

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7003917号

(P7003917)

(45)発行日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 10/0562(2010.01)

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

請求項の数 2 (全19頁)

(21)出願番号 特願2018-527550(P2018-527550)
 (86)(22)出願日 平成29年7月5日(2017.7.5)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/024711
 (87)国際公開番号 WO2018/012380
 (87)国際公開日 平成30年1月18日(2018.1.18)
 審査請求日 令和2年5月20日(2020.5.20)
 (31)優先権主張番号 特願2016-137639(P2016-137639)
 (32)優先日 平成28年7月12日(2016.7.12)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74)代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74)代理人 230118913
 弁理士 杉村 光嗣
 (74)代理人 100150360
 弁理士 寺嶋 勇太
 (72)発明者 前田 耕一郎
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 日本ゼオン株式会社内
 (72)発明者 小黒 寛樹
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 日本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質電池用バインダー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア-シェル構造を有する粒子状ポリマーと、有機溶媒とを含んでなる固体電解質電池用バインダー組成物であって、

前記粒子状ポリマーのコア部を構成する重合体の含有量と、シェル部を構成する重合体の含有量との質量比が、「コア部を構成する重合体」/「シェル部を構成する重合体」の比率にて、 $1/0.3 \sim 1/5$ であり、

前記コア部を構成する重合体は、ガラス転移温度が -50 以下であって、炭素-炭素二重結合を含んでなる共役ジエン系ポリマーであり、

前記シェル部を構成する重合体は、炭素-炭素二重結合の含有量が二重結合炭素に換算した量にて 20 質量%以下であって、ガラス転移温度が -50 より高い、固体電解質電池用バインダー組成物。

【請求項2】

前記有機溶媒の沸点は 100 以上である、請求項1に記載の固体電解質電池用バインダー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質電池の製造に用いることができる固体電解質電池用バインダー組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池等の二次電池は、携帯情報端末や携帯電子機器などの携帯端末に加えて、家庭用小型電力貯蔵装置、電動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車など、様々な用途での需要が増加している。

【0003】

用途が広がるに伴い、二次電池の更なる安全性の向上が要求されている。安全性を確保するために、液漏れを防止する方法や、可燃性の有機溶媒電解質に代えて、固体電解質を用いる方法が有効である。

【0004】

固体電解質としては、ポリエチレンオキサイドなどを用いる高分子固体電解質が知られているが（例えば、特許文献1など参照）、高分子固体電解質は可燃性材料である。また、固体電解質として、無機材料からなる無機固体電解質も提案されている（例えば、特許文献2など参照）。高分子固体電解質に比べ、無機固体電解質は、無機物からなる固体電解質であって不燃性物質であり、通常使用される有機溶媒電解質と比較し安全性が非常に高い。特許文献2に記載されているように、無機固体電解質を用いた高い安全性を備えた固体電解質二次電池の開発が進んでいる。

【0005】

固体電解質二次電池は、正極及び負極の間に、固体電解質層として無機固体電解質層を有する。特許文献3及び特許文献4には、固体電解質粒子と溶媒とを含む固体電解質層用スラリー組成物を、正極の正極活物質層上又は負極の負極活物質層上に塗布し乾燥する方法（塗布法）により固体電解質層を形成した全固体リチウム二次電池が記載されている。塗布法で電極活物質層や固体電解質層を形成する場合には、電極活物質や固体電解質を含むスラリー組成物の粘度や流動性が、塗布可能な条件の範囲にあることが必要である。また、スラリー組成物を塗布したのちに溶剤を乾燥してなる電極活物質層および固体電解質層には、電池としての特性を発現させるために電極活物質や固体電解質以外のバインダーなどの添加剤が重要である。例えば、特許文献5には、共役ジエン系ポリマーをバインダーとして使用し、共役ジエン系ポリマーを使用する際には共役ジエン系ポリマーをキシレン溶液に溶解してスラリー組成物に用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第4134617号公報

特開昭59-151770号公報

特開2009-176484号公報

特開2009-211950号公報

特開2015-115294号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者の検討によれば、特許文献3および4に記載の全固体リチウム二次電池では、固体電解質層内部や、電極活物質層内部のイオン伝導性が十分ではないために、電池の容量特性が不十分な場合があった。

【0008】

また、特許文献5のように固体電解質として無機固体電解質である Li_2S を用い、バインダーとして共役ジエン系ポリマーを用いると、スラリー組成物で発生した硫化物イオンが、共役ジエン系ポリマーの二重結合と反応し、架橋するため、電極活物質層や固体電解質層の柔軟性に劣っていた。そのため、特許文献5のスラリー組成物を用いて形成した電極活物質層や固体電解質層は、固体電解質電池を製造する際に慎重に取り扱う必要があるなど、プロセス性に劣っていた。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

また、固体電解質電池を製造する際には、スラリー組成物を塗布、乾燥した後の工程においてプレスを行うことがあるが、共役ジエン系ポリマーのみからなるバインダーを用いてプレスを行うと、電極活物質層や固体電解質層の表面が粗くなるため、得られる固体電解質電池の抵抗増加を抑制することができなかった。そのため、容量特性等の電池性能が悪化する虞があった。

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、固体電解質電池の製造の際のプロセス性に優れ、電池性能に優れた固体電解質電池を得ることができる固体電解質電池用バインダー組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、鋭意検討の結果、所定のコア - シェル構造を有する粒子状ポリマーを用いることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

即ち、本発明によれば、

(1) コア - シェル構造を有する粒子状ポリマーと、有機溶媒とを含んでなる固体電解質電池用バインダー組成物であって、前記粒子状ポリマーのコア部を構成する重合体の含有量と、シェル部を構成する重合体の含有量との質量比が、「コア部を構成する重合体」 / 「シェル部を構成する重合体」の比率にて、 $1 / 0.3 \sim 1 / 5$ である固体電解質電池用バインダー組成物、

