〔3〕上記バインダーをなすコアシェル型粒子の平均粒径が10nm以上1,000nm以下である〔1〕または〔2〕に記載の固体電解質組成物。

〔4〕上記バインダーをなす高分子化合物が重量平均分子量1,000以上のマクロモノマー（X）に由来する構造単位を含む〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

〔5〕上記バインダーをなす高分子化合物が下記官能基群（b）のうち少なくとも1つを有している〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

官能基群（b）

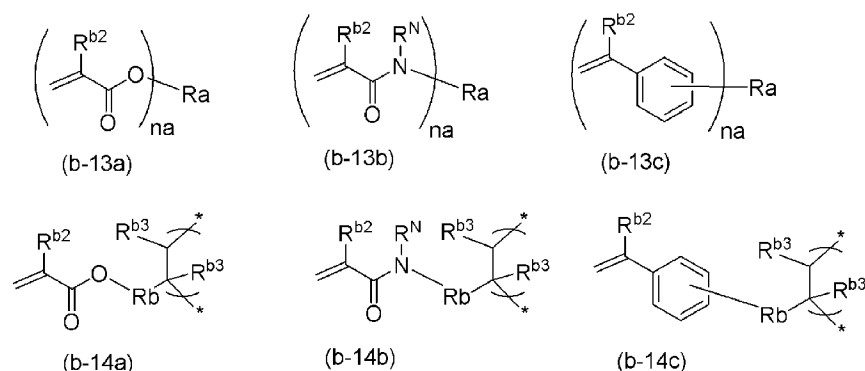
カルボニル基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、スルフィド基、イミノ基

〔6〕上記バインダーをなす高分子化合物が、（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）アクリロニトリルモノマーから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含む〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

〔７〕上記マクロモノマー（Ｘ）が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とを含む〔４〕～〔６〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔８〕上記マクロモノマー（Ｘ）が、下記式（ｂ－１３ａ）～（ｂ－１３ｃ）のいずれかで表されるモノマーまたは（ｂ－１４ａ）～（ｂ－１４ｃ）のいずれかで表される繰り返し単位を有するモノマーである〔４〕～〔７〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

[化2]



式中 R^{b2} および R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。R^a および R^b はそれぞれ独立に連結基を表す。ただし、n^a が 1 のとき R^a は一価の置換基である。n^a は 1～6 の整数を表す。R^N 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 のアリール基である。

〔９〕上記バインダーのコア部のガラス転移温度がシェル部のガラス転移温度より高い、あるいは上記バインダーのシェル部のガラス転移温度がコア部のガラス転移温度より高い〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１０〕上記バインダーのコア部のガラス転移温度が 80℃ 以上、シェル部のガラス転移温度が 30℃ 以下である、あるいは、上記バインダーのシェル部のガラス転移温度が 80℃ 以上、コア部のガラス転移温度が 30℃ 以下で

ある、〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１１〕上記バインダーをなすコアシェル型粒子の平均粒径が２００ｎｍ以下である〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１２〕上記バインダーをなす高分子化合物が下記官能基群（ｃ）のうち少なくとも１つを有している〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

官能基群（ｃ）

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基

〔１３〕さらに周期律表第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む〔１〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１４〕上記バインダー粒子を上記無機固体電解質１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下で含有させた〔１〕～〔１３〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１５〕上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる〔１〕～〔１４〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１６〕上記バインダーコア部の質量とシェル部の質量との比率が、コア部１００質量部に対してシェル部が５質量部以上２００質量部以下である〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

〔１７〕〔１〕～〔１６〕のいずれか１項に記載の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。

〔１８〕正極活物質層と負極活物質層と無機固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくともいずれかを〔１〕～〔１６〕のいずれか１項に記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

〔１９〕〔１〕～〔１６〕のいずれか１項に記載の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。

〔20〕〔19〕に記載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。

- [0008] 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

- [0009] 本発明の固体電解質組成物は、全固体二次電池の無機固体電解質層や活物質層の材料として用いたときに、加圧によらずに、固体粒子間、固体粒子と集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えることができ、さらに良好なイオン伝導度と結着性とを実現できるという優れた効果を奏する。

本発明の電池用電極シートおよび全固体二次電池は上記の固体電解質組成物を具備し、上記の良好な性能を発揮する。また、本発明の製造方法によれば、上記の電池用電極シートおよび全固体二次電池を好適に製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

- [0010] [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]コアシェル粒子の断面を模式化して示す断面図である。
- [図3]実施例で利用した試験装置を模式的に示す断面図である。
- [図4]実施例で調製したバインダーをなすポリマーのDSC測定の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質と、コアシェル粒子からな

るバインダーとを含む。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。

[0012] 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池（リチウムイオン二次電池）を模式化して示す断面図である。本実施形態の全固体二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、無機固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、その順で有する。各層はそれぞれ接触しており、積層した構造をとっている。このような構造を採用することで、充電時には、負極側に電子（ e^- ）が供給され、そこにリチウムイオン（ Li^+ ）が蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン（ Li^+ ）が正極側に戻され、作動部位6に電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。本発明の固体電解質組成物は、上記負極活物質層、正極活物質層、無機固体電解質層の構成材料として用いることが好ましく、中でも、無機固体電解質層および正極活物質層、負極活物質層のすべての構成材料として、用いることが好ましい。

[0013] 正極活物質層4、無機固体電解質層3、負極活物質層2の厚さは特に限定されないが、正極活物質層および負極活物質層は目的とする電池容量に応じて、任意に定めることができる。一方、無機固体電解質層は正負極の短絡を防止しつつ、できる限り薄いことが望ましい。具体的には、 $1 \sim 1000 \mu m$ であることが好ましく、 $3 \sim 400 \mu m$ であることがより好ましい。

なお、上記負極集電体1、負極活物質層2、無機固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5の各層の間あるいはその外側には、多能機能性の層を適宜介在ないし配設してもよい。また、各層は単層で構成されていても、複層で構成されていてもよい。

[0014] <固体電解質組成物>

（無機固体電解質）

無機固体電解質とは、無機の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。

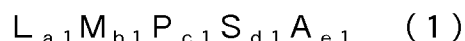
ある。この観点から、後記電解質塩（支持電解質）との区別を考慮し、イオン伝導性の無機固体電解質と呼ぶことがある。

有機物すなわち炭素原子を含まないことから、有機固体電解質（PEOなどに代表される高分子電解質、LiTFSIなどに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、カチオンおよびアニオンに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、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族に属する金属のイオンの伝導性を有するものであれば特に限定されず電子伝導性を有さないものが一般的である。

[0015] 本発明においては、固体電解質組成物に無機固体電解質を含有させる。なかでも、イオン伝導性の無機固体電解質であることが好ましい。このときのイオンは、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオンが好ましい。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と（ii）酸化物系無機固体電解質が代表例として挙げられる。

[0016] （i）硫化物系無機固体電解質

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



（式中、LはLi、NaおよびKから選択される元素を示し、Liが好ましい。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。なかでも、B、Sn、Si、Al、Geが好ましく、

S n、A l、G eがより好ましい。Aは、I、B r、C l、Fを示し、I、B rが好ましく、Iが特に好ましい。a 1～e 1は各元素の組成比を示し、a 1 : b 1 : c 1 : d 1 : e 1は1～12 : 0～1 : 1 : 2～12 : 0～5を満たす。a 1はさらに、1～9が好ましく、1.5～4がより好ましい。b 1は0～0.5が好ましい。d 1はさらに、3～7が好ましく、3.25～4.5がより好ましい。e 1はさらに、0～3が好ましく、0～1がより好ましい。)

[0017] 式(1)において、L、M、P、S及びAの組成比は、好ましくはb 1、e 1が0であり、より好ましくはb 1 = 0、e 1 = 0で且つa 1、c 1及びd 1の比(a 1 : c 1 : d 1)がa 1 : c 1 : d 1 = 1～9 : 1 : 3～7であり、さらに好ましくはb 1 = 0、e 1 = 0で且つa 1 : c 1 : d 1 = 1.5～4 : 1 : 3.25～4.5である。各元素の組成比は、下記するように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

[0018] 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。

[0019] L i - P - S系ガラスおよびL i - P - S系ガラスセラミックスにおける、L i₂SとP₂S₅との比率は、L i₂S : P₂S₅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。L i₂SとP₂S₅との比率をこの範囲にすることにより、リチウムイオン伝導度を高いものとすることができる。具体的には、リチウムイオン伝導度を好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とすることができる。上限は特にないが、 1×10^{-1} 以下であることが实际的である。

[0020] 具体的な化合物例としては、例えばL i₂S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。具体的には、L i₂S - P₂S₅、L i₂S - L i I - P₂S₅、L i₂S - L i I - L i₂O - P₂S₅、L i₂S - L i B r - P₂S₅、L i₂S - L i₂O - P

Li_2S_5 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 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。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。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からである。

[0021] 硫化物固体電解質は、下記式(2)で表されるものがより好ましい。



式中、 $l \sim n$ は各元素の組成比を示し、 $l : m : n$ は $2 \sim 4 : 1 : 3 \sim 10$ を満たす。

[0022] (ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系固体電解質は、酸素(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。

[0023] 具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [$x_a = 0.3 \sim$

$0.7, y_a = 0.3 \sim 0.7]$ (LLT)、 $Li_{x_b}La_{y_b}Zr_{z_b}M^{b_b}_{m_b}O_{n_b}$ (M^{b_b} はAl, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。) $Li_{x_c}B_{y_c}M^{c_c}_{z_c}O_{n_c}$ (M^{c_c} はC, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_c は $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。)、 $Li_{x_d}(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $Li_{(3-2x_e)}M^{e_e}_{x_e}D^{e_e}O$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子または2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$)、 $Li_{x_g}S_{y_g}O_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$)、 $Li_3BO_3-Li_2SO_4$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w は $w < 1$)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1+x_h+y_h}(Al, Ga)_{x_h}(Ti, Ge)_{2-x_h}Si_{y_h}P_{3-y_h}O_{12}$ (ただし、 $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 等が挙げられる。またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD¹ (¹D¹は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種)等が挙げられる。また、LiA¹ON (A¹は、Si、B、Ge、Al、C、G

a等から選ばれた少なくとも1種)等も好ましく用いることができる。

その中でも、 $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [$x_a=0.3\sim0.7$ 、 $y_a=0.3\sim0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{x_b}\text{La}_{y_b}\text{Zr}_{z_b}\text{M}^{b_b}\text{O}_{n_b}$ (M^{b_b} はAl, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_b は $5\leq x_b\leq 10$ を満たし、 y_b は $1\leq y_b\leq 4$ を満たし、 z_b は $1\leq z_b\leq 4$ を満たし、 m_b は $0\leq m_b\leq 2$ を満たし、 n_b は $5\leq n_b\leq 20$ を満たす。)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (ただし、 $1\leq x_d\leq 3$ 、 $0\leq y_d\leq 1$ 、 $0\leq z_d\leq 2$ 、 $0\leq a_d\leq 1$ 、 $1\leq m_d\leq 7$ 、 $3\leq n_d\leq 13$) が好ましい。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。

[0024] リチウムイオン伝導性の酸化物系無機固体電解質としてのイオン伝導度は、 $1\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましく、 $5\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが特に好ましい。

[0025] 本発明においては、なかでも酸化物系の無機固体電解質を用いることが好ましい。酸化物系の無機固体電解質は総じてより硬度が高いため、全固体二次電池において界面抵抗の上昇を生じやすく、本発明を適用することにより、その対応として効果がより顕著になる。このとき、酸化物系の無機固体電解質はその構造中に酸素原子を有するため、これと結合性の高いバインダーを用いることが好ましい。この観点から、後記バインダーをなす高分子化合物においては、その側鎖部に酸性基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基 (NR^{N_2})、またはアミド基 (CONR^{N_2}) を有することが好ましく、酸性基またはヒドロキシ基を含むことがより好ましい。これにより、より強固にバインダーが無機固体電解質粒子に固着し、界面抵抗の低下等において一層良好な性能が得られる。 R^{N} 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のアリール基である。

