

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成28年5月12日(2016.5.12)

【公開番号】特開2015-191865(P2015-191865A)

【公開日】平成27年11月2日(2015.11.2)

【年通号数】公開・登録公報2015-067

【出願番号】特願2014-70094(P2014-70094)

【国際特許分類】

H 01M 10/0562 (2010.01)

H 01M 4/62 (2006.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

H 01M 4/13 (2010.01)

H 01B 1/06 (2006.01)

H 01B 1/08 (2006.01)

【F I】

H 01M 10/0562

H 01M 4/62 Z

H 01M 10/052

H 01M 4/13

H 01B 1/06 A

H 01B 1/08

【手続補正書】

【提出日】平成28年3月10日(2016.3.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質層と、負極活物質層と、無機固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、正極活物質層、負極活物質層、及び無機固体電解質層の少なくともいずれかの層が、下記置換基X、置換基Y、および置換基Zの少なくともいずれかをもつ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーと周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とを含有する全固体二次電池。

ただし、前記含窒素ポリマーは、上記置換基Xをもつ繰り返し単位を少なくとも有する

。 XはpKaが14以下である官能基を含有する基を表す。

Yは、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する基を表す。Yは他の含窒素ポリマー分子と連結して連結鎖を構成していてもよい。

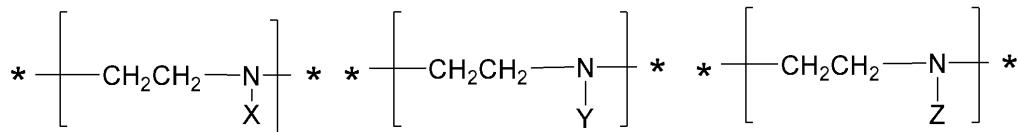
Zは窒素原子と結合して-NH-をなす水素原子、炭素数1~30のアルキル基を有する基、炭素数1~30のハロゲン化アルキル基を有する基、ケイ素数1~100のシリコーン鎖を有する基を表す。

【請求項2】

上記含窒素ポリマーが下記式(1-1)~(1-3)および(2-1)~(2-3)のいずれかで表される繰り返し単位を有する請求項1に記載の全固体二次電池。

ただし、前記含窒素ポリマーは、上記式(1-1)または(2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有する。

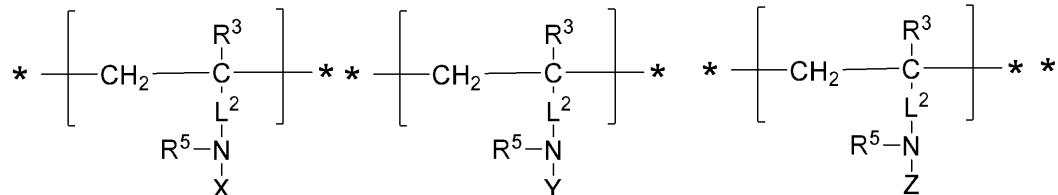
【化1】



(1-1)

(1-2)

(1-3)



(2-1)

(2-2)

(2-3)

R^3 は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R^5 は水素原子またはアルキル基を表す。

L^2 は単結合、アルキレン基、CO、O、またはこれらの組合せを示す。

X、Y、およびZは上記と同義である。

* は繰り返し単位間の連結部を表す。

【請求項3】

上記のZが、# - L^{R} - (L^1)_p - Z^1 で表される構造を有する請求項1または2に記載の全固体二次電池。

は含窒素ポリマーの基部に含まれる窒素原子と結合する部位を表す。

L^{R} は炭素数1～12のアルキレン基を表す。

L^1 はCO、NR^N、O、またはそれらの組合せを表す。pは0または1を表す。

R^N は水素原子または置換基を表す。

Z^1 は、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロゲン化アルキル基、ケイ素数1～100のシリコーン鎖を示す。

【請求項4】

上記置換基Xが、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、及び-COCH₂CO-から選択される官能基を有する基である請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体二次電池。

【請求項5】

上記置換基Yの数平均分子量が500～1,000,000である請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体二次電池。