(2) 前記コア部を構成する重合体は、ガラス転移温度が $- 50$ 以下であって、炭素 - 炭素二重結合を含んでなる、(1) 記載の固体電解質電池用バインダー組成物、

(3) 前記シェル部を構成する重合体は、炭素 - 炭素二重結合の含有量が二重結合炭素に換算した量にて 20 質量 % 以下であって、ガラス転移温度が $- 50$ より高い、(1) または (2) 記載の固体電解質電池用バインダー組成物、

(4) 前記有機溶媒の沸点は 100 以上である、(1) ~ (3) のいずれかに記載の固体電解質電池用バインダー組成物、

が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、固体電解質電池の製造の際のプロセス性に優れ、電池性能に優れた固体電解質電池を得ることができる固体電解質電池用バインダー組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の固体電解質電池用バインダー組成物について説明する。本発明の固体電解質電池用バインダー組成物は、コア - シェル構造を有する粒子状ポリマーと、有機溶媒とを含んでなる固体電解質電池用バインダー組成物であって、前記粒子状ポリマーのコア部を構成する重合体の含有量と、シェル部を構成する重合体の含有量との質量比が、「コア部を構成する重合体」 / 「シェル部を構成する重合体」の比率にて、 $1 / 0.3 \sim 1 / 5$ である。

【 0 0 1 5 】

本発明の固体電解質電池用バインダー組成物は、正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層の少なくとも 1 つに用いられる。なお、正極は集電体上に正極活物質層を有し、負極は集電体上に負極活物質層を有する。また、以下において、正極活物質層および負極活物質層を総称して電極活物質層ということがある。

【 0 0 1 6 】

(粒子状ポリマー)

本発明で用いる粒子状ポリマーは、コア - シェル構造を有し、コア部を構成する重合体の含有量と、シェル部を構成する重合体の含有量との質量比 (コア部を構成する重合体 / シ

10

20

30

40

50

エル部を構成する重合体)が、 $1/0.3$ 以下 $1/5$ 以上であり、好ましくは $1/0.5$ 以下、より好ましくは $1/0.7$ 以下であり、好ましくは $1/3$ 以上、より好ましくは $1/2.5$ 以上である。コア部を構成する重合体の含有量が多すぎると、粒子状ポリマーを用いて得られる固体電解質層や電極活物質層の剥離強度が低くなる。また、コア部を構成する重合体の含有量が少なすぎると、固体電解質層や電極活物質層を形成する際に用いるスラリー組成物の安定性が悪くなる。

【0017】

本発明に用いるコア・シェル構造を有する粒子状ポリマーは、コア部を構成する重合体からなる粒子の外側にシェル部を構成する重合体を実質部分的に位置してなる。ここで、「実質部分的に位置してなる」とは、コア部を構成する重合体からなる粒子がシェル部を構成する重合体により完全には被覆されず、粒子の表面にコア部を構成する重合体およびシェル部を構成する重合体が露出している状態である。このような構造としては、例えば、球状の粒子であってコア部とシェル部とが異なる重合体から形成されるコア・シェル構造において、コア部の一部分がシェル部に露出した構造である雪ダルマ構造；球状の粒子（コア部を構成する粒子）の表面に別種の粒子（シェル部を構成する重合体）が埋め込まれて一体化した構造であるイイダコ様構造などが挙げられる。また、上記のような各種の異相構造の2以上のものがさらに組み合されて一つの複合粒子を形成したものでよい。

10

【0018】

（コア部）

コア部を構成する重合体としては、ガラス転移温度が -50 以下であって、炭素-炭素二重結合を含んでなるポリマーが好ましい。このようなポリマーとしては、特に限定されないが、ジエン系モノマーを重合または共重合してなる共役ジエン系ポリマーが好ましい。

20

【0019】

共役ジエン系ポリマーとしては、ジエン系モノマーを重合することにより得られる共役ジエン単量体単位を含むポリマーであれば格別に限定はされないが、共役ジエンホモポリマー及び共役ジエン系共重合ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に用いられる。

【0020】

共役ジエンホモポリマーは、ジエン系モノマーのみを重合してなる重合体であれば良く、工業的に一般に用いるものを格別な限定なく用いることができる。共役ジエンホモポリマーの共役ジエン単量体単位を形成するジエン系モノマーとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン、シアノブタジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエンやイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらジエン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【0021】

共役ジエンホモポリマーの具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリシアノブタジエン、及びポリペンタジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、ポリブタジエンやポリイソプレンが好ましく、ポリブタジエンがより好ましい。共役ジエンホモポリマーの重合様式としては、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択すれば良い。また、共役ジエンホモポリマーの製造方法としては、特に限定されず、公知の方法により製造すれば良い。

40

【0022】

また、共役ジエン系共重合ポリマーとしては、共役ジエン単量体単位を少なくとも含む共重合ポリマーであれば格別な限定はない。共役ジエン系共重合ポリマーの共役ジエン単量体単位を形成するジエン系モノマーとしては、上述した共役ジエンホモポリマーと同様のものを用いることができる。

【0023】

また、共役ジエン系共重合ポリマーの共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を形成する

50

モノマーとしては、ジエン系モノマーと共重合可能なモノマーであれば格別な限定はないが、例えば、シアノ基含有ビニル単量体、アミノ基含有ビニル単量体、ピリジル基含有ビニル単量体、アルコキシ基含有ビニル単量体、芳香族ビニル単量体などが挙げられる。これらの中でもシアノ基含有ビニル単量体や芳香族ビニル単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体がより好ましい。これらの、ジエン系モノマーと共重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 2 4 】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、２-メチルスチレン、３-メチルスチレン、４-メチルスチレン、２，４-ジイソプロピルスチレン、２，４-ジメチルスチレン、４-*t*-ブチルスチレン、５-*t*-ブチル-２-メチルスチレン、*N*，*N*-ジメチルアミノエチルスチレン、*N*，*N*-ジエチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらのなかでも、スチレンや α -メチルスチレンが特に好ましい。これら芳香族ビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。