上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ

用いてもよい。

[0026] 無機固体電解質の平均粒子サイズ（直径）は特に限定されないが、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましい。上限としては、100 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがより好ましい。

[0027] 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%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。ただし、後記正極活物質または負極活物質とともに用いるときには、その総和が上記の濃度範囲であることが好ましい。

[0028] (バインダー)

本発明のバインダーはコアシェル粒子で構成されている。コアシェル粒子を模式化して図示するとその断面は図2のようになる。図2ではコア21の周囲をシェル22が被覆する形で粒子20が構成されている。コアとシェルの比率は特に限定されないが、コア100質量部に対し、シェルが5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることが特に好ましい。なお、図2の形態により本発明が限定して解釈されるものではない。例えば、本発明においては、三成分以上のモノマーを用いて、3層以上に積層した粒子としてもよい。このときには、最内層をコア部とし、その外側の層の全体をシェル部とする。シェル部が複数の層で構成されるときには、各層の質量に基づく加重平均としてシェル部の T_g を算定することとする。

[0029] 本発明に係るコアシェル粒子は、そのコア部とシェル部とを構成する高分

子化合物のガラス転移温度の差 (ΔT_g) が 50°C 以上である。上記コア部を構成する高分子化合物のガラス転移温度とシェル部を構成する高分子化合物のいずれかが高くてもよいが、コア部の高分子化合物のガラス転移温度の方が高いことが好ましい。上記コア部とシェル部との温度差 (ΔT_g) は、 70°C 以上が好ましく、 90°C 以上が特に好ましい。ガラス転移温度の差 (ΔT_g) の差に上限はないが、 250°C 以下であることが实际的である。

コア部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (C)) は、シェル部より高い設定のとき、 40°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、 70°C 以上がさらに好ましく、 80°C 以上が特に好ましい。 T_g が観測される場合、 T_g (C) の上限としては、 300°C 以下が好ましく、 250°C 以下がより好ましい。コア部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (C)) がシェル部より低い設定のとき、コア部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (C)) は、 -150°C 以上が好ましく、 -120°C 以上がより好ましい。上限としては、 30°C 以下が好ましく、 20°C 以下がより好ましい。

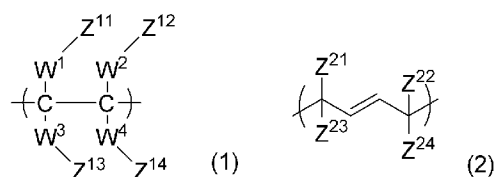
シェル部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (S)) は、コア部より低い設定のとき、 -150°C 以上が好ましく、 -120°C 以上がより好ましい。上限としては、 30°C 以下が好ましく、 20°C 以下がより好ましい。シェル部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (S)) がコア部より高い設定のとき、シェル部の高分子化合物のガラス転移温度 (T_g (S)) は、 40°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、 70°C 以上がさらに好ましく、 80°C 以上が特に好ましい。 T_g が観測される場合、 T_g (S) の上限としては、 300°C 以下が好ましく、 250°C 以下がより好ましい。

なおコア部またはシェル部を構成するポリマーに T_g が観測されない場合 T_g の差は無限大とみなし、これもまた好ましい態様である。例えば剛直にしようとして架橋すると T_g が消失する場合があるが、そのような場合も好ましい態様として挙げられる。コアシェル粒子の T_g をこのような範囲に設定することで、全固体二次電池において、電解質層等の良好な結着性と柔軟性を実現することができる。

[0030] 上記コア部をなす高分子化合物及びシェル部をなす高分子化合物は、適宜その高分子化合物の T_g を測定することにより選定してもよい。次に述べる式(1)または(2)で表される構造とマクロモノマー由来の構造を有するポリマーを用いるようなときには、 T_g を高めを設定するために、一例として、重合時に T_g の高いポリマーを形成するモノマーの比率を大きくするまたは架橋成分を加えるなどの分子設計が挙げられる。一方、 T_g を低めに設定するには、重合時に T_g の低いポリマーを形成するモノマーの比率を大きくするなどの分子設計が挙げられる。 T_g の高くなるモノマーとしては、例えばメタクリル酸メチル（重合時の T_g ＝約 105°C ）、アクリロニトリル（重合時の T_g ＝約 105°C ）を用いるなどが挙げられる。 T_g の低くなるモノマーとしては、例えば2-エチルヘキシルアクリレート（重合時の T_g ＝約 -70°C ）が挙げられる。

[0031] 上記バインダーは、下記式(1)または(2)で表される構造単位を含む高分子化合物からなることが好ましい。

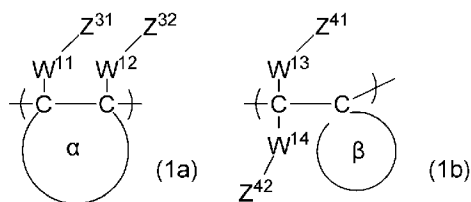
[0032] [化3]



式中、 $W^1 \sim W^4$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ の少なくともいずれか1つ、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ の少なくともいずれか1つは置換基である。 $W^1 \sim W^4$ 、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ 同士が結合し環状構造を形成してもよい。 W^1 と W^2 、 W^1 と Z^{12} 、 W^2 と Z^{11} 、 W^3 と W^4 、 W^3 と Z^{14} 、 W^4 と Z^{13} がそれぞれ結合し環状構造を形成してもよい。形成される環構造としては、主鎖のエチレン鎖とともに示すと、下記式(1a)、(1b)の例が挙げられる。

[0033]

[化4]



[0034] 環 α 、 β はそれぞれ独立に単環式または多環式の脂肪族環状官能基またはカルボニル基を含む環状官能基を示す。式中、 $W^{11} \sim W^{14}$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $Z^{31} \sim Z^{32}$ 及び $Z^{41} \sim Z^{42}$ はそれぞれ独立に水素原子または任意の置換基を表す。

環 α および β としては、3員環～8員環が挙げられ、中でも5員環または6員環が好ましい。具体的にはシクロヘプタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、カルボニル基と酸素原子を有する環（例えば無水コハク酸環）、またはカルボニル基とイミノ基（ NR^N ）を含む環（例えばスクシンイミド環）が挙げられる。

上記で例示の環状基はいずれもさらに任意の置換基Tをともなっているもよい。

[0035] $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} は式（1）または（2）で表される他のポリマー鎖に連結していてもよい。つまり、式（1）または（2）の主鎖が $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} を介して架橋された構造である。

[0036] $W^1 \sim W^4$ 、 $W^{11} \sim W^{14}$

$W^1 \sim W^4$ 及び $W^{11} \sim W^{14}$ はそれぞれ独立に単結合または任意の連結基である。連結基としては、炭素数1～30のアルキレン基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6）、炭素数3～12のシクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～6）、炭素数6～24のアリーレン基（好ましくは炭素数6～10）、炭素数2～12のヘテロアリーレン基（好ましくは炭素数3～6）、オキシ基（ $-O-$ ）、スルフィド基（ $-S-$ ）、ホスフィニデン基（ $-PR^P-$ ： R^P 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。任意の置換基としては、 Z^{11} の置換基の例が挙げられ、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。

[0037] $W^1 \sim W^3$ は単結合または上記式 (1 a) もしくは (1 b) で表される環構造をなす基が好ましい。

[0038] W^4 は、なかでも、オキシ基、スルフィド基、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アルキレン基 (炭素数 1~12 が好ましく、1~6 がより好ましく、1~3 が特に好ましい)、アルケニレン基 (炭素数 2~12 が好ましく、2~6 がより好ましく、2~3 が特に好ましい)、単結合、またはこれらの組合せに係る連結基が好ましい。さらに具体的には、単結合、アミド基 ($CONR^N$)、オキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、これらに $-R^C-$ 、 $-(R^C-O)_{nc}-$ または $-(R^C-COO)_{nc}-$ を組み合わせた基であることが好ましい。ここで、 R^C は炭素数 1~12 のアルキレン基であり、炭素数 1~6 のアルキレン基であることが好ましい。 nc は 1~30 の整数である。ここでのアルキレン基およびアルケニレン基はハロゲン原子を有していてもよい。

[0039] $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42}

$Z^{11} \sim Z^{14}$ 、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} の例としては、下記のもの挙げられる。

水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素原子数 1~30 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、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、1-エチルペンチル、デシル、ドデシル、ヘキサデカン、オクタデカン、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等)、アルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2~20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等)、アルキニル基 (好ましくは炭

素原子数 2～20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、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 員環の炭素原子数 2～20 のヘテロ環基が好ましく、例えば、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、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、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）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、オキセタン基、オキシラン基、テトラヒドロフリル

基、トリフロロメチル基、ジフロロメチル基、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）である。

[0040] Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{23} 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子）、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）、シアノ基であることが好ましい。ここでのアルキル基およびアルケニル基はハロゲン原子を有していてもよい。

[0041] Z^{14} 、 Z^{24} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～18がより好ましく、1～12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がより好ましく、6～10がより好ましい）、アルコキシ基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アリールオキシ基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がより好ましい）、シアノ基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基（ NR^N_2 ）、オキセタン基、オキシラン基、テトラヒドロフリル基、またはこれらの基を介してもしくは介さずに式（1）または（2）のポリマー鎖に連結することが好ましい。アルキル基及びアルケニル基は直鎖でも分岐でもよく、環状であってもよい。上記の基は、ハロゲン原子（フッ素、臭素、塩素等）、カルボキシ基、ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。ハロゲン原子を有する基としては、フルオロアルキル基（例えばトリフルオロメチル基）が挙げられる。

[0042] 高T_gポリマー成分としては式（1）が好ましい。 W^1 は単結合が好ましい。 W^2 は単結合または式（1b）のように W^4 とともに環状構造を有する構造が好ましい。 W^3 は単結合または式（1a）のように W^4 とともに環状構造を有する構造が好ましい。 W^4 は、オキシ基、カルボニル基、イミノ基、ハロゲン原子を有してもよいアルキレン基、単結合、またはこれらの組合せに係る

連結基が好ましい。Z¹¹～Z¹⁴は水素原子、メチル、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）、カルボキシル基、シアノ基、トリフロロメチル基、ジフロロメチル基、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）が好ましい。上記の好ましい範囲に当てはまらない場合でも反応性二重結合部位を二つ以上有するモノマーを含む場合は高T_gポリマー成分として好ましい。

[0043] 低T_gポリマー成分としては式（1）または式（2）が好ましく、W¹～W³は単結合が好ましく、W⁴は、なかでも、オキシ基、カルボニル基、イミノ基、ハロゲン原子を有してもよいアルキレン基、単結合、またはこれらの組合せに係る連結基が好ましい。さらに具体的には、単結合、オキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、これらに—R^c—、—(R^c—O)_nc—または—(R^c—C(=O)O)_nc—を組み合わせた基であることが好ましい。Z¹¹～Z¹³は水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を有してもよいアルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～18がより好ましく、1～12が特に好ましい）、ハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、シアノ基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基（NR^N₂）、オキセタン基、トリフロロメチル基、カルボキシル基、ジフロロメチル基、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）が好ましい。