【請求項6】

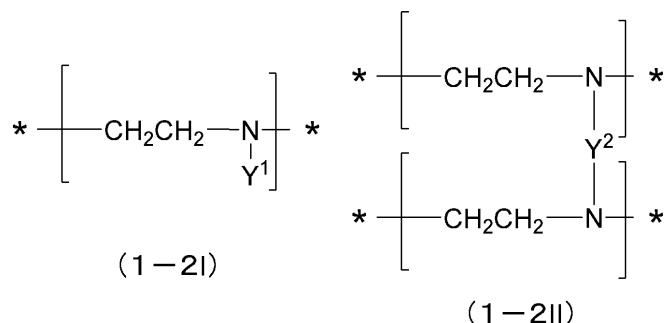
上記含窒素ポリマーが以下のいずれかの組み合わせで繰り返し単位を含む請求項2に記載の全固体二次電池。

- ・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-2)の繰り返し単位
- ・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-3)の繰り返し単位
- ・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-2)の繰り返し単位
- ・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-3)の繰り返し単位

【請求項7】

上記式(1-2)で表される繰り返し単位が下記式(1-2I)または式(1-2II)で表される請求項2または6に記載の全固体二次電池。

【化2】

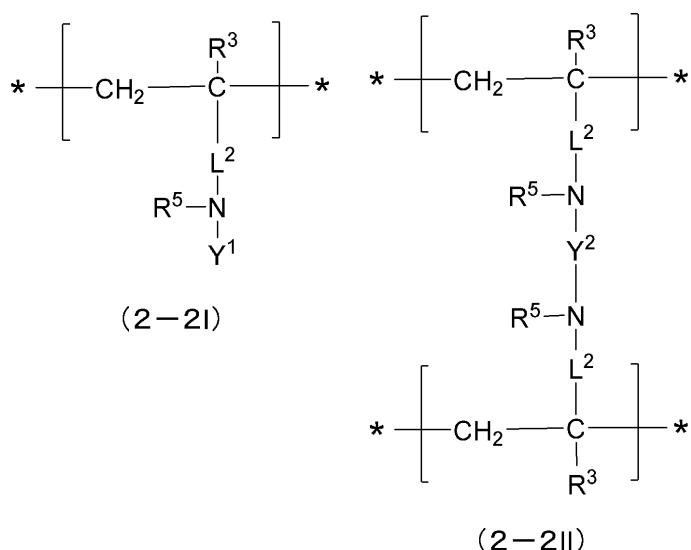


式中、*は繰り返し単位間の連結部を表す。Y¹は数平均分子量が500~1,000,000である、1価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。Y²は数平均分子量が500~1,000,000である、2価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。

【請求項8】

上記式(2-2)で表される繰り返し単位が下記式(2-2I)または式(2-2II)で表される請求項2、6および7のいずれか1項に記載の全固体二次電池。

【化3】

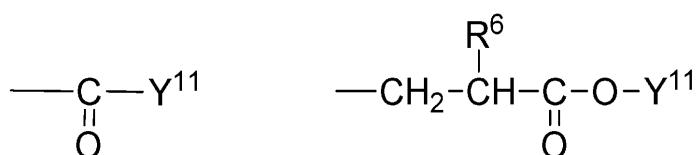


式中、R³、R⁵及びL²は、上記と同様の基を表す。Y¹は数平均分子量が500~1,000,000である、1価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。Y²は数平均分子量が500~1,000,000である、2価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。

【請求項9】

上記Y¹が下記式で表される請求項7または8に記載の全固体二次電池。

【化4】

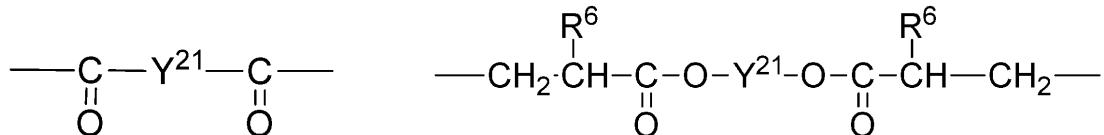


$Y^{1\cdot 1}$ は 1 値のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリアクリル鎖のいずれかを表す。 R^6 は水素原子かメチル基を表す。

