

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-123772
(P2024-123772A)

(43)公開日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 G 3 0 1
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565	5 H 0 2 9
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 B 1/10 (2006.01)	H 0 1 B 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願2023-31439(P2023-31439)	(71)出願人	000003207
(22)出願日	令和5年3月1日(2023.3.1)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
		(71)出願人	000108993
			株式会社大阪ソーダ
			大阪府大阪市西区阿波座 1 丁目 1 2 番 1
			8 号
		(74)代理人	110001519
			弁理士法人太陽国際特許事務所
		(72)発明者	塩谷 真也
			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自
			動車株式会社内
		(72)発明者	田淵 雅人
			大阪府大阪市西区阿波座 1 丁目 1 2 番 1
			8 号 株式会社大阪ソーダ内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合固体電解質及び固体電池

(57)【要約】

【課題】イオン伝導度の低下が抑制される複合固体電解質の提供。

【解決手段】硫化物固体電解質と、ポリマー及びリチウムイミド塩を含むポリマー電解質と、を含有し、前記ポリマー電解質に対する前記リチウムイミド塩の含有量が40質量%以上である、複合固体電解質及び固体電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫化物固体電解質と、
ポリマー及びリチウムイミド塩を含むポリマー電解質と、
を含有し、
前記ポリマー電解質において、前記ポリマーに対する前記リチウムイミド塩の含有量が
40質量%以上である、複合固体電解質。

【請求項 2】

前記ポリマーはエチレンオキシド系ポリマーを含む、請求項 1 に記載の複合固体電解質
。

【請求項 3】

前記ポリマー電解質において、前記ポリマーに対する前記リチウムイミド塩の含有量が
300質量%以上である、請求項 1 に記載の複合固体電解質。

【請求項 4】

前記ポリマー電解質に対する前記硫化物固体電解質の体積比率が 80 / 20 以上 95 /
5 以下である、請求項 1 に記載の複合固体電解質。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の複合固体電解質を含む、固体電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、複合固体電解質及び固体電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、リチウムイオン二次電池等の二次電池は、パソコン、携帯端末等のポータブル電
源や、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動
車（PHV）等の車両駆動用電源などに好適に用いられている。

【0003】

二次電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇
を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。こ
れに対し、電解液を固体電解質層に変えて、材質を固体化した固体電池は、電池内に可燃
性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると
考えられている。

固体電池の分野において、硫化物固体電解質と、ポリマー及びリチウムイミド塩を含む
ポリマー電解質とを含有する複合固体電解質に用いることにより、固体電池のリチウムイ
オン伝導度を向上させることが知られている（例えば特許文献 1）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】国際公開第 2013 / 001623 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、従来の複合固体電解質では、保管した際に、硫化物固体電解質と、ポリ
マー電解質に含まれるポリマーと接触面において、硫化物固体電解質とポリマーとが反応
して反応生成物が生じ、これによりイオン伝導パスが阻害され、イオン伝導度が低下する
傾向にあった。この現象は、高温で長期間保管（例えば 60 、3日間）するとより顕著
である。特許文献 1 では、実質的に架橋硫黄を有しない硫化物固体電解質と、分岐型ポリ
マーとを有する固体電解質とすることでイオン伝導度の低下を抑制しようとしている。上
述のように、前記複合固体電解質層を用いた際のイオン伝導度の低下を抑制するために、

10

20

30

40

50

種々の研究がなされているが、さらなる技術の開発が望まれている。そこで本開示では、上記事情に鑑み、イオン伝導度の低下が抑制される複合固体電解質及び固体電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するための手段には、以下の手段が含まれる。

< 1 > 硫化物固体電解質と、

ポリマー及びリチウムイミド