[0044] バインダーは下記の官能基群（b）を有することが好ましく、官能基群（c）を有することがより好ましい。

官能基群（b）

・置換基

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基（NR^N₂）

・連結基

カルボニル基（—C(=O)—）、イミノ基（—N(=R^N)—）、オキシ基（—O—）

、スルフィド基（-S-）

官能基群（c）

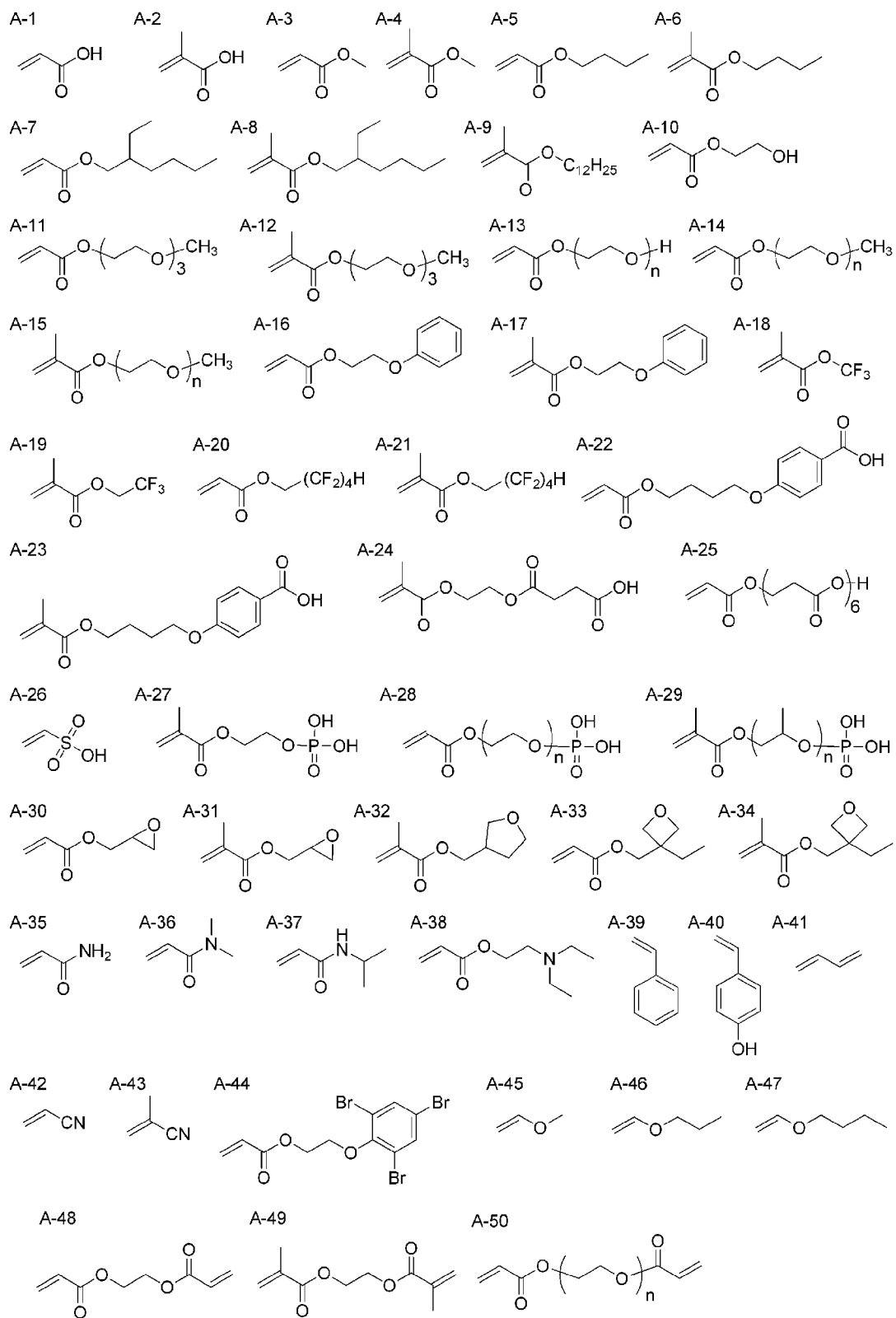
カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基

[0045] またバインダーは（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）アクリロニトリルモノマー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。

ここで述べた構造部は式（１）または（２）の構造単位に組み込まれていても、マクロモノマー（X）に組み込まれていてもよいが、式（１）または（２）に組み込まれていることが好ましい。

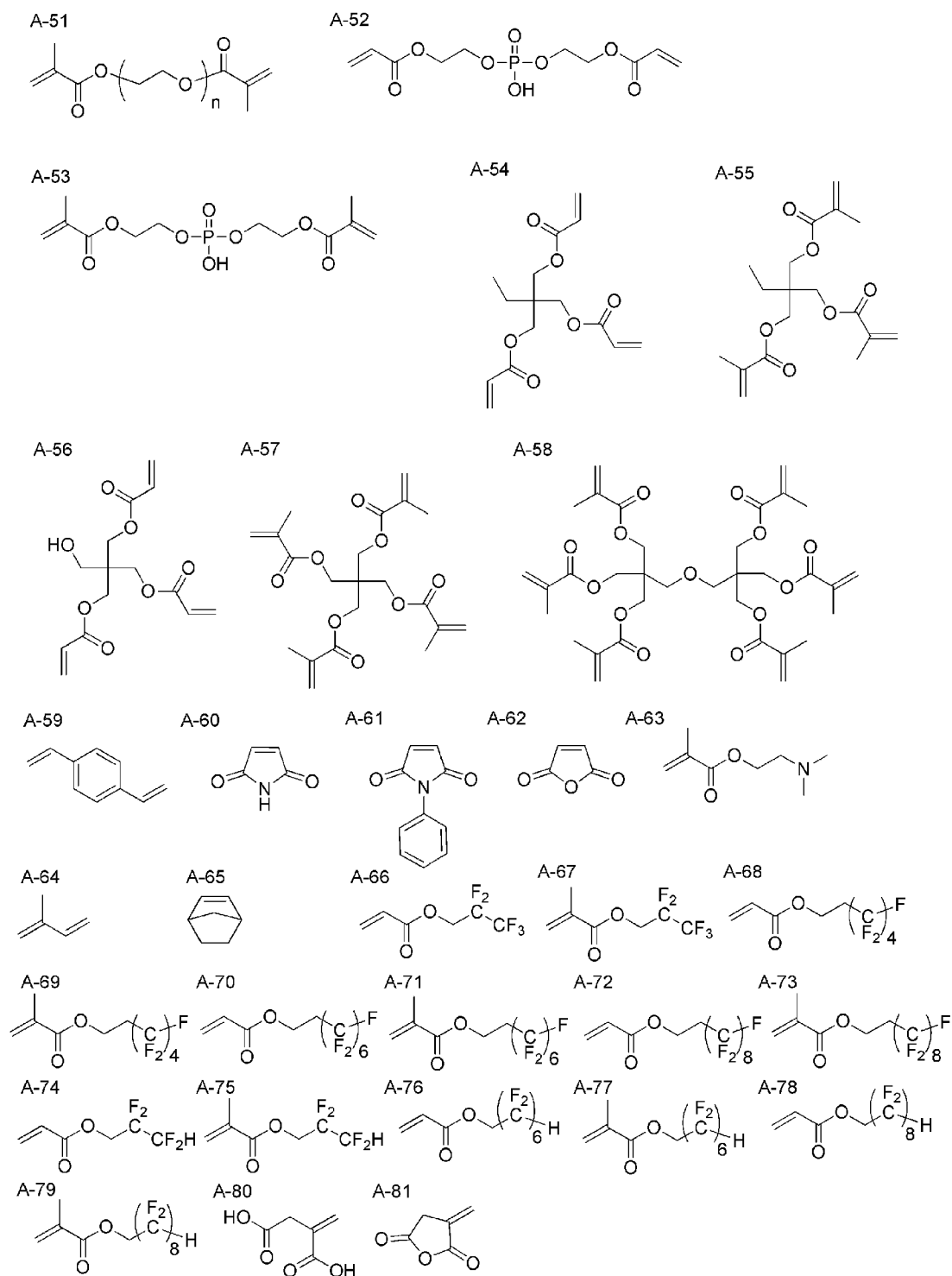
[0046] ＜モノマーの具体例＞

[化5]



[0047]

[化6]



nは1～1000の整数

[0048] ・側鎖成分（マクロモノマー（X））

マクロモノマーは、重量平均分子量が1,000以上であることが好まし

く、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。上記バインダー粒子を構成するポリマーが上記の範囲の分子量をもつ側鎖を有することで、より良好に有機溶剤中に均一に分散でき無機固体電解質粒子と混合して塗布できるようになる。

[0049] ここでマクロモノマーを用いる実施形態に係る固体電解質組成物の作用について触れると、バインダーポリマーにおける上記の側鎖成分は溶剤への分散性を良化する働きを有するものと解される。これにより、バインダーが溶剤中で粒子状に好適に分散されるので、無機固体電解質を局部的あるいは全面的に被覆することなく固着させることができる。その結果、バインダー粒子間に均等な間隔が保持され粒子間の電氣的なつながりを遮断しないため、固体粒子間、集電体間等の界面抵抗の上昇を抑えられると考えられる。さらに、そのバインダーポリマーが側鎖を有することでバインダー粒子が無機固体電解質粒子に付着するだけでなく、その側鎖が絡みつく効果も期待できる。これにより無機固体電解質に係る界面抵抗の抑制と固着性の良化との両立が図られるものと考えられる。さらに、その分散性の良さから、水中乳化重合などと比較して有機溶剤中に転層させる工程を省略でき、また、沸点が低い溶剤を分散媒として用いることができるようになる。なお、側鎖成分(X)の分子量は、バインダー粒子を構成するポリマーを合成するときに組み込む重合性化合物(マクロモノマー)の分子量を測定することで同定することができる。

[0050] ー分子量の測定ー

本発明においてポリマーの分子量については、特に断らない限り、重量平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を計測する。測定方法としては、基本として下記条件1または条件2(優先)の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー種によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよ

い。

(条件1)

カラム：TOSOH TSKgel Super AWM-Hをつなげる

キャリア：10mM LiBr/N-メチルピロリドン

(条件2)

カラム：TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH

TSKgel Super HZ4000、TOSOH TSKgel

Super HZ2000をつないだカラムを用いる

キャリア：テトラヒドロフラン

[0051] 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以上であることが実際的である。

[0052] -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。

[0053] SP値は有機溶剤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、無機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。

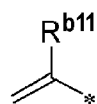
[0054] 上記のマクロモノマー(X)の側鎖成分の主鎖は特に限定されず、通常のポリマー成分を適用することができる。マクロモノマー(X)は、重合性不飽和結合を有することが好ましい。例えば置換基を有して良いビニル基や、置換基を有して良いアクリロイル基を有するもの、置換基を有して良いビニルカルボニルイミノ基、置換基を有して良いビニルフェニ

ル基などを用いることができる。本発明においては、中でも、（メタ）アクリロイル基を有することが好ましい。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] [化7]



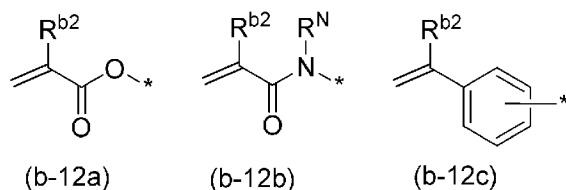
(b-11)

[0058] R^{b11} は水素原子、ヒドロキシ基、またはシアノ基、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。＊は結合部である。

[0059] 上記のマクロモノマー（X）としては、下記式（b-12a）～（b-12c）で表される部位を有することが好ましい。

[0060]

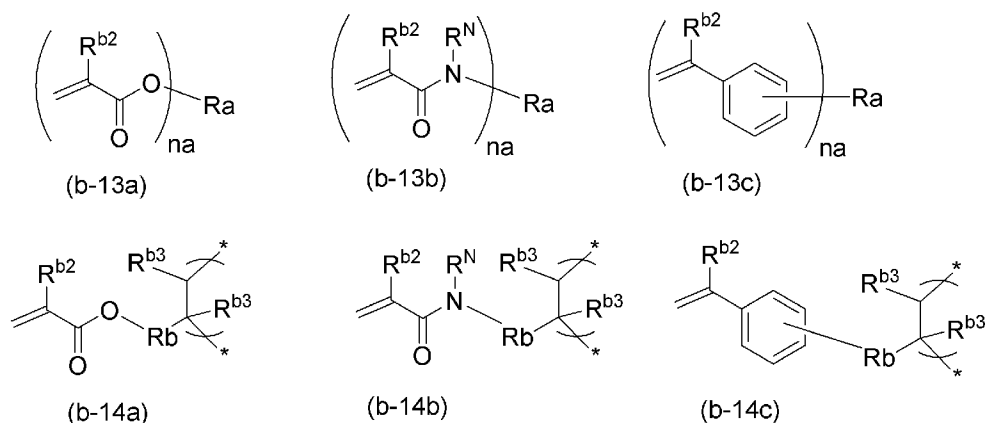
[化8]