10

シアノ基含有ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

共役ジエン系共重合ポリマー中における、共役ジエン単量体単位と、共役ジエン単量体単位以外の単量体単位（共重合可能な単量体の単位）との割合は、使用目的に応じて適宜選択すれば良く、「共役ジエン単量体単位／共重合可能な単量体の単位」の質量比で、好ましくは７０／３０以上、より好ましくは８０／２０以上である。なお、共役ジエン系共重合ポリマー中における共役ジエン単量体単位の割合は、通常、１００質量％未満である。

20

【 0 0 2 6 】

共役ジエン系ポリマーとして、上記共役ジエンホモポリマー及び上記共役ジエン系共重合ポリマーのそれぞれを、単独で、または、２種以上組み合わせ用いることができるが、共役ジエンホモポリマーと共役ジエン系共重合ポリマーとを組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 7 】

また、コア部を構成する重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、 -50 以下であることが好ましい。コア部を構成する重合体のガラス転移温度がこの範囲であると、ガラス転移温度が高すぎるためにコア部の密着力が不足する、という現象を抑えることができる。

30

【 0 0 2 8 】

（シェル部）

前記シェル部を構成する重合体としては、炭素-炭素二重結合の含有量が二重結合炭素に換算した量にて２０質量％以下であって、ガラス転移温度が -50 より高いポリマーが好ましい。このようなポリマーとしては、特に限定されないが、（メタ）アクリレート系モノマーを重合または共重合してなるアクリレート系ポリマーが好ましい。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタアクリレートのことを意味する。

【 0 0 2 9 】

（メタ）アクリレート系モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、２-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；２-メトキシエチルアクリレート、２-エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸アルコキシエステル；２-（パーフルオロブチル）エチルアクリレート、２-（パーフルオロペンチル）エチルアクリレート等の２-（パーフルオロアルキル）エチルアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメ

40

50

タクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸アルコキシエステル；2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロペンチル)エチルメタクリレート等の2-(パーフルオロアルキル)エチルメタクリレート；ベンジルアクリレート；ベンジルメタクリレート；などが挙げられる。これらのなかでも、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレートのうちの少なくとも1種類を含むことが特に好ましい。また、(メタ)アクリレート系モノマーは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0030】

シェル部を構成する重合体に含まれる(メタ)アクリレート系モノマーから導かれるモノマー単位の含有割合は、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは60質量%以上100質量%以下である。

【0031】

また、(メタ)アクリレート系モノマーを共重合させる場合における、(メタ)アクリレート系モノマーと共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系単量体；アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル化合物；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル等のグリシジル基含有単量体；などが挙げられる。前記共重合可能な単量体として、これらの複数種を併用してもよい。

20

30

【0032】

また、シェル部を構成する重合体の炭素-炭素二重結合の含有量は、二重結合炭素に換算した量にて20質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、0質量%である(即ち、炭素-炭素二重結合を含まない)ことが更に好ましい。シェル部を構成する重合体の炭素-炭素二重結合の含有量がこの範囲であることにより、炭素-炭素二重結合の含有量が多すぎるために、固体電解質層や電極活物質層を形成する際に用いるスラリー組成物中で発生する硫化物イオンと粒子状ポリマーとが反応して架橋する、という現象を抑えることができる。そのため、得られる固体電解質層や電極活物質層の柔軟性を十分なものとすることができる。

40

【0033】

また、シェル部を構成する重合体のガラス転移温度(T_g)は、-50より高いことが好ましく、-40以上であることがより好ましい。シェル部を構成する重合体のガラス転移温度がこの範囲であると、バインダー組成物とした際に、シェル部のガラス転移温度が低すぎるために粒子状ポリマーが互着して粒子の凝集体が生成しやすくなる、という現象を抑えることができる。

50

【 0 0 3 4 】

(粒子状ポリマーの製造)

コア - シェル構造を有する粒子状ポリマーは、コア部を構成する重合体の存在下で、シェル部を構成する重合体を導く単量体を (共) 重合することにより得ることができる。コア部を構成する重合体の存在下で、シェル部を構成する重合体を導く単量体を (共) 重合する方法としては、特に限定されないが、例えば、コア部を構成する重合体からなる粒子の水性分散液中にて、シェル部を構成する重合体を導く単量体を乳化重合する方法が挙げられる。これにより、コア部を構成する重合体からなる粒子の外側にシェル部を構成する重合体を実質部分的に位置してなる粒子状ポリマーを得ることができる。なお、「 (共) 重合」とは、重合または共重合を意味する。また、粒子状ポリマーの製造に用いられる、コア部を構成する重合体は、シード重合により形成されていてもよい。その場合、上述した「コア部を構成する重合体の含有量」には、シード部分は含めない

10

重合方式としては、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式を用いてもよく、また、重合圧力、重合温度および重合時間は格別限定されず、公知の条件を採用することができる。

【 0 0 3 5 】

乳化重合は、通常は常法により行う。例えば、「実験化学講座」第 28 巻、(発行元：丸善 (株)、日本化学会編) に記載された方法で行う。すなわち、攪拌機および加熱装置付きの密閉容器に水と、分散剤、乳化剤、架橋剤などの添加剤と、重合開始剤と、単量体の溶液とを所定の組成になるように加え、容器中の単量体組成物を攪拌して単量体等を水に乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させて重合を開始する方法である。あるいは、単量体組成物を乳化させた後に密閉容器に入れ、同様に反応を開始させる方法である。乳化重合に際しては、乳化重合反応に一般に使用される、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、キレート剤、電解質、脱酸素剤などの各種添加剤を、重合用副資材として使用することができる。

20

【 0 0 3 6 】

乳化重合に用いる界面活性剤は、所望の粒子が得られる限り任意のものを用いることができる。界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、界面活性剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【 0 0 3 7 】