【請求項 10】

上記 $Y^{2\cdot 1}$ が下記式で表される請求項 7 または 8 に記載の全固体二次電池。

【化 5】



$Y^{2\cdot 1}$ は 2 値のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリアクリル鎖のいずれかを表す。 R^6 は水素原子かメチル基を表す。

【請求項 11】

正極活物質層、負極活物質層、または無機固体電解質層がさらにリチウム塩を含有する請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

【請求項 12】

上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

【請求項 13】

上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる請求項 12 に記載の全固体二次電池。

• $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$
 $x = 0.3 \sim 0.7, y = 0.3 \sim 0.7$

• $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

• $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$

• $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

• $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_2 - x\text{Si}_y\text{P}_3 - y\text{O}_{12}$
 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$

• Li_3PO_4

• LiPON

• LiPOD

D は、 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、
Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及び Au
から選ばれた少なくとも 1 種

• LiAON

A は、 Si、B、Ge、Al、C、Ga 等から選ばれた
少なくとも 1 種

【請求項 14】

無機固体電解質用の固体電解質組成物であって、下記置換基 X、置換基 Y、および置換基 Z の少なくともいずれかをもつ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーと周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とを含有する固体電解質組成物。

ただし、前記含窒素ポリマーは、上記置換基 X をもつ繰り返し単位を少なくとも有する

X は pK_a が 1.4 以下である官能基を含有する基を表す。

Y は、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する基を表す。 Y は他の含窒素ポリマー分子と連結して連結鎖を構成していてもよい。

Z は窒素原子と結合して $-\text{NH}-$ をなす水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を有する基、炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化アルキル基を有する基、ケイ素数 1 ~ 100 のシリコーン鎖を有する基を表す。

【請求項 15】

無機固体電解質 100 質量部に対して含窒素ポリマーを 0.1 質量部以上 20 質量部以下で含有させた請求項 14 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 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 17】

請求項 14 または 15 に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

【請求項 18】

請求項 17 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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

上記の課題は、以下の手段により解決された。

[1] 正極活物質層と、負極活物質層と、無機固体電解質層とを有する全固体二次電池であって、正極活物質層、負極活物質層、及び無機固体電解質層の少なくともいずれかの層が、下記置換基 X、置換基 Y、および置換基 Z の少なくともいずれかをもつ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーと周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とを含有する全固体二次電池。

ただし、上記含窒素ポリマーは、上記置換基 X をもつ繰り返し単位を少なくとも有する。

X は pKa が 14 以下である官能基を含有する基を表す。

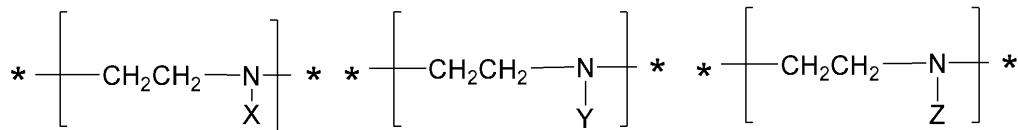
Y は、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する基を表す。Y は他の含窒素ポリマー分子と連結して連結鎖を構成していてもよい。

Z は窒素原子と結合して -NH- をなす水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を有する基、炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化アルキル基を有する基、ケイ素数 1 ~ 100 のシリコーン鎖を有する基を表す。

[2] 上記含窒素ポリマーが下記式 (1-1) ~ (1-3) および (2-1) ~ (2-3) のいずれかで表される繰り返し単位を有する [1] に記載の全固体二次電池。

ただし、上記含窒素ポリマーは、上記式 (1-1) または (2-1) で表される繰り返し単位を少なくとも有する。

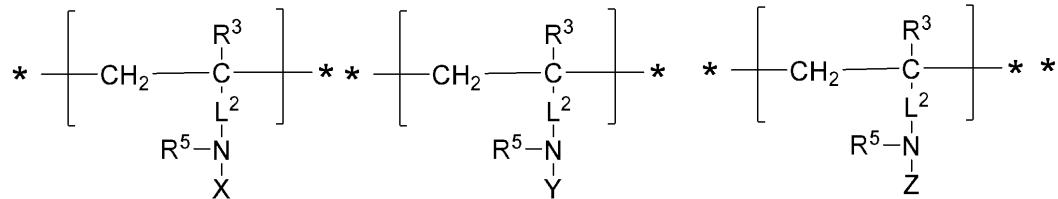
【化1】



(1-1)