[0061] R^{b2} は R^{b11} と同義である。 $*$ は結合部である。 R^N は前記と同義である。
式(b-12c)、(b-13c)、(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。

[0062] 上記のマクロモノマー(X)は、下記式(b-13a)～(b-13c)で表される化合物または(b-14a)～(b-14c)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。

[0063] [化9]



[0064] R^{b3} は R^{b11} と同義である。

[0065] 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。

[0066] 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、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

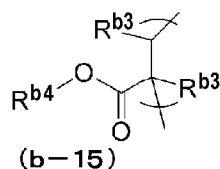
ール連結基（２価の場合アリーレン基）、炭素数３～１２のヘテロアリール連結基（２価の場合ヘテロアリーレン基）、オキシ基（－Ｏ－）、スルフィド基（－Ｓ－）、ホスフィニデン基（－ＰＲ－：Ｒは水素原子もしくは炭素数１～６のアルキル基）、シリレン基（－ＳｉＲＲ’－：Ｒ、Ｒ’は水素原子もしくは炭素数１～６のアルキル基）カルボニル基、イミノ基（－ＮＲ^N－：Ｒ^Nは水素原子もしくは炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基）、またはその組み合わせであることが好ましい。なかでも、炭素数１～３０のアルカン連結基（２価の場合アルキレン基）、炭素数６～２４のアリール連結基（２価の場合アリーレン基）、オキシ基、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。

Ｒ_aが一価の置換基であるときには、後記置換基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、前記Ｒ_aが連結基のときに定義される連結基を有していてもよい。

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、前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、前記Ｒ_aおよびＲ_bは、それぞれ、炭素原子、酸素原子、水素原子前記連結基は置換基を有していてもよく、その例としては後記置換基Ｔが挙げられる。

[0067] 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10]



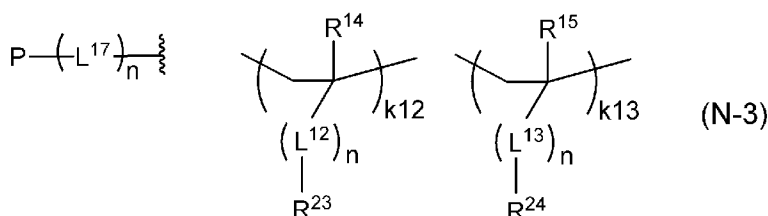
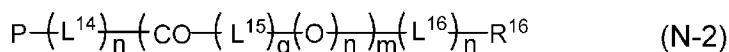
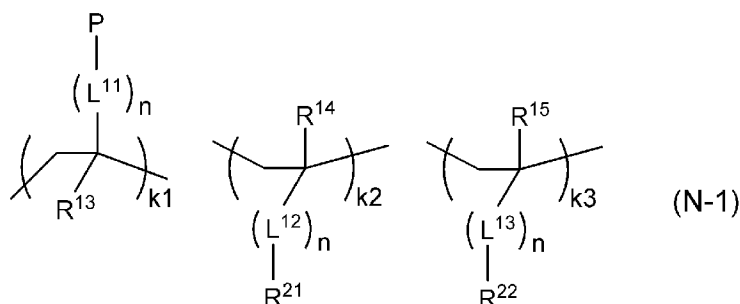
式中、Ｒ^{b4}は、前記のＺ¹¹と同義である。好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基である。

その他、マクロモノマーＸには、上述した重合性基を有する繰り返し単位

のほか、上記式 b-15 のような（メタ）アクリレート構成単位、ハロゲン原子（例えばフッ素原子）を有していてもよいアルキレン鎖（例えばエチレン鎖）が挙げられる。このとき、アルキレン鎖には、エーテル基（O）等が介在していてもよい。

[0068] あるいは、上記のマクロモノマー（X）は、下記式（N-1）～（N-3）で表される化合物であることが好ましい。

[0069] [化1]



[0070] Pは重合性基である。L¹¹～L¹⁷はそれぞれ独立に連結基である。k₁、k₂、k₃、k₁₂、k₁₃はモル分率である。mは1～200の整数である。nは0または1である。R¹³～R¹⁵、R²¹、R²³はそれぞれ独立に、重合性基または置換基R¹（水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、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））である。R¹⁶は水素原子または置換基である。qは0または1で

ある。 R^{22} は R^{21} より高分子量の鎖状構造部位である。 R^{24} は水素原子または置換基である。

[0071] Pは重合性基であり、好ましくは、上記の式(b-11)ないし(b-12a)～(b-12c)である。 $L^{11} \sim L^{17}$ はそれぞれ独立に連結基Lであり、上記のL¹と同義であることが好ましい。

本明細書において、式(N-3)に記載するように波線を用いて表した左端の構造は、主鎖の少なくとも一方の末端構造を表す。

L^{11} は、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基(NR^N)、カルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、(ポリ)エステル基、(ポリ)アミド基またはそれらの組合せに係る基が好ましい。 L^{11} は置換基Tを有していてもよく、例えば、ヒドロキシ基を有していてもよい。

L^{12} および L^{13} は、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基(NR^N)、カルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、(ポリ)エステル基、(ポリ)アミド基、またはそれらの組合せに係る基が好ましい。

L^{14} は、炭素数1～24（好ましくは1～18）のアルキレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基(NR^N)、カルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、(ポリ)エステル基、(ポリ)アミド基、またはそれらの組合せに係る基が好ましく、(ポリ)アルキレンオキシ基(xが1～4)が特に好ましい。そのときのアルキレン基の炭素数は1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～6が特に好ましい。このアルキレン基は置換基Tを有していてもよく、例えば、ヒドロキシ基を有していてもよい。

L^{15} は、なかでも、アルキレン基が好ましい。比較的長鎖であることが好ましく、炭素数4～30が好ましく、炭素数6～20がより好ましく、炭素数6～16が特に好ましい。 L^{15} は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、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、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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。

L^{16} は、単結合 ($n = 0$) になることが好ましい。

L^{17} は、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、酸素原子、硫黄原子、イミノ基 (NR^N)、カルボニル基、（ポリ）アルキレンオキシ基、（ポリ）エステル基、（ポリ）アミド基またはそれらの組合せに係る基が好ましい。 L^{17} は置換基Tを有していてもよく、例えば、ヒドロキシ基を有していてもよい。

n は0または1である。

$L^{11} \sim L^{16}$ はなかでも、酸素原子、炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子で構成された原子数1～60（好ましくは1～30）の連結基であることが好ましい。連結基の構成原子数としては4～40が好ましく、6～24がより好ましい。

k_1 、 k_2 、 k_3 はポリマー中の各繰返し単位のモル分率で、 $k_1 + k_2 + k_3 = 1$ である。 k_1 は0.001～0.3が好ましく、0.01～0.1がより好ましい。 k_2 は0～0.7が好ましく、0～0.5がより好ましい。 k_3 は0.3～0.99が好ましく、0.4～0.9がより好ましい。

m は1～200の整数を表し、1～100の整数であることが好ましく、1～50の整数であることがより好ましい。

k_{12} 、 k_{13} はポリマー中の各繰返し単位のモル分率で、 $k_{12} + k_{13} = 1$ である。 k_{12} は0～0.7が好ましく、0～0.6がより好ましい。 k_{13} は0.3～1が好ましく、0.4～1がより好ましい。

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は R^1 と同義の基またはPの重合性基である。なかでも、 R^1 の基が好ましく、水素原子またはアルキル基（炭素数1～3が好ましい）、シアノ基が好ましい。

R^{16} は上記 R^2 と同義である。なかでも、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～24（好ましくは6～10）のアリーレン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基である。

qは0または1である。

[0072] R^{21} 、 R^{23} は上記の R^1 と同義であることが好ましい。

[0073] R^{22} は R^{21} より高分子量の鎖状構造部位であり、アルキル基（炭素原子数4～60が好ましく、6～36がより好ましい）、アルケニル基（炭素原子数4～60が好ましく、6～36がより好ましい）、アリーレン基（炭素原子数4～60が好ましく、6～36がより好ましい）、ハロゲン化アルキル基（炭素原子数4～60が好ましく、6～36がより好ましい。ハロゲン原子はフッ素原子が好ましい）、（ポリ）オキシアルキレン基含有基、（ポリ）エステル基含有基、（ポリ）アミド基含有基、（ポリ）シロキサン基含有基であることが好ましい。このような部位としては、ヒドロキシ基含有脂肪酸の自己縮合物やアミノ基含有脂肪酸の自己縮合物などが挙げられる。このとき、 R^{22} は置換基Tを有してもよく、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基等を適宜有していてもよい。上記連結基含有基は後記連結基Lの定義に従う。その末端基は後記 R^P であることが好ましい。

[0074] 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。

[0075] R^{24} は水素原子または置換基であり、好ましくは下記 R^2 と同義の基である。なかでも、水素原子、アルキル基(炭素数1～24が好ましく、1～18がより好ましく、1～12が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい)、アリール基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい)、アラルキル基(炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい)が好ましい。このとき、 R^{24} は置換基Tを有してもよく、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基等を適宜有していてもよい。

[0076] R^2 は、水素原子または置換基Tが挙げられる。なかでも、水素原子、アルキル基(炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい)、アリール基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい)、アラルキル基(炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましい)、アルコキシ基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)、アリールオキシ基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい)、アラルキルオキシ基(炭素数7～23が好ましく、7～15がより好ましく、7～11が特に好ましい)、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオール基(スルファニル基)、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、酸素原子を含有する脂肪族複素環基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましい)、(メタ)アクリロイル基、またはアミノ基(NR^N_2 : R^N は上記の定義に従い、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。

[0077] 換言すると、式N-2の化合物は、ポリマー鎖の側鎖に重合性基が組み込まれた構造であることが好ましい。

式N-2は置換基を有することがある脂肪酸のカルボキシル基に、重合性基を導入した構造であることが好ましい。

式N-3は、ポリマーの少なくとも片方の末端に重合性基を組み込んだ構造であることが好ましい。

[0078] 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、下記置換基Tが挙げられ、上記R^{b11}の例が好ましい。

[0079] 置換基Tとしては、上記のZ¹¹の置換基の例が挙げられる。

[0080] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。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、置換されていても無置換でもよい。

本明細書において、化合物の置換基や連結基の選択肢を始め、温度、厚さといった各技術事項は、そのリストがそれぞれ独立に記載されていても、相互に組み合わせることができる。

[0081] 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二重結合を有する重合可能な官能基の部分からなる。

[0082] 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、バインダー粒子を構成するポリマー中、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、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが特に好ましい。

[0083] ・バインダー粒子の諸元

バインダー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量は5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、30,000以上であることが特に好ましい。上限としては、1,000,000以下であることが好ましく、200,000以下であることがより好ましい。

[0084] バインダー粒子の配合量は、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、バインダー粒子が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。

バインダー粒子を上記の範囲で用いることにより、一層効果的に無機固体電解質の固着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

[0085] バインダー粒子は一種を単独で用いても、複数の種類のものを組み合わせて用いてもよい。また、他の粒子と組み合わせて用いてもよい。

[0086] 本発明においてバインダー粒子の平均粒径は1,000nm以下に設定されることが好ましく、750nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることがさらに好ましく、200nm以下であることが特に好ましい。下限値は10nm以上に設定されることが好ましく、20nm以上であることがより好ましく、30nm以上であることがさらに好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。本発明においてバインダー粒子の平均粒径は、特に断らない限り、後記実施例の項のバインダーの平均粒径の測定で測定した条件によるものとする。