界面活性剤の量は、所望の粒子が得られる限り任意であり、シェル部を構成する重合体を導く単量体の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上、より好ましくは 1 質量部以上であり、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下である。

【 0 0 3 8 】

また、重合反応に際しては、通常、重合開始剤を用いる。この重合開始剤としては、所望の粒子が得られる限り任意のものを用いることができる。重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム (NaPS)、過硫酸アンモニウム (APS)、過硫酸カリウム (KPS) 等が挙げられる。中でも過硫酸ナトリウム及び過硫酸アンモニウムが好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。重合開始剤として過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを用いることで、得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性の低下を抑制することができる。

40

【 0 0 3 9 】

また、重合させる際に、その重合系には、分子量調整剤又は連鎖移動剤が含まれていてもよい。分子量調整剤又は連鎖移動剤としては、例えば、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 t -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ステアリルメルカプタン等のアルキルメルカプタン；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物；ターピノレン；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物；2, 6-ジ

50

- t - ブチル - 4 - メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物；アリールアルコール等のアリール化合物；ジクロロメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物；チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2 - エチルヘキシルチオグリコレート、ジフェニルエチレン、 α - メチルスチレンジイマー；などが挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0040】

（固体電解質電池用バインダー組成物）

本発明の固体電解質電池用バインダー組成物は、上記コア - シェル構造を含む粒子状ポリマーと、有機溶媒を含んでなる。

10

【0041】

粒子状ポリマーが水系分散液として得られた場合には、溶媒を有機溶媒に溶媒交換することが好ましい。なお、水系分散液の溶媒は、水などの水系の溶媒である。溶媒交換は、公知の方法により行うことができる。例えば、ロータリーエバポレーターに水系分散液及び有機溶媒を入れ、減圧して所定の温度にて溶媒交換及び脱水操作を行うことができる。

【0042】

なお、本発明に用いられる固体電解質電池用バインダー組成物の固形分濃度は、好ましくは1質量%以上40質量%以下である。また、溶媒交換後の粒子状ポリマーを含む有機溶媒中の水分量は、好ましくは1000ppm未満であり、より好ましくは500ppm未満であり、さらに好ましくは100ppm未満である。

20

【0043】

（有機溶媒）

本発明に用いる有機溶媒としては、沸点が100以上の有機溶媒が好ましい。沸点が100以上の有機溶媒としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類；酢酸ブチルなどのエステル類が好ましく、キシレンがより好ましい。なお、これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して用いることができる。

また、溶媒交換においては、上記にて例示した有機溶媒を用いることが好ましい。

【0044】

（固体電解質電池）

30

本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いて、正極活物質層、負極活物質層、及び固体電解質層の少なくとも一層、好ましくは全ての層を形成することにより、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、これらの正・負極活物質層間に配置された固体電解質層とを有する固体電解質電池が得られる。正極は集電体上に正極活物質層を有し、負極は集電体上に負極活物質層を有する。以下において、固体電解質層、正極活物質層、及び負極活物質層について説明する。

【0045】

（固体電解質層）

固体電解質層は、固体電解質粒子及び固体電解質層用バインダーを含む固体電解質層用スラリー組成物を、後述する正極活物質層または負極活物質層の上に塗布し、乾燥することにより形成される。固体電解質層用スラリー組成物は、固体電解質粒子、固体電解質層用バインダー、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。なお、有機溶媒としては、上記の固体電解質電池用バインダー組成物で例示するものと同様のものを用いることができる。

40

【0046】

（固体電解質粒子）

固体電解質は粉碎工程を経たものを用いるため粒子状であるが、完全な球形ではなく不定形である。一般に微粒子の大きさは、レーザー光を粒子に照射し散乱光を測定する方法などにより測定されるが、この場合の粒子径は1個の粒子としては形状を球形と仮定した値である。複数の粒子をまとめて測定した場合、相当する粒子径の粒子の存在割合を粒度分

50

布として表すことができる。

【0047】

固体電解質粒子の平均粒子径は、分散性及び塗工性の良好な固体電解質層用スラリー組成物を得ることができる観点から、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下である。なお、固体電解質粒子の平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる個数平均粒子径である。

【0048】

固体電解質粒子は、リチウムイオンの伝導性を有していれば特に限定されないが、結晶性の無機リチウムイオン伝導体、又は非晶性の無機リチウムイオン伝導体を含むことが好ましい。

10

【0049】

結晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、 Li_3N 、 $\text{LiSiCON}(\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4)$ 、ペロブスカイト型 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiPON}(\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x)$ 、 $\text{Thio-LiSiCON}(\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4)$ などが挙げられる。

【0050】

非晶性の無機リチウムイオン伝導体としては、S（硫黄原子）を含有し、かつ、イオン伝導性を有するもの（硫化物固体電解質材料）であれば特に限定されるものではない。ここで、本発明の固体電解質電池用バインダー組成物が用いられる固体電解質電池が、全固体リチウム二次電池である場合、用いられる硫化物固体電解質材料として、 Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。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。メカニカルミリング法によれば、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。

20

【0051】

上記第13族～第15族の元素としては、例えばAl、Si、Ge、P、As、Sb等を挙げることができる。また、第13族～第15族の元素の硫化物としては、具体的には、 Al_2S_3 、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 等を挙げることができる。中でも、第14族または第15族の硫化物を用いることが好ましい。特に、 Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 材料または $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料であることが好ましく、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料であることがより好ましい。これらは、 Li イオン伝導性が優れているからである。

30

【0052】

また、硫化物固体電解質材料は、架橋硫黄を有することが好ましい。架橋硫黄を有することで、イオン伝導性が高くなるからである。さらに、硫化物固体電解質材料が架橋硫黄を有する場合、通常、正極活物質との反応性が高く、高抵抗層が生じやすい。しかし、本発明においては、コア-シェル構造を有する粒子状ポリマーを含むバインダー組成物を用いるため、高抵抗層の発生を抑制できるという本発明の効果を十分に発揮することができる。なお、「架橋硫黄を有する」ことは、例えば、ラマン分光スペクトルによる測定結果、原料組成比、NMRによる測定結果等を考慮することで判断することができる。