(1-2)

(1-3)



(2-1)

(2-2)

(2-3)

R^3 は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R^5 は水素原子またはアルキル基を表す。

L^2 は単結合、アルキレン基、CO、O、またはこれらの組合せを示す。

X、Y、およびZは上記と同義である。

*は繰り返し単位間の連結部を表す。

[3] 上記のZが、# - L^{R} - (L^1)_p - Z^1 で表される構造を有する[1]または[2]に記載の全固体二次電池。

#は含窒素ポリマーの基部に含まれる窒素原子と結合する部位を表す。

L^{R} は炭素数1~12のアルキレン基を表す。

L^1 はCO、NR^N、O、またはそれらの組合せを表す。pは0または1を表す。

R^{N} は水素原子または置換基を表す。

Z^1 は、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のハロゲン化アルキル基、ケイ素数1~100のシリコーン鎖を示す。

[4] 上記置換基Xが、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、及び-COCH₂CO-から選択される官能基を有する基である[1]~[3]のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

[5] 上記置換基Yの数平均分子量が500~1,000,000である[1]~[4]のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

[6] 上記含窒素ポリマーが以下のいずれかの組み合わせで繰り返し単位を含む[2]に記載の全固体二次電池。

・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-2)の繰り返し単位

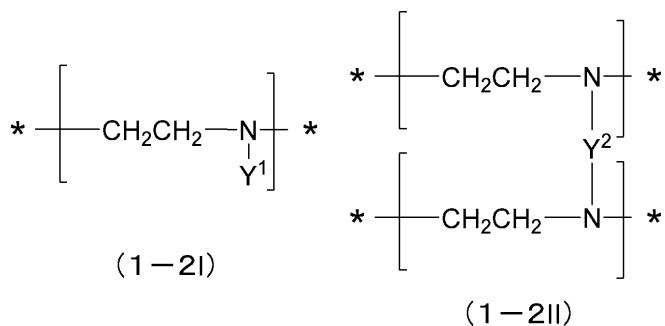
・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-3)の繰り返し単位

・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-2)の繰り返し単位

・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-3)の繰り返し単位

[7] 上記式(1-2)で表される繰り返し単位が下記式(1-2I)または式(1-2II)で表される[2]または[6]に記載の全固体二次電池。

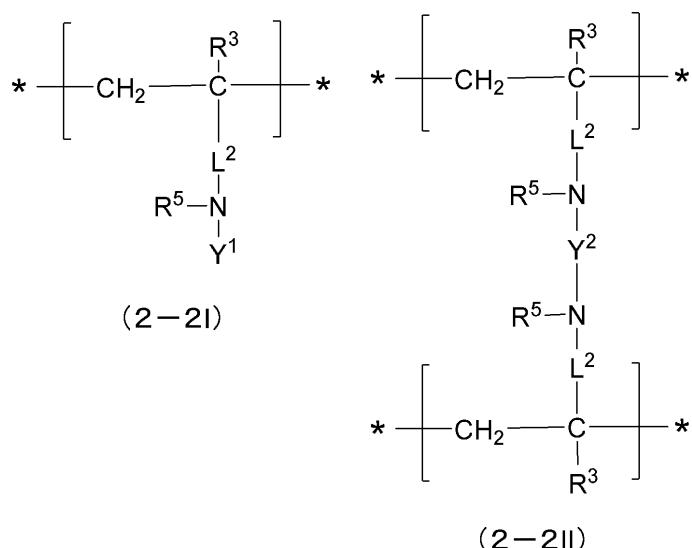
【化2】



式中、*は繰り返し単位間の連結部を表す。Y¹は数平均分子量が500~1,000,000である、1価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。Y²は数平均分子量が500~1,000,000である、2価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。

[8] 上記式(2-2)で表される繰り返し単位が下記式(2-2I)または式(2-2II)で表される[2]、[6]および[7]のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