無機固体電解質が粒子状であるときには、無機固体電解質の平均粒径より、上記バインダー粒子の粒径が小さいことが好ましい。

バインダー粒子の大きさを上記の範囲とすることにより、良好な密着性と界面抵抗の抑制とを実現することができる。

なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を剥がした後、その電極材料について後述のバインダーの粒径測定の方法に準じてその測定を行い、あらかじめ測定していたバインダー以外の粒子の粒径の測定値を排除することにより行うことができる。

[0087] 本発明においてバインダー粒子を構成するポリマーは非晶質であることが好ましい。ポリマーが「非晶質」であるとは、典型的には、後述する T_g の測定方法で測定したときに結晶融解に起因する吸熱ピークが見られないポリマーのことを言う。

なお、作成された全固体二次電池からの測定は、例えば、電池を分解し電極を水に入れてその材料を分散させた後、ろ過を行い、残った固体を収集し後述する T_g の測定方法でガラス転移温度を測定することにより行うことができる。

[0088] バインダー粒子はこれを構成するポリマーのみからなっているもよく、あるいは、別種の材料（ポリマーや低分子化合物、無機化合物など）を含む形で構成されていてもよい。好ましくは、構成ポリマーのみからなるバインダー粒子である。

[0089] 本発明においては、バインダーに T_g の 50°C 以上異なるコアシェル粒子を用いることで、全固体二次電池に対する利用において良好な性能を示す。この理由は以下のように解される。製造時に、無機電解質粒子（活物質を用いる場合は活物質も含む）とバインダー粒子とを混合し加熱する工程においても高 T_g 成分が軟化しにくく球状の形態を維持することができる。一方、低 T_g 成分によって無機電解質粒子（活物質を用いる場合は活物質も含む）を好適に接着する。これにより、無機電解質粒子どうしの隙間を埋めきってしまうことなく、良好なイオン伝導性を確保しつつ、柔軟性があり、しかも

低 T_g 部により強固な接着状態が実現されていると考えられる。

[0090] 上記のバインダーをなすコアシェル粒子は常法により製造することができる。その一例を挙げると乳化重合法において、ポリマーにしたときに T_g が異なりうるモノマーを逐次に反応媒体中に滴下する方法が挙げられる。つまり、最初に滴下する成分で構成したコア粒子を媒体中に生成させ、次いで滴下する成分で被覆しシェル部を形成する態様である。このとき、二成分のモノマーの選択を適切に行うことで所望の T_g の差を持つコアシェル粒子を生成することができる。添加及び重合を連続的に行って単一粒子としても、一度コアを粒子化（冷却）して更にシェルを被覆した非単一粒子としてもよい。

ここでの、単一粒子とは、共有結合で連続した高分子鎖が、部分的にコア部（例えば高 T_g ）とシェル部（例えば低 T_g ）をなしていることを意味する。

[0091] ・重合開始剤

本発明のバインダーをなす高分子化合物の合成には、重合開始剤を含有させることが好ましい。なかでもラジカル重合開始剤を配合することが挙げられる。

熱によって開裂して開始ラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド及びメチルシクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド及び t -ブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；ジイソブチリルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及び m -トルイルベンゾイルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t -ブチル

ペルオキシイソプロピル) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ) ヘキセンなどのジアルキルパーオキサイド類; 1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチル) シクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキサン及び2, 2-ジ(*t*-ブチルペルオキシ) ブタンなどのパーオキシケタール類; *t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサヒドロテレフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、*t*-アミルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート及びジブチルペルオキシトリメチルアジペートなどのアルキルパーエステル類; 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオジカーボネート、 α -クミルペルオキシネオジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシネオジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ビス(1, 1-ブチルシクロヘキサオキシジカーボネート)、ジイソプロピルオキシジカーボネート、*t*-アミルペルオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート及び1, 6-ビス(*t*-ブチルペルオキシカルボキシ) ヘキサンなどのパーオキシカーボネート類; 1, 1-ビス(*t*-ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン及び(4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカルボネートなどが挙げられる。

アゾ系(AIBN等)の重合開始剤として使用するアゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2

ーメチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1' -アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2' -アゾビスイソブチレート、4, 4' -アゾビス-4-シアノバレリク酸、2, 2' -アゾビス-(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド等が挙げられる(特開2010-189471など参照)。あるいは、ジメチル-2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピネート)(商品名 V-601、和光純薬社製)なども好適に用いられる。

[0092] ラジカル重合開始剤として、上記の熱ラジカル重合開始剤の他に、光、電子線又は放射線で開始ラジカルを生成するラジカル重合開始剤を用いることができる。

このようなラジカル重合開始剤としては、ベンゾインエーテル、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン[IRGACURE 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン[IRGACURE 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン[DAROCUR 1173、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン[IRGACURE 2959、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン[IRGACURE 127、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン[IRGACURE 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1[IRGACURE 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商標]、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モ

ノホリニル) フェニル] - 1-ブタノン [IRGACURE 379、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド [DAROCUR TPO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルホスフィンオキサイド [IRGACURE 819、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]、ビス (η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム [IRGACURE 784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]、1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)] [IRGACURE OXE 01、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]、エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム) [IRGACURE OXE 02、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商標]などを挙げることができる。

これらのラジカル重合開始剤は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

重合開始剤の含有量はモノマー100質量部に対して0.01質量部~20質量部の量で適用することが好ましい。

[0093] ・重合禁止剤

バインダーをなす高分子化合物の合成には、重合禁止剤を添加してもよい。上記重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；ベンゾキノン、ジフェニルベンゾキノン等のキノン類；フェノチアジン類；銅類；2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル等を用いることができる。

重合禁止剤の含有量は特に限定されないが、有機硬化成分1部に対して0~20000ppm (質量部基準)、好ましくは100~10000ppm

、更に好ましくは300～8000ppmで添加することが好ましい。重合禁止剤の添加量が少なすぎると、封止硬化時に、急激に発熱を生じながら重合が起こるため、リフレクターパッケージ基材との密着性が低下し、熱衝撃を与えた際に、封止材／基材界面で剥離が生じやすくなる。一方、重合禁止剤の添加量が多すぎると、大気下で封止剤を硬化する際、硬化速度を著しく低下させ、表面硬化不良を引き起こす。

[0094] バインダーをなす高分子化合物の合成には、反応媒体を用いてもよい。好適に用いられる媒体としては、脂肪族化合物溶媒、エーテル溶媒が挙げられ、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン、オクタン、デカン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテルなどが好ましい。

重合反応の温度は特に限定されず、適用するモノマーや反応媒体によって調整すればよいが、例えば、60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、80℃以上が特に好ましい。上限は特にないが、150℃以下であることが实际的である。

[0095] (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。分散媒体としては、例えば、水溶性有機溶媒が挙げられる。具体例としては、下記のものが挙げられる。

・アルコール化合物溶媒

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-ブタンジオールなど

・エーテル化合物溶媒（水酸基含有エーテル化合物を含む）

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、

アニソール、テトラヒドロフラン、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）など

・アミド化合物溶媒

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

・ケトン化合物溶媒

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど

・芳香族化合物溶媒

ベンゼン、トルエンなど

・脂肪族化合物溶媒

ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ペンタン、シクロペンタンなど

・ニトリル化合物溶媒

アセトニトリルなど

[0096] 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220℃以下であることが好ましく、18

0℃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。

[0097] (正極活物質)

本発明の固体電解質組成物には、正極活物質を含有させてもよい。それにより、正極材料用の組成物とすることができる。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。この、遷移金属酸化物として例えば、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、あるい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るが、上記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

[0098] 遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 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。

[0099] [式(MA)で表される遷移金属酸化物(層状岩塩型構造)]

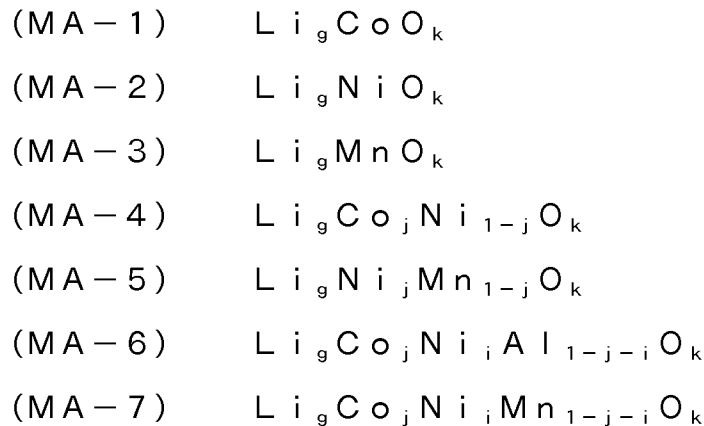
リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



[0100] 式中、 M^1 は上記 M^a と同義である。 a は0～1.2 (0.2～1.2が好ましい)を表し、0.6～1.1であることが好ましい。 b は1～3を表し、2であることが好ましい。 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。上記式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型

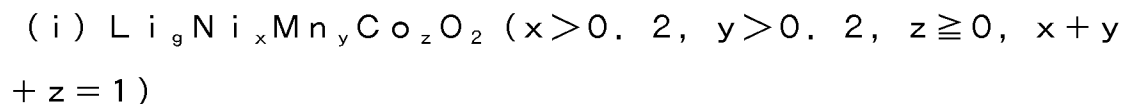
構造を有する。

[0101] 本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。

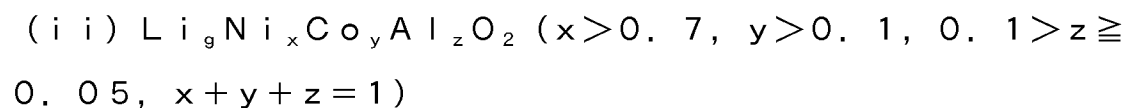
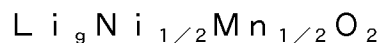
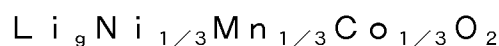


[0102] ここで g は上記 a と同義である。 j は $0.1 \sim 0.9$ を表す。 i は $0 \sim 1$ を表す。ただし、 $1 - j - i$ は 0 以上になる。 k は上記 b と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (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) である。

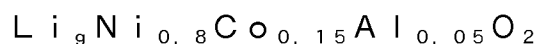
[0103] 式 (MA) で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



代表的なもの：



代表的なもの：



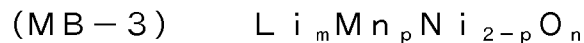
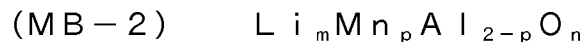
[0104] 〔式 (MB) で表される遷移金属酸化物 (スピネル型構造) 〕

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。



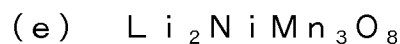
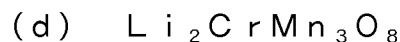
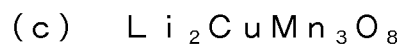
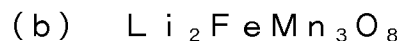
[0105] 式中、 M^2 は上記Maと同義である。cは0～2 (0.2～2が好ましい) を表し、0.6～1.5であることが好ましい。dは3～5を表し、4であることが好ましい。

[0106] 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であることがより好ましい。



[0107] mはcと同義である。nはdと同義である。pは0～2を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ である。

[0108] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。

[0109] 〔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としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記式 (MC) で表されるものも好ましい。



[0110] 式中、eは0～2 (0.2～2が好ましい) を表し、0.5～1.5であ

ることが好ましい。fは1～5を表し、0.5～2であることが好ましい。

[0111] 上記M³はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される一種以上の元素を表す。上記M³は、上記の混合元素M^bのほか、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、LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類、Li₃V₂(PO₄)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。

なお、Liの組成を表す上記a、c、g、m、e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。上記式(a)～(e)では特定値としてLiの組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0112] 正極活物質の平均粒子サイズ(直径)は特に限定されないが、0.1μm～50μmが好ましい。正極活物質を所定の粒子サイズにするには、通常の粉砕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。