40

【0053】

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 材料または $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 材料における Li_2S のモル分率は、より確実に架橋硫黄を有する硫化物固体電解質材料を得ることができる観点から、例えば50モル%以上74モル%以下の範囲内、中でも60モル%以上74モル%以下の範囲内であることが好ましい。

【0054】

また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、その硫化物ガラスを熱処理して得られる結晶化硫化物ガラスであっても良い。硫化物ガラスは、例えば、上述した

50

非晶質化法により得ることができる。結晶化硫化物ガラスは、例えば、硫化物ガラスを熱処理することにより得ることができる。

【0055】

特に、硫化物固体電解質材料が、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ で表される結晶化硫化物ガラスであることが好ましい。 Li イオン伝導度が特に優れているからである。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を合成する方法としては、例えば、 Li_2S および P_2S_5 を、モル比70:30で混合し、ボールミルで非晶質化することで、硫化物ガラスを合成し、得られた硫化物ガラスを150 ~ 360 で熱処理することにより、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を合成することができる。

【0056】

(固体電解質層用バインダー)

固体電解質層用バインダーは、固体電解質粒子同士を結着して固体電解質層を形成するために用いられる。固体電解質層用バインダーとしては、本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることが好ましい。本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることにより、固体電解質層用スラリー組成物中で発生する硫化物イオンと粒子状ポリマーとが反応して架橋するという現象を抑えることができる。そのため、得られる固体電解質層の柔軟性を十分なものとすることができる。

【0057】

(正極活物質層)

正極活物質層は、正極活物質、固体電解質粒子及び正極用バインダーを含む正極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。正極活物質層用スラリー組成物は、正極活物質、固体電解質粒子、正極用バインダー、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

【0058】

(正極活物質)

正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な化合物である。正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

【0059】

無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

【0060】

有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。

【0061】

本発明で用いる正極活物質の平均粒子径は、負荷特性、充放電サイクル特性などの電池特性の向上の観点、また、充放電容量が大きい固体電解質二次電池を得ることができ、かつ正極活物質層用スラリー組成物の取扱い、および正極を製造する際の取扱いが容易である観点から、通常0.1 μm 以上50 μm 以下、好ましくは1 μm 以上20 μm 以下である。なお、正極活物質の平均粒子径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる個数平均粒子径である。

【0062】

(固体電解質粒子)

固体電解質粒子は、固体電解質層において例示したものと同一ものを用いることができる。

【0063】

正極活物質と固体電解質粒子との質量比率は、好ましくは正極活物質：固体電解質粒子 =

10

20

30

40

50

90 : 10 ~ 50 : 50、より好ましくは正極活物質：固体電解質粒子 = 60 : 40 ~ 80 : 20 である。正極活物質の質量比率がこの範囲にあると、正極活物質の質量比率が少なすぎるために、電池内の正極活物質量が低減する結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。また、固体電解質粒子の質量比率が少なすぎるため、導電性が十分に得られず正極活物質を有効に利用することができない結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。

【0064】

(正極用バインダー)

正極用バインダーは、正極活物質および固体電解質粒子を結着して正極活物質層を形成するために用いられる。正極用バインダーとしては、本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることが好ましい。本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることにより、正極活物質層用スラリー組成物中で発生する硫化物イオンと粒子状ポリマーとが反応して架橋するという現象を抑えることができる。そのため、得られる正極活物質層の柔軟性を十分なものとすることができる。

10

【0065】

正極活物質層用スラリー組成物中の正極用バインダーの含有量は、電池反応を阻害せずに、電極から正極活物質が脱落するのを防ぐことができる観点から、固形分相当で正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下である。

【0066】

正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒としては、上記の固体電解質電池用バインダー組成物で例示するものと同様のものを用いることができる。正極活物質層用スラリー組成物中の有機溶媒の含有量は、固体電解質の分散性を保持しながら、良好な塗料特性を得ることができる観点から、正極活物質100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは30質量部以上であり、好ましくは80質量部以下、より好ましくは70質量部以下である。

20

【0067】

正極活物質層用スラリー組成物は、上記成分の他に、必要に応じて添加される他の成分として、導電剤、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含んでいてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

30

【0068】

(導電剤)

導電剤は、導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。

【0069】

(補強材)

補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。

【0070】

(負極活物質層)

負極活物質層は、負極活物質を含んでなる。

【0071】

(負極活物質)

負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素の同素体が挙げられる。前記炭素の同素体からなる負極活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することも出来る。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。金属材料の場合は金属箔または金属板をそのまま電極として用いることができるが、粒子状でも

40

50

良い。

【0072】

負極活物質が粒子状である場合には、負極活物質層は、負極活物質、固体電解質粒子及び負極用バインダーを含む負極活物質層用スラリー組成物を、後述する集電体表面に塗布し、乾燥することにより形成される。負極活物質層用スラリー組成物は、負極活物質、固体電解質粒子、負極用バインダー、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分を混合することにより製造される。

【0073】

負極活物質が粒子状の場合、負極活物質の平均粒子径は、初期効率、負荷特性、充放電サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0074】

負極活物質と固体電解質粒子との質量比率は、好ましくは負極活物質：固体電解質粒子 = $90:10 \sim 50:50$ 、より好ましくは負極活物質：固体電解質粒子 = $60:40 \sim 80:20$ である。負極活物質の質量比率がこの範囲であると、負極活物質の質量比率が少なすぎるために、電池内の負極活物質量が低減し、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。また、固体電解質粒子の質量比率が少なすぎるために、十分な導電性が得られず負極活物質を有効に利用できない結果、電池としての容量低下につながる、という現象を抑えることができる。

【0075】

20

(負極用バインダー)