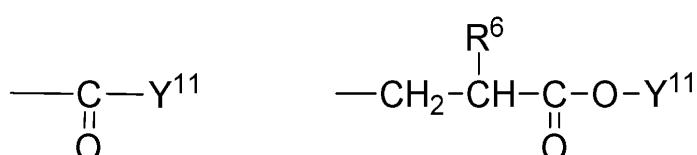
【化3】



式中、R³、R⁵及びL²は、上記と同様の基を表す。Y¹は数平均分子量が500~1,000,000である、1価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。Y²は数平均分子量が500~1,000,000である、2価の、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリアクリル鎖、ポリエーテル鎖、またはポリカーボネート鎖を有する基を表す。

[9] 上記Y¹が下記式で表される[7]または[8]に記載の全固体二次電池。

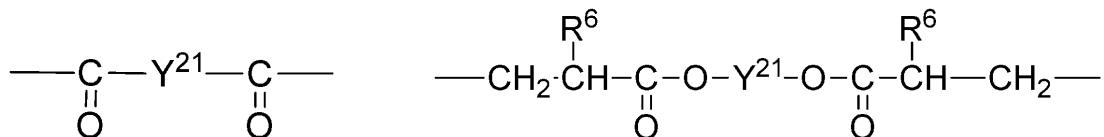
【化4】



Y¹¹は1価のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリアクリル鎖のいずれかを表す。R⁶は水素原子かメチル基を表す。

[10] 上記Y²¹が下記式で表される[7]または[8]に記載の全固体二次電池。

【化5】



Y²¹は2価のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリアクリル鎖のいずれかを表す。R⁶は水素原子かメチル基を表す。

[11] 正極活物質層、負極活物質層、または無機固体電解質層がさらにリチウム塩を含有する[1]～[10]のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

[12] 上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である[1]～[11]のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

[13] 上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる[12]に記載の全固体二次電池。

• Li_xLa_yTiO₃
x = 0.3 ~ 0.7, y = 0.3 ~ 0.7

• Li₇La₃Zr₂O₁₂

• Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO₄

• LiTi₂P₃O₁₂

• Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂
0 < x < 1, 0 < y < 1

• Li₃PO₄

• LiPON

• LiPOD

Dは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及びAu
から選ばれた少なくとも1種

• LiAON

Aは、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた
少なくとも1種

[14] 無機固体電解質用の固体電解質組成物であって、下記置換基X、置換基Y、および置換基Zの少なくともいずれかをもつ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーと周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とを含有する固体電解質組成物。

ただし、上記含窒素ポリマーは、上記置換基Xをもつ繰り返し単位を少なくとも有する。

XはpKaが14以下である官能基を含有する基を表す。

Yは、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する基を表す。Yは他の含窒素ポリマー分子と連結して連結鎖を構成していてもよい。

Zは窒素原子と結合して-NH-をなす水素原子、炭素数1～30のアルキル基を有する基、炭素数1～30のハロゲン化アルキル基を有する基、ケイ素数1～100のシリコーン鎖を有する基を表す。

[15] 無機固体電解質100質量部に対して含窒素ポリマーを0.1質量部以上20質量部以下で含有させた[14]に記載の固体電解質組成物。

[16] [14]または[15]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。

[17] [14]または[15]に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

[18] [17]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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

<含窒素ポリマー>

本発明においては、下記置換基X、置換基Y、および置換基Zの少なくともいずれかをもつ繰り返し単位を有する含窒素ポリマーを用いる。ただし、上記含窒素ポリマーは、下記置換基Xをもつ繰り返し単位を少なくとも有する。

XはpKaが14以下である官能基を含有する基を表す。

Yは、ヘテロ原子を含むポリマー鎖を有する基を表す。Yは他の含窒素ポリマー分子と連結して連結鎖を構成していてもよい。

Zは窒素原子と結合して-NH-をなす水素原子、炭素数1~30のアルキル基を有する基、炭素数1~30のハロゲン化アルキル基を有する基、ケイ素数1~100のシリコーン鎖を有する基を表す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

上記含窒素ポリマーは、下記式(1-1)~(1-3)および(2-1)~(2-3)のいずれかで表される繰り返し単位を有することが好ましい。ただし、上記含窒素ポリマーは、下記式(1-1)または(2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