[0113] 正極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分100質量%において、20～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましい。

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0114] (負極活物質)

本発明の固体電解質組成物には、負極活物質を含有させてもよい。それにより、負極材料用の組成物とすることができる。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、

S n、I n、A lやS i等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特には制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0115] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びP A N系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、P A N系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水P V A系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0116] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0117] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、C u K α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱

帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0118] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13 (III B) 族～15 (VB) 族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 SnSiO_3 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 SnSiS_3 などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 であってもよい。

[0119] 負極活物質の平均粒子サイズ（直径）は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉砕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。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒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。

[0120] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0121] Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金

属が好適に挙げられる。

[0122] 負極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分 100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましい。

[0123] なお、上記の実施形態では、本発明に係る固体電解質組成物に正極活物質ないし負極活物質を含有させる例を示したが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。例えば、上記バインダーを含まないバインダー組成物として正極活物質ないし負極活物質を含むペーストを調製してもよい。このとき、上記の無機固体電解質を含有させることが好ましい。このような、常用される正極材料ないし負極材料と組み合わせて、上記本発明の好ましい実施形態に係る固体電解質組成物を用い無機固体電解質層を形成してもよい。また、正極および負極の活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。一般的な電子伝導性材料として、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。

[0124] 上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0125] <集電体（金属箔）>

正・負極の集電体としては、化学変化を起こさない電子伝導体を用いられることが好ましい。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。

[0126] 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。

[0127] <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、上記固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し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、金属箔上に正極材料となる組成物を塗布し、膜形成する。次いでその電池用電極シートの正極活物質層の上面に無機固体電解質の組成物を塗布し、膜形成する。さらに、同様にして負極の活物質の膜を形成して負極側の集電体（金属箔）を付与することで、所望の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、及び負極活物質層をなす組成物のそれぞれの塗布の後に、加熱処理を施すことが好ましい。加熱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、コアシェル粒子からなるバインダーを好適に軟化させ、一方で粒子形状を維持することができる。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。

[0128] <全固体二次電池の用途>

[0129] 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。適用態様は特に限定されないが、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、ヘッドホンステレオ、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。

[0130] 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。

[0131] 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。

- ・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（正極または負極の電極用組成物）。

- ・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。

- ・正極活物質層と負極活物質層と無機固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくともいずれか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。

- ・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。

- ・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。

[0132] 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高分子全固体二次電池と、上記のLLTやLLZ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LLTや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。また、特に固体電解質組成物というときには、基本的に電解質層を形成するための材料となる組成物（典型的にはペースト状）を指し、上記組成物を硬化して形成した電解質層はこれに含まれないものとする。

実施例

[0133] 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。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。

[0134] <実施例・比較例>

（樹脂の合成例）・・・単一コアシェル粒子の合成

還流冷却管、ガス導入コックを付した2 L三口フラスコにヘプタン（和光純薬工業株式会社製）を448 g、添加し、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、95℃に昇温した。別容器にて調製した液（マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を90.0 g、メタクリル酸メチル[A-4]（和光純薬工業株式会社製）を250.0 g、V-601（和光純薬工業株式会社製）を1.4 g混合した液）を1時間かけて滴下した（前駆体K-11）。滴下完了後、別容器にて調製した液（マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート[A-7]（和光純薬工業株式会社製）を110.0 g混合した液）を1時間かけて滴下した。滴下完了後、V-601を0.5 g添加した。その後95℃で2時間攪拌したあと室温まで冷却し、ろ過することで樹脂B-1の分散液を得た。固形分濃度は46.2%、粒径は193 nmであった。

なお表3のTg1は先に滴下を行ってできた前駆体K-11（コア）のTgを指し、Tg2は後に滴下するモノマーを別の容器で上記前駆体K-11と同様に重合することで得られたポリマー（シェル）のTgを指す。シェルをなす高分子化合物の1例に関するDSCの測定結果を図4に示した。

他の例示バインダー（B-2～B-9、B-11～B-23）も同様の方法で調製した（下記表1参照）。

[0135] （樹脂の合成例）・・・非単一コアシェル粒子の合成

還流冷却管、ガス導入コックを付した2 L三口フラスコにヘプタン（和光純薬工業株式会社製）を448 g、添加し、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、95℃に昇温した。別容器にて調製した液（マクロモノマーM-1の40質量%ヘプタン溶液を100.0 g、メタクリル酸メチル[A-4]（和光純薬工業株式会社製）を210 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート[A-63]（東京化成工業株式会社製）を20 g、V-601（和光純薬工業株式会社製）を1.4 g混合した液）を2時間かけて滴下した。滴下完了後、V-601を0.5 g添加した。その後

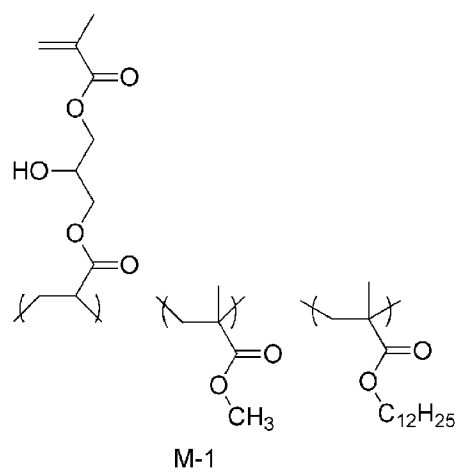
95℃で2時間攪拌したあと室温まで冷却することで前駆体K-101を得た。還流冷却管、ガス導入コックを付した2L三口フラスコにヘプタン（和光純薬工業株式会社製）を350g、添加し、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、95℃に昇温した。別容器にて調製した液（2-エチルヘキシルアクリレート [A-7]（和光純薬工業株式会社製）を120.0g混合した液、アクリル酸 [A-2]（東京化成工業株式会社製）を10g、V-601（和光純薬工業株式会社製）を1.0g混合した液）を2時間かけて滴下した。滴下完了後、V-601を0.4g添加した。その後95℃で2時間攪拌したあと室温まで冷却することで前駆体K-102の分散液を得た。K-101の分散液が入った2L三口フラスコにK-102を1時間かけて滴下することで、B-10を得た。固形分濃度は41.3%、粒径は194nmであった。

[0136] <マクロモノマー M-1の合成例>

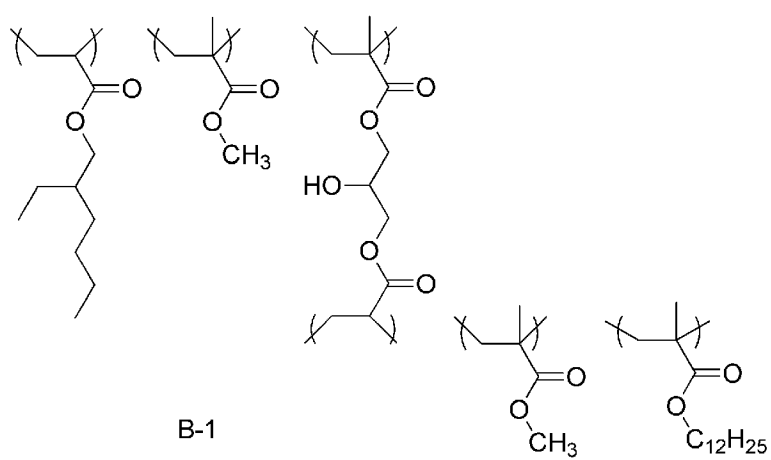
還流冷却管、ガス導入コックを付した500mL三口フラスコにトルエン（和光純薬工業株式会社製）を147g、添加し、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、95℃に昇温した。別容器にて調製した液（メタクリル酸メチル（和光純薬工業株式会社製）を30.0g、ラウリルメタクリル酸メチル（和光純薬工業株式会社製）を69.0g、アクリル酸（和光純薬工業株式会社製）を1.0g、V-601（和光純薬工業株式会社製）を2.0g混合した液）を2時間かけて滴下した。滴下完了後、V-601を1.0g添加した。その後95℃で1時間攪拌したあとグリシジルメタクリレート（東京化成工業株式会社製）3.95g、トリエチルアミン（和光純薬工業株式会社製）0.39g、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル（東京化成工業株式会社製）を添加し、100℃で2時間攪拌した。室温まで冷却し、トルエン1.5Lで希釈後メタノールに再沈殿させた後、デカンテーションを行い65℃で乾燥することでマクロモノマーM-1を得た。重量平均分子量は9300だった。

[0137] 下記に合成されたマクロモノマーおよびポリマーの推定構造式を示す。

[0138] [化11]



[0139] [化12]



[0140]

[表1]

No.	MC1		MC2		MC3		MS1		MS2		MM		粒子 形態
		部		部		部		部		部		部	
B-1	A-4	63					A-7	27			M-1	10	単一
B-2	A-4	60	A-48	3			A-7	27			M-1	10	単一
B-3	A-4	60					A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-4	A-4	57	A-48	3			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-5	A-39	57					A-41	30	A-1	3	M-1	10	単一
B-6	A-4	40	A-42	20			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-7	A-21	43	A-59	7			A-5	37	A-1	3	M-1	10	単一
B-8	A-14	60					A-4	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-9	A-60	30	A-4	30			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-10	A-4	52	A-63	5			A-7	30	A-2	3	M-1	10	非単一
B-11	A-4	57	A-48	3			A-15	20	A-10	10	M-1	10	単一
B-12	A-17	57	A-53	3			A-7	27	A-28	3	M-1	10	単一
B-13	A-4	57	A-48	3			A-7	27	A-28	3	M-1	10	単一
B-14	A-24	57	A-57	3			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-15	A-4	53	A-31	7	A-48	3	A-7	27			M-1	10	単一
B-16	A-4	52	A-44	5	A-48	3	A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-17	A-4	57	A-48	3			A-7	27	A-26	3	M-1	10	単一
B-18	A-4	57	A-57	3			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-19	A-4	57	A-58	3			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-20	<u>A-4</u>	<u>57</u>	<u>A-48</u>	<u>3</u>			A-70	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-21	<u>A-4</u>	<u>57</u>	<u>A-48</u>	<u>3</u>			A-72	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-22	<u>A-4</u>	<u>55</u>	<u>A-7</u>	<u>5</u>			A-6	27	A-1	3	M-1	10	単一
B-23	A-65	57	A-48	3			<u>A-7</u>	27	A-1	3	M-1	10	単一
Bc-1	A-4	57	A-48	3			A-7	27	A-1	3	M-1	10	単一

[0141] <表の注釈>

表中の数字は質量部

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

MC：コア部を構成するモノマー

MS：シェル部を構成するモノマー

MM：マクロモノマー

[0142] (固体電解質組成物の調製例)

ジルコニア製45 mL容器（フリッチュ社製）に、直径5 mmのジルコニアビーズを180個投入し、無機固体電解質LLT（豊島製作所製）9.5 g、バインダーB-1を0.5 g（固形分重量）、分散媒として、ヘプタン15.0 gを投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルに容器をセットし、回転数300 rpmで2時間混合を続け、固体電解質組成物S-1を得た。調製された無機固体電解質粒子の平均粒径は、50 μmであった。

[0143] [表2]