負極用バインダーは、負極活物質および固体電解質粒子を結着して負極活物質層を形成するために用いられる。負極用バインダーとしては、本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることが好ましい。本発明の固体電解質電池用バインダー組成物を用いることにより、負極活物質層用スラリー組成物中で発生する硫化物イオンと粒子状ポリマーとが反応して架橋するという現象を抑えることができる。そのため、得られる負極活物質層の柔軟性を十分なものとすることができる。

【0076】

負極活物質が粒子状の場合、負極活物質層用スラリー組成物中の負極用バインダーの含有量は、電池反応を阻害せずに、電極から負極活物質が脱落するのを防ぐ観点から、負極活物質 100 質量部に対して、固形分相当で好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.2 質量部以上であり、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 4 質量部以下である。

30

【0077】

なお、負極活物質層用スラリー組成物中の固体電解質粒子、有機溶媒及び必要に応じて添加される他の成分は、上記の正極活物質層で例示するものと同様のものを用いることができる。

【0078】

(集電体)

正極活物質層及び負極活物質層の形成に用いる集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有する観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ $0.001 \sim 0.5\text{ mm}$ 程度のシート状のものが好ましい。集電体は、上述した正・負極活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤブラシ等が使用される。また、集電体と正・負極活物質層との接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

40

【0079】

50

上記の各スラリー組成物（固体電解質層用スラリー組成物、正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物）の混合方法は特に限定はされないが、例えば、攪拌式、振とう式、および回転式などの混合装置を使用した方法が挙げられる。また、ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、サンドミル、ロールミル、および遊星式混練機などの分散混練装置を使用した方法が挙げられ、固体電解質粒子の凝集を抑制できるという観点からプラネタリーミキサー、ボールミル又はビーズミルを使用した方法が好ましい。

【0080】

（固体電解質電池の製造）

固体電解質電池における正極は、集電体上に正極活物質層を形成することにより形成される。ここで、正極活物質層は、上記の正極活物質層用スラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

10

【0081】

また、固体電解質電池における負極は、負極活物質が金属箔又は金属板である場合にはそのまま負極として用いてもよい。また、負極活物質が粒子状である場合には、正極の集電体とは別の集電体上に負極活物質層を形成することにより形成される。ここで、負極活物質層は、上記の負極活物質層用スラリー組成物を正極の集電体とは別の集電体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0082】

次いで、形成した正極活物質層または負極活物質層の上に、固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥して固体電解質層を形成する。そして、固体電解質層を形成しなかった電極と、上記の固体電解質層を形成した電極とを貼り合わせることで、固体電解質電池素子を製造する。

20

【0083】

正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法は特に限定されず、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常5～300 μm、好ましくは10～250 μmになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって電極活物質層に亀裂が入ったり、電極活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く有機溶媒が揮発するように調整する。更に、乾燥後の電極をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやカレンダープレスなどの方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、プレスを行うことにより、本発明のバインダー組成物を用いて形成された層において、粒子状ポリマーが潰され、コア部を構成する重合体が粒子状ポリマーの表面に十分に露出する。そのため、粒子状ポリマーが有する密着性を十分に発揮することができる。

30

【0084】

乾燥温度は、有機溶媒が十分に揮発する温度で行う。具体的には、正極用バインダーおよび負極用バインダーの熱分解なく良好な活物質層を形成することが可能となる観点から、50～250 が好ましく、さらには80～200 が好ましい。乾燥時間については、特に限定されることはないが、通常10～60分の範囲で行われる。

40

【0085】

固体電解質層用スラリー組成物を、正極活物質層又は負極活物質層へ塗布する方法は特に限定されず、上述した正極活物質層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物の集電体への塗布方法と同様の方法により行われる。中でも、薄膜の固体電解質層を形成できるという観点からグラビア法が好ましい。塗布する量も特に制限されないが、有機溶媒を除去した後に形成される固体電解質層の厚さが通常2～20 μm、好ましくは3～15 μmになる程度の量である。乾燥方法、乾燥条件及び乾燥温度も、上述の正極活物質

50

層用スラリー組成物および負極活物質層用スラリー組成物と同様である。

【0086】

更に、上記の固体電解質層を形成した電極と固体電解質層を形成しなかった電極とを貼り合わせた積層体を、加圧することが好ましい。加圧方法としては特に限定されず、例えば、平板プレス、ロールプレス、C I P (Cold Isostatic Press) などが挙げられる。加圧プレスする圧力は、電極と固体電解質層との各界面における抵抗、更には各層内の粒子間の接触抵抗が低くなり良好な電池特性を示す観点から、好ましくは5 ~ 700 MPa、より好ましくは7 ~ 500 MPaである。

【0087】

加圧を行うことにより、本発明のバインダー組成物を用いて形成された層において、粒子状ポリマーが潰され、コア部を構成する重合体が粒子状ポリマーの表面に十分に露出する。そのため、粒子状ポリマーが有する密着性を十分に発揮することができる。

10

【0088】

正極活物質層または負極活物質層のどちらに固体電解質層用スラリー組成物を塗布するかは特に限定されない。

【0089】

得られた固体電解質電池素子を、電池形状に応じてそのままの状態又は巻く、折るなどして電池容器に入れ、封口して固体電解質電池が得られる。また、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを電池容器に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

20

【実施例】

【0090】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。各特性は、以下の方法により評価する。なお、本実施例における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ、「質量部」および「質量%」である。

実施例および比較例における評価および測定は以下のように行った。

【0091】

< ガラス転移温度 >

30

バインダー組成物を80 で1時間乾燥した後、さらに80 で1時間真空乾燥して得た試験片について、示差熱量計(DSC 8230、リガク社製)を用いてガラス転移温度を測定し、各重合体のガラス転移温度を求めた。結果を表1に示す。

【0092】

< 塗布面平滑度 >

実施例および比較例で用いた固体電解質層用スラリー組成物をアルミ箔の片面に塗布して乾燥することにより、厚さ18 μmの固体電解質層を形成し、これを試験片とした。そして、この試験片の固体電解質層の表面形状をJIS B0601(1994)に従い、レーザー顕微鏡(VK-8710、キーエンス社製)を用いて測定し、算術平均粗さRaをプレス前の塗布面平滑度とした。