上記含窒素ポリマーは共重合体であることが好ましく、以下のいずれかの組み合わせで繰り返し単位を含むことが好ましく、本発明は、以下の組み合わせのうち、式(1-1)または(2-1)で表される繰り返し単位を少なくとも有する組み合わせである。

- ・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-2)の繰り返し単位
- ・式(1-1)の繰り返し単位と式(1-3)の繰り返し単位
- ・式(1-2)の繰り返し単位と式(1-3)の繰り返し単位
- ・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-2)の繰り返し単位
- ・式(2-1)の繰り返し単位と式(2-3)の繰り返し単位
- ・式(2-2)の繰り返し単位と式(2-3)の繰り返し単位

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

【表1】

	好ましくは	より好ましくは	特に好ましくは mol比%
式1-1,2-1 (X部)	1~30	1~20	2~10
式1-2I,2-2I (Y1部)	0~60	5~50	10~40
式1-2II,2-2II (Y2部)	0~10	0~5	0~2
式1-3,2-3 (Z部)	10~90	10~80	10~70

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

含窒素ポリマーの具体的な構造を、樹脂が有する繰り返し単位の具体的な構造とその組合せにより以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記式中、k、l、m、及びnはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、kは0~80、lは0~90、mは0~80、nは0~70であり、且つ $k + l + m + n = 100$ である。ただし、本発明において、kは1~80である。p及びqはポリエステル鎖の連結数を示し、それぞれ独立に5~100, 000を表す。sは繰り返し単位を示し、1から100を表す。R'は水素原子又はアルコキシカルボニル基を表す。下記式中繰り返し単位に記載のないものは任意の重合モル比を取れるものとする。

なお、本発明の範囲外である、上記置換基Xをもつ繰り返し単位を有さない含窒素ポリマーも、参考として以下に記載する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

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。

なお、実施例中、酸価及びアミン価は電位差法（溶媒テトラヒドロフラン／水 = 100 / 10（体積比）、滴定液 0.01N 水酸化ナトリウム水溶液（酸価）、0.01N 塩酸水溶液（アミン価））により決定した。

また、合成例の各化合物の組成比は、各化合物に対応する前述の含窒素ポリマーの具体的な構造において、左に記載した繰り返し単位の組成比から順に記したものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

固体電解質組成物の調製

ジルコニア製 4.5 m L 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）9.0 g、例示化合物（A-64）の 30% ポリマー溶液 2.7 g（固形分 0.8 g）、LiTFSI（Aldrich 社製）0.2 g を加え、分散媒として、テトラヒドロフラン（THF）15.0 g を投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミル P-7 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。他の例示固体電解質組成物も同様の方法で調製した（下表 2 参照）。

ここで、固体電解質組成物 S-7～S-11 が本発明の固体電解質組成物であり、固体電解質組成物 S-1～S-6 および S-12 は参考例である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

<表の注釈>

試験 No. : 101～112 が参考例、113～118 が本発明、c で始まるものが比較例

LMO ; LiMn₂O₄ マンガン酸リチウム

LTO : Li₄Ti₅O₁₂ チタン酸リチウム

（商品名「エナマイトル - 106」、石原産業株式会社製）

NMC ; Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂

ニッケル、マンガン、コバルト酸リチウム

黒鉛：日本黒鉛工業製の球状化黒鉛粉末

正極活物質・負極活物質については上表のように変更し、同様に測定を行った。活物質の記載のないものは、上記二次電池用電極シートに対して、負極活物質層と正極活物質層を省略した電極シートを用いたことを意味する。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

上記の表 3 と同様の項目について、上記で合成した化合物 A-47、A-57 を用いた試験を行った。具体的には、試験 101 に対して、化合物 A-64 を上記の各化合物に代えた以外、同様にして評価試験を行った。結果は結着性において「A」、経時安定性について「B」の結果であった。イオン伝導性は、試験 101 とほぼ同等の結果であった。ここで、化合物 A-57 を用いた試験が本発明の固体電解質組成物を用いた試験であり、化合物 A-47 を用いた試験は参考例である。