組成物	固体電解質		バインダー		分散媒
S-1	LLT	95%	B-1	5%	ヘプタン
S-2	LLT	95%	B-2	5%	ヘプタン
S-3	LLT	95%	B-3	5%	ヘプタン
S-4	LLT	95%	B-4	5%	ヘプタン
S-5	LLT	95%	B-5	5%	ヘプタン
S-6	LLT	95%	B-6	5%	ヘプタン
S-7	LLT	95%	B-7	5%	ヘプタン
S-8	LLT	95%	B-8	5%	ヘプタン
S-9	LLT	95%	B-9	5%	ヘプタン
S-10	LLT	95%	B-10	5%	ヘプタン
S-11	LLT	95%	B-2	5%	MEK
S-12	LLZ	95%	B-1	5%	ヘプタン
S-13	LLT	95%	B-11	5%	ヘプタン
S-14	LLT	95%	B-12	5%	ヘプタン
S-15	LLT	95%	B-13	5%	ヘプタン
S-16	LLT	95%	B-14	5%	ヘプタン
S-17	LLT	95%	B-15	5%	ヘプタン
S-18	LLT	95%	B-16	5%	ヘプタン
S-19	LLT	95%	B-17	5%	ヘプタン
S-20	LLT	95%	B-18	5%	ヘプタン
S-21	LLT	95%	B-19	5%	ヘプタン
S-22	LLT	95%	B-20	5%	ヘプタン
S-23	LLT	95%	B-21	5%	ヘプタン
S-24	LLT	95%	B-22	5%	ヘプタン
S-25	LLT	95%	B-23	5%	ヘプタン
T-1	LLT	100%	-	-	ヘプタン
T-2	LLT	95%	PEO	5%	ヘプタン
T-3	LLT	95%	HBR	5%	ヘプタン
T-4	LLT	95%	Bc-1	5%	ヘプタン

[0144] <表の注釈>

表中数字は質量比 (%)

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

LLT : $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$

LLZ : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{20}\text{O}_{12}$

MEK : メチルエチルケトン

[0145] PEO : 下記の合成方法で得たポリマー粒子

オートクレーブに、アクリル酸n-ブチル700部、スチレン200部、メタクリル酸5部、ジビニルベンゼン10部、乳化剤としてのポリオキシエ

チレンラウリルエーテル（花王社製、エマルゲン 108、非イオン性界面活性剤、アルキル基の炭素数 12、HLB 値 12.1）25 部、イオン交換水 1500 部、重合開始剤としてのアゾビスブチロニトリル 15 部を仕込み、十分攪拌した。その後、80℃に加温して重合を行なった。そして、重合開始後、冷却して重合反応を停止することで、ポリマー粒子のラテックスを得た。平均粒径は 120 nm であった。

[0146] HBR：下記の合成方法で得たポリマー

オートクレープにシクロヘキサン 30 部、ブタジエン 10 部を加え、*n*-ブチルリチウム 14% テトラヒドロフラン溶液を 30 部加える。70℃に昇温し、転化率が 100% になったところでさらにブタジエン 30 kg、テトラヒドロフラン 120 部を加え、70℃で反応を行う。転化率が 100% になった時点でジクロロシラン 20% テトラヒドロフラン溶液を 30 部加え、20 分間反応させることでトリブロック重合体を得た。その後、反応液を 70℃にし、*n*-ブチルリチウム 3 部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 3 部とビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド 1 部およびジエチルアルミニウムクロライド 2 部を加え、水素圧 10 kg/cm² で 1 時間反応させ、留去し、乾燥させることでブロックポリマーを得た。

[0147]

[表3-1]

No.	セル構成 電解質層	バインダー			結着性	イオン伝導度 (mS/cm)		高温保存後 イオン伝導度 (mS/cm)
		粒径 (nm)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)		加圧	非加圧	
101	S-1	193	83	-68	4	0.15	0.14	0.13
102	S-2	185	103	-68	4	0.16	0.15	0.14
103	S-3	195	83	-53	5	0.18	0.17	0.16
104	S-4	187	103	-53	5	0.18	0.18	0.18
105	S-5	162	101	-85	5	0.17	0.17	0.16
106	S-6	178	95	-53	5	0.18	0.17	0.16
107	S-7	173	87	-43	5	0.18	0.17	0.18
108	S-8	179	-72	87	4	0.14	0.13	0.1
109	S-9	184	130	-53	5	0.17	0.17	0.16
110	S-10	194	81	-40	4	0.15	0.13	0.11
111	S-11	185	103	-67	4	0.16	0.15	0.14
112	S-12	193	83	-68	4	0.15	0.13	0.13
113	S-13	187	103	-51	5	0.18	0.17	0.18
114	S-14	185	70	-53	4	0.16	0.14	0.13
115	S-15	193	103	-52	5	0.18	0.18	0.18
116	S-16	194	50	-53	4	0.15	0.13	0.11
117	S-17	182	93	-68	5	0.18	0.17	0.16
118	S-18	196	85	-53	5	0.18	0.18	0.17
119	S-19	187	103	-49	5	0.18	0.18	0.18
120	S-20	167	110	-53	5	0.18	0.18	0.18
121	S-21	158	122	-53	5	0.18	0.18	0.18
122	S-22	173	103	-45	5	0.18	0.18	0.17
123	S-23	168	103	-53	5	0.18	0.18	0.17
124	S-24	189	78	24	4	0.14	0.12	0.12
125	S-25	183	110	-53	5	0.18	0.18	0.17
c11	T-1				1	0.14	0.02	0.1
c12	T-2	120	-23	-	3	0.11	0.07	0.03
c13	T-3	-	-52	-	3	0.09	0.06	0.03
c14	T-4	195	83	53	2	0.13	0.09	0.06

[0148]

[表3-2]

No.	セル構成			バインダ [*]			結着性	イオン伝導度 (mS/cm)		高温保存後 イオン伝導度 (mS/cm)
	正極層	電解質層	負極層	粒径 (nm)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)		加圧	非加圧	
201	LMO S-1	S-1	黒鉛 S-1	193	83	-68	4	0.11	0.1	0.09
202	LMO S-2	S-2	LTO S-2	185	103	-68	4	0.12	0.11	0.12
203	LCO S-2	S-2	黒鉛 S-2	185	103	-68	4	0.12	0.11	0.11
204	NMC S-3	S-3	黒鉛 S-3	195	83	-53	5	0.13	0.12	0.11
205	NMC S-4	S-4	LTO S-4	187	103	-53	5	0.13	0.13	0.13
206	LMO S-5	S-5	LTO S-5	162	101	-85	4	0.13	0.11	0.12
207	LMO S-8	S-8	LTO S-8	179	-72	87	4	0.11	0.1	0.08
208	NMC S-21	S-21	LTO S-21	158	122	-53	5	0.13	0.13	0.13
209	NMC S-22	S-22	LTO S-22	173	103	-45	5	0.13	0.12	0.11
210	NMC S-23	S-23	LTO S-23	168	103	-53	5	0.13	0.12	0.11

[0149] <表の注釈>

LMO ; LiMn_2O_4 マンガン酸リチウムLTO ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ チタン酸リチウムLCO ; LiCoO_2 コバルト酸リチウムNMC ; $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ニッケル、マンガン、コバルト酸リチウム

[0150] Tg1は先に滴下を行ってできた前駆体K-11（コア）のTgを指し、Tg2は後に滴下するモノマーを別の容器で上記前駆体K-11と同様に重合することで得られたポリマー（シェル）のTgを指す。なお、コアシェル粒子となった後には、2つのTgが測定されることから、そのTgの差を特定することができる。

[0151] （二次電池正極用組成物の調製例）

プラネタリーミキサー（TKハイビスミックス、PRIMIX社製）に、コバルト酸リチウム100部（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、アセチレンブラック

5部、上記により得られた固体電解質組成物S-1 75部、MEK 270部を加え、40rpmで一時間攪拌をおこなった。

[0152] (二次電池負極用組成物の調製例)

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、チタン酸リチウム(商品名「エナマイトLT-106」、石原産業株式会社製)100部(平均粒径 $6\mu\text{m}$)、アセチレンブラック5部、上記で得られた固体電解質組成物S-1 75部、MEK 270部を加え、40rpmで一時間攪拌をおこなった。

[0153] (二次電池用正極の作製例)

上記で得られた二次電池正極用組成物を厚み $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーションターにより塗布し、 80°C 1時間とさらに 110°C 1時間加熱し、乾燥させた。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、二次電池用正極を得た。

[0154] (二次電池用電極シートの作製例)

上記で得られた二次電池用正極(固体電解質シートを作成する場合はアルミ箔)上に、上記で得られた固体電解質組成物を、任意のクリアランスを有するアプリケーションターにより塗布し、 80°C 2時間加熱し、乾燥させた。

その後、上記で得られた二次電池負極用組成物(固体電解質シートを作成する場合は塗布しない)をさらに塗布し、 80°C 2時間加熱し、乾燥させた。負極層上に厚み $20\mu\text{m}$ 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、二次電池用電極シートを得た。

[0155] <結着性の評価>

電極シートに粘着テープを貼り、一定速度で引き剥がした際に、剥離した部分の面積の比率で表した。

5 : 0%

4 : 0%超5%未満

3 : 5%以上20%未満

2 : 20%以上50%未満

1 : 50%以上

[0156] <イオン伝導度の測定>

上記で得られた二次電池用電極シートを直径14.5mmの円板状に切り出し、コイン電池を作製した。コイン電池の外部より、電極間に500kgf/cm²の圧力をかけることができるジグに挟み、各種電気化学的測定に用いた。

上記で得られたコイン電池を用いて、30℃の恒温槽中、交流インピーダンス法により求めた。このとき、電池の加圧には図3に示した試験体を用いた。11が上部支持板、12が下部支持板、13がコイン電池、Sがネジである。

<高温保存後のイオン伝導度の測定>

上記で得られたコイン電池を用いて、70℃の恒温槽中に1週間静置した後、30℃の恒温槽中、交流インピーダンス法により求めた。

[0157] <粒径の測定>

(バインダーの平均粒径の測定)

バインダー粒子の平均粒径の測定は、以下の手順で行った。上記にて調製したバインダーを任意の溶媒（固体電解質組成物の調製に用いる分散媒。バインダーB-1の場合はヘプタン）を用いて1質量%の分散液を調製した。この分散液試料を用い、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（HORIBA社製）を用いて、樹脂粒子の体積平均粒径を測定した。

[0158] <T_gの測定方法>

ガラス転移点は、上記の乾燥試料を用いて、示差走査熱量計（SIIテクノロジー社製、DSC7000）を用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（50mL/min）
- ・ 昇温速度：5℃/min
- ・ 測定開始温度：-100℃
- ・ 測定終了温度：200℃

・ 試料パン：アルミニウム製パン

・ 測定試料の質量：5 m g

・ T g の算定：D S C 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。

[0159] マクロモノマーを M-2 ~ M-5 に変えて行った以外、試験 1 0 1 と同様に、電池性能の確認を行った。その結果、いずれも良好な性能が得られることを確認した。

[0160] [表4]

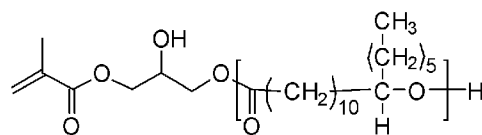
No.	モノマー			ハ [°] インタ [*]			結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	
	MC1	MS1	MM	粒径	Tg1	Tg2		加圧状態	非加圧状態
				(nm)	(°C)	(°C)			
101	A-4	A-7	M-1	193	83	-68	4	0.15	0.14
301	A-4	A-7	M-2	178	83	-68	4	0.15	0.14
302	A-4	A-7	M-3	183	83	-68	4	0.14	0.14
303	A-4	A-7	M-4	191	83	-68	4	0.15	0.13
304	A-4	A-7	M-5	186	83	-68	4	0.15	0.13

[0161] (マクロモノマー M-2 の合成例)

1,2-ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業株式会社製）の自己縮合体（GPC ポリスチレンスタンダード数平均分子量：2,000）にグリシジルメタクリレート（東京化成工業株式会社製）を反応させることでマクロモノマー M-2 を得た。重量平均分子量は 10000 であった。

マクロモノマー M-2 の推定構造は下記のとおりである。

[0162] [化13]



マクロモノマー M-2

(マクロモノマー M-3 の合成例)

1,2-ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業株式会社製）の自己縮合体（GPC ポリスチレンスタンダード数平均分子量：2,000）に 4-ヒドロキシステレン（和光純薬工業株式会社）を反応させることでマクロモノマー

ーM-3を得た。このマクロモノマーM-3の重量平均分子量は4600であった。

[0163] (マクロモノマー M-4の合成例)

フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体(旭硝子社製)にグリシジルメタクリレート(東京化成工業株式会社製)を反応させることでマクロモノマーM-4(GPCポリスチレンスタンダード重量平均分子量:120,000)を得た。

[0164] (マクロモノマー M-5)

片末端メタクリロイル化ポリ-n-ブチルアクリレートオリゴマー(M_w=13,000、商品名:AB-6、東亜合成化学工業(株)製)をマクロモノマーM-5として用いた。

[0165] 本発明をその実施態様および図面とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0166] 本願は、2014年2月25日に日本国で特許出願された特願2014-033902に基づく優先権を主張するものであり、これをここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

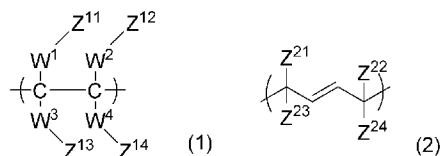
- [0167] 1 負極集電体
2 負極活物質層
3 無機固体電解質層
4 正極活物質層
5 正極集電体
6 作動部位
10 全固体二次電池

請求の範囲

[請求項1] 無機固体電解質と、コア部とシェル部とを有するコアシェル型粒子で構成されたバインダーと、分散媒体とを含む固体電解質組成物であって、上記コア部を構成する高分子化合物のガラス転移温度とシェル部を構成する高分子化合物のガラス転移温度の差が5 0℃以上である固体電解質組成物。

[請求項2] 上記バインダーをなす高分子化合物が下記式（1）または（2）で表される構造単位を含む請求項1に記載の固体電解質組成物。

[化1]



式中、 $W^1 \sim W^4$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ の少なくともいずれか1つ、 $Z^{21} \sim Z^{24}$ の少なくともいずれか1つは置換基である。 $W^1 \sim W^4$ 、 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 、及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ 同士が結合し環状構造を形成してもよい。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ 及び $Z^{21} \sim Z^{24}$ が式（1）または（2）で表される他のポリマー鎖に連結していてもよい。

[請求項3] 上記バインダーをなすコアシェル型粒子の平均粒径が1 0 n m以上1, 0 0 0 n m以下である請求項1または2に記載の固体電解質組成物。

[請求項4] 上記バインダーをなす高分子化合物が重量平均分子量1, 0 0 0以上のマクロモノマー（X）に由来する構造単位を含む請求項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] 上記バインダーをなす高分子化合物が下記官能基群（b）のうち少なくとも1つを有している請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

官能基群 (b)

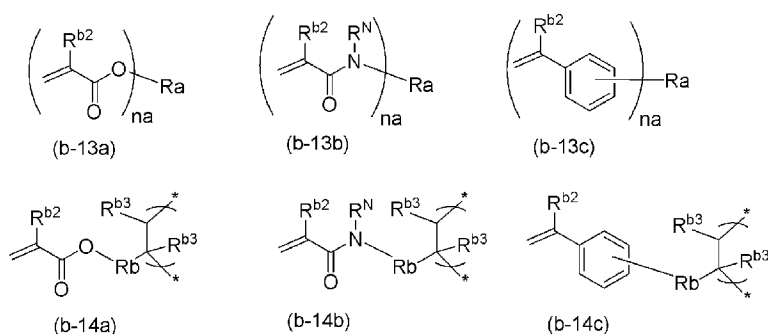
カルボニル基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基、オキシ基、シアノ基、スルフィド基、イミノ基

[請求項6] 上記バインダーをなす高分子化合物が、(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)アクリロニトリルモノマーから選ばれるモノマーに由来する繰り返し単位を含む請求項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] 上記マクロモノマー(X)が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とを含む請求項4～6のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項8] 上記マクロモノマー(X)が、下記式(b-13a)～(b-13c)のいずれかで表されるモノマーまたは(b-14a)～(b-14c)のいずれかで表される繰り返し単位を有するモノマーである請求項4～7のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[化2]



式中 R^{b2} および R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基を表す。 Ra および R^b はそれぞれ独立に連結基を表す。ただし、 n が1のとき Ra は一価の置換基である。 n は1～6の整数を表す。 R^N 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のアリール基である。

- [請求項9] 上記バインダーのコア部のガラス転移温度がシェル部のガラス転移温度より高い、あるいは上記バインダーのシェル部のガラス転移温度がコア部のガラス転移温度より高い請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項10] 上記バインダーのコア部のガラス転移温度が80℃以上、シェル部のガラス転移温度が30℃以下である、あるいは、上記バインダーのシェル部のガラス転移温度が80℃以上、コア部のガラス転移温度が30℃以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項11] 上記バインダーをなすコアシェル型粒子の平均粒径が200nm以下である請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項12] 上記バインダーをなす高分子化合物が下記官能基群(c)のうち少なくとも1つを有している請求項1～11のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- 官能基群(c)
- カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基
- [請求項13] さらに周期律表第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む請求項1～12のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項14] 上記バインダー粒子を上記無機固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた請求項1～13のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項15] 上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる請求項1～14のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。
- [請求項16] 上記バインダーコア部の質量とシェル部の質量との比率が、コア部100質量部に対してシェル部が5質量部以上200質量部以下であ

る請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

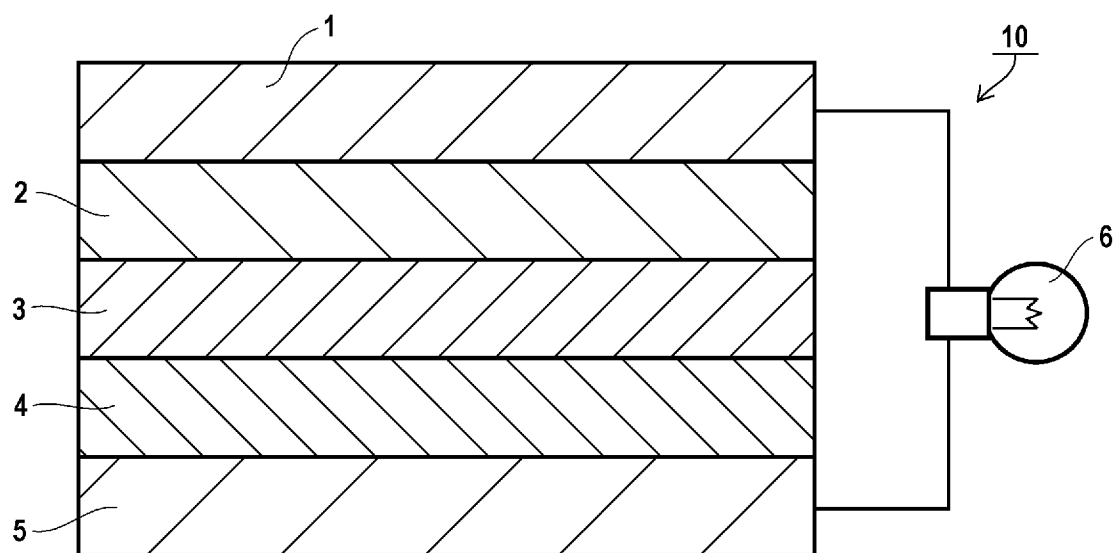
[請求項17] 請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

[請求項18] 正極活物質層と負極活物質層と無機固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくともいずれかを請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。

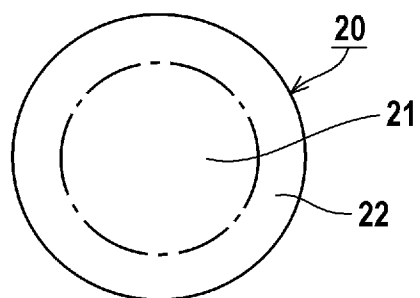
[請求項19] 請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。

[請求項20] 請求項 1 9 に記載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。

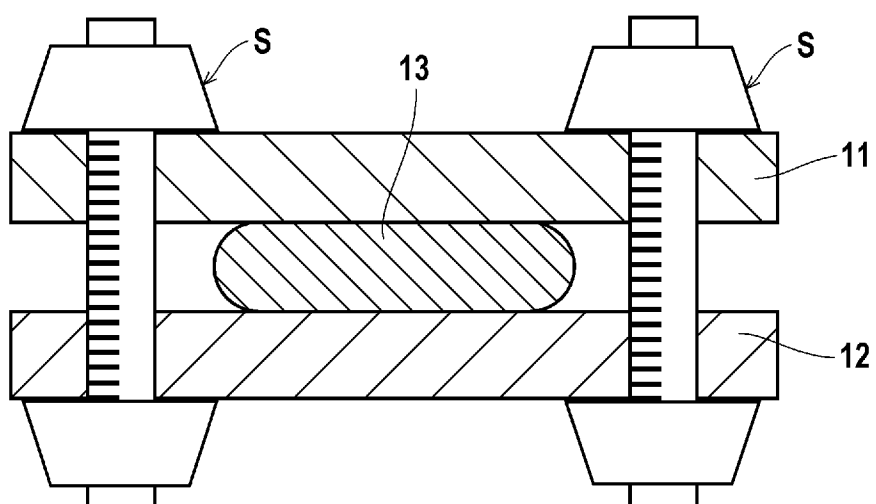
[図1]



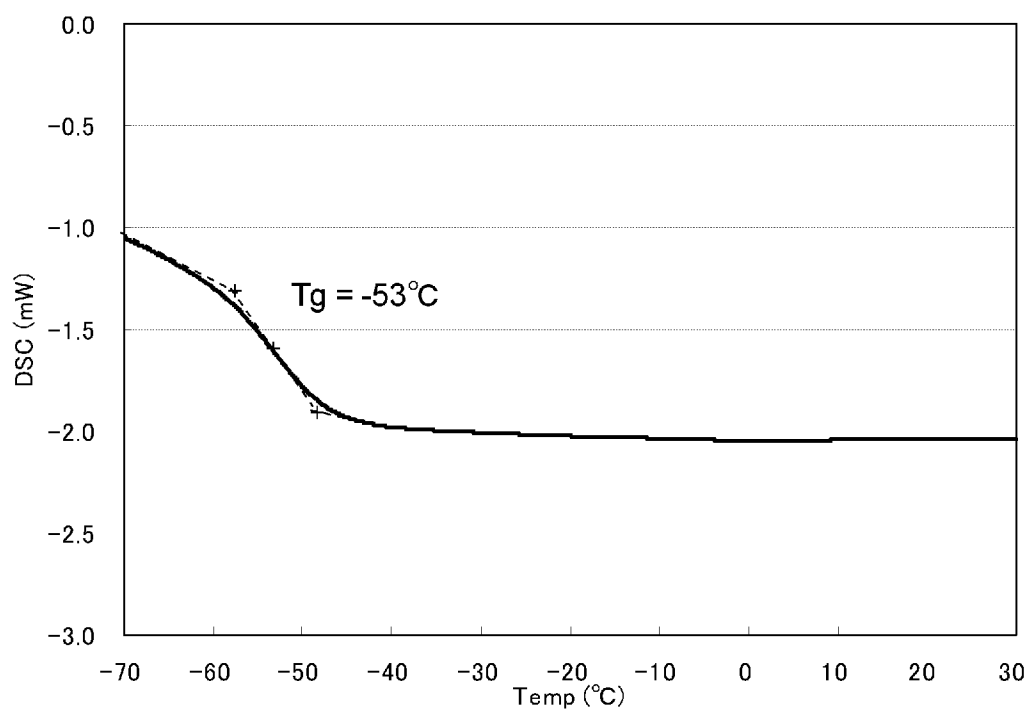
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/173089 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), paragraphs [0007] to [0010], [0018] to [0101] & US 2014/0127579 A1	1-6, 8-20 7
A	JP 2013-175396 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 September 2013 (05.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2013-8667 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May 2015 (20.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-12357 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/173089 A1（日本ゼオン株式会社）2012. 12. 20, [0007]-[0010], [0018]-[0101] & US 2014/0127579 A1	1-6, 8-20 7
A	JP 2013-175396 A（日本ゼオン株式会社）2013. 09. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 重樹

4 X

4 1 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-8667 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 01. 10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2013-12357 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 01. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20