40

また、上記試験片をプレスして固体電解質層の厚さを11 μmとした。プレス後における試験片の固体電解質層の表面形状をJIS B0601(1994)に従い、レーザー顕微鏡(VK-8710、キーエンス社製)を用いて測定し、算術平均粗さRaをプレス後の塗布面平滑度とした。プレス後の表面粗さRaの値が小さいほど、電極と固体電解質層との密着性が良好となることを示す。結果を表1に示す。

【0093】

< 固体電解質層の柔軟性 >

実施例および比較例で用いた固体電解質層用スラリー組成物をアルミ箔の片面に塗布して乾燥することにより、固体電解質層を形成し、これを試験片とした。そして、試験片の固体電解質層が形成されていない面を直径1.0 mmの金属棒に沿わせ、試験片をこの金属

50

棒に巻き付けて固体電解質層が割れるか否かを評価した。固体電解質層が割れなかったものを「○」、固体電解質層が割れたものを「×」として、結果を表1に示す。固体電解質層の割れが見られないものは、固体電解質層の柔軟性が高く、プロセス性に優れることを示す。

【0094】

<抵抗値の測定>

実施例および比較例にて作製した固体電解質層の抵抗値を、インピーダンスメーターを用いて測定し、ナイキストプロットから抵抗値を算出した。結果を表1に示す。抵抗値の値が小さいほど、電池性能が良好な固体電解質電池が得られることを示す。

【0095】

<電池容量>

実施例および比較例にて作製した固体電解質電池を用いて、それぞれ25で0.5Cの定電流定電圧充電法という方式で、4.2Vになるまで定電流で充電、その後定電圧で充電し、また0.5Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。充放電サイクルを5サイクル行い、5サイクル目の放電容量を電池容量として表1に示した。この値が大きいほど、容量特性に優れることを示す。

【0096】

(実施例1)

<粒子状ポリマーの作製>

<コア部の作製>

攪拌機付きオートクレーブ中にイオン交換水150部、1,3-ブタジエン100部、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート(以下、「EGDMA」ということがある。)0.2部、乳化剤として不均化ロジン酸0.5部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を仕込み、60で60時間重合を行った。

【0097】

所定時間経過後、室温まで冷却し、残存ポリマー量から反応率を算出し、また、平均粒子径を測定した。反応率は96%、平均粒子径は180nmであった。また、ガラス転移温度(Tg)は、-70であった。得られた反応液を減圧し残存モノマーを除去したのち、アンモニア水でpHを7.5に調整した。

【0098】

<シェル部の作製>

次いで、イオン交換水を添加し固形分濃度を40%に調整した。得られた反応液250部(固形分100部)を攪拌機付きガラス容器に入れ、n-ブチルアクリレート(以下、「BA」ということがある。)100部、架橋剤としてのEGDMAを0.5部、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム0.3部、乳化剤としての不均化ロジン酸0.5部を添加し、80で5時間重合した。得られた反応液を減圧し残存モノマーを除去したのち、アンモニア水でpHを7.5に調整した。次いで、イオン交換水を添加し固形分濃度を40%に調整し、コア-シェル構造を有する粒子状ポリマーの水分散液を得た。反応率は93%で、粒子径は210nmであった。また、シェル部を構成する重合体は炭素-炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度(Tg)は、-40であった。

【0099】

<バインダー組成物の製造>

粒子状ポリマーの溶媒を水から有機溶媒に交換するため、固形分濃度を調整した粒子状ポリマーの水分散液100gに、キシレンを500g添加し、減圧下で水を蒸発させた。上記のようにして粒子状ポリマーと有機溶媒としてのキシレンとを含むバインダー組成物を得た。

【0100】

<正極活物質層用スラリー組成物の製造>

正極活物質としてコバルト酸リチウム(平均粒子径:11.5μm)100部と、固体電解質粒子としてLi₂SとP₂S₅とからなる硫化物ガラス(Li₂S/P₂S₅=70mo

10

20

30

40

50

1 % / 30 mol %、個数平均粒子径：0.4 μm ）150部と、導電剤としてアセチレンブラック13部と、バインダー組成物を固形分相当で2部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度78%に調整した後にプラネタリーミキサーで60分間混合した。さらにキシレンで固形分濃度74%に調整した後に10分間混合して正極活物質層用スラリー組成物を調製した。

【0101】

< 負極活物質層用スラリー組成物の製造 >

負極活物質としてグラファイト（平均粒子径：20 μm ）100部と、固体電解質粒子として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S} / \text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol \%} / 30 \text{ mol \%}$ 、個数平均粒子径：0.4 μm ）50部と、バインダー組成物を固形分相当で2部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度60%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して負極活物質層用スラリー組成物を調製した。

10

【0102】

< 固体電解質層用スラリー組成物の製造 >

固体電解質粒子として Li_2S と P_2S_5 とからなる硫化物ガラス（ $\text{Li}_2\text{S} / \text{P}_2\text{S}_5 = 70 \text{ mol \%} / 30 \text{ mol \%}$ 、個数平均粒子径：1.2 μm 、累積90%の粒子径：2.1 μm ）100部と、バインダー組成物を固形分相当で2部とを混合し、さらに有機溶媒としてキシレンを加えて固形分濃度30%に調整した後にプラネタリーミキサーで混合して固体電解質層用スラリー組成物を調製した。

20

【0103】

< 固体電解質電池の製造 >

集電体表面に上記正極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110、20分）させて厚さが50 μm の正極活物質層を形成して正極を製造した。また、別の集電体表面に上記負極活物質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110、20分）させて厚さが30 μm の負極活物質層を形成して負極を製造した。

【0104】

次いで、上記正極活物質層の表面に、上記固体電解質層用スラリー組成物を塗布し、乾燥（110、10分）させて厚さが18 μm の固体電解質層を形成し、固体電解質層付き固体電解質電池用正極を得た。

【0105】

固体電解質層付き固体電解質電池用正極の固体電解質層と、上記負極の負極活物質層とを貼り合わせ、プレスして固体電解質電池を得た。プレス後の固体電解質電池の固体電解質層の厚さは11 μm であった。

30

【0106】

（実施例2）

シェル部の作製において用いる単量体をn-ブチルアクリレート38部およびエチルアクリレート（以下、「EA」ということがある。）38部に変更した以外は、実施例1と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。なお、シェル部を作製した後における粒子状ポリマーの粒子径は220 nmであった。また、シェル部を構成する重合体は炭素-炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度（ T_g ）は、-33であった。

40

【0107】

（実施例3）

コア部の作製において用いる単量体を1,3-ブタジエン85部およびアクリロニトリル15部に変更し、シェル部の作製において用いる単量体をn-ブチルアクリレート50部およびエチルアクリレート50部に変更した以外は、実施例1と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。なお、コア部を作製した後に得られたポリマーの粒子径は160 nm、シェル部を作製した後における粒子状ポリマーの粒子径は220 nmであった。また、コア部を構成する重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、-52であり、シェル部を構成する重合体は炭素-炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度（ T_g ）は、-33であった。

50

【 0 1 0 8 】

(実施例 4)

コア部の作製において用いる単量体を 1 , 3 - ブタジエン 8 0 部およびスチレン 2 0 部に変更し、シェル部の作製において用いる単量体を n - ブチルアクリレート 1 8 0 部に変更し、さらに E G D M A の量を 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。なお、コア部を作製した後に得られたポリマーの粒子径は 1 4 0 n m、シェル部を作製した後における粒子状ポリマーの粒子径は 2 5 0 n m であった。また、コア部を構成する重合体のガラス転移温度 (T g) は、 - 5 3 であり、シェル部を構成する重合体は炭素 - 炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度 (T g) は、 - 4 0 であった。

10

【 0 1 0 9 】

(比較例 1)

粒子状ポリマーの作製においてシェル部の作製を省略した以外は、実施例 1 と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。

【 0 1 1 0 】

(比較例 2)

コア部の作製において用いる E G D M A の量を 0 . 1 部に変更し、シェル部の作製において用いる n - ブチルアクリレートの量を 8 0 0 部に、E G D M A の量を 0 . 9 部にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。なお、コア部を作製した後に得られたポリマーの粒子径は 1 8 0 n m、シェル部を作製した後における粒子状ポリマーの粒子径は 2 8 0 n m であった。また、コア部を構成する重合体のガラス転移温度 (T g) は、 - 7 0 であり、シェル部を構成する重合体は炭素 - 炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度 (T g) は、 - 4 0 であった。

20

【 0 1 1 1 】

(比較例 3)

コア部の作製において用いる E G D M A の量を 0 . 1 部に変更し、シェル部の作製において用いる n - ブチルアクリレートの量を 1 0 部に、E G D M A の量を 0 . 0 5 部にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にバインダー組成物の製造、固体電解質電池の製造を行った。なお、コア部を作製した後に得られたポリマーの粒子径は 1 8 0 n m、シェル部を作製した後における粒子状ポリマーの粒子径は 1 8 0 n m であった。また、コア部を構成する重合体のガラス転移温度 (T g) は、 - 7 0 であり、シェル部を構成する重合体は炭素 - 炭素二重結合を含有せず、ガラス転移温度 (T g) は、 - 4 0 であった。

30

【 0 1 1 2 】

40

50

【 表 1 】

粒子状 ポリマー	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
コア部	1, 3-ブタジエン (部)	100	100	85	80	100	100
	アクリロニトリル (部)	—	—	15	—	—	—
	スチレン (部)	—	—	—	20	—	—
	架橋剤 (EGDMA) (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	乳化剤 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合開始剤 (部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水 (部)	150	150	150	150	150	150
	粒子径 (nm)	180	180	160	140	180	180
	Tg (°C)	-70	-70	-52	-53	-70	-70
	BA (部)	100	38	50	180	—	10
シェル部	EA (部)	—	38	50	—	—	—
	架橋剤 (EGDMA) (部)	0.5	0.5	0.5	1	0.9	0.05
	乳化剤 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合開始剤 (部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	粒子径 (nm)	210	220	220	250	280	180
	Tg (°C)	-40	-33	-33	-40	-40	-40
	(コア部/シェル部)質量比	1/1	1/0.76	1/1	1/1.8	1/8	1/0.1
	塗布面平滑度	3.2	3.3	4.3	2.8	3.2	3.9
	プレス前(Ra(μm))	0.8	0.2	0.2	0.4	2.2	1.5
	プレス後(Ra(μm))	○	○	○	○	×	×
評価項目	柔軟性	○	○	○	○	○	×
	抵抗値(Ω)	3.7	4.1	3.8	2.9	7.9	8.2
	電池容量(mAh)	27	22	20	25	5	5

【 0 1 1 3 】

表 1 に示すように、コア - シェル構造を有する粒子状ポリマーと、有機溶媒とを含んでなる固体電解質電池用バインダー組成物であって、前記粒子状ポリマーのコア部を構成する重合体の含有量と、シェル部を構成する重合体の含有量との質量比が、「コア部を構成する重合体」/「シェル部を構成する重合体」の比率にて、1/0.3～1/5である固体電解質電池用バインダー組成物を用いると、得られる層のプレス後の塗布面平滑度および柔軟性は良好であり、また、抵抗値も低く、さらに固体電解質電池を製造して充放電を5サイクル行った場合の電池容量も良好であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 井原 純

- (56)参考文献 国際公開第2012/173089(WO, A1)
国際公開第2015/129704(WO, A1)
米国特許出願公開第2016/0156038(US, A1)
特開2012-104406(JP, A)
国際公開第2013/183717(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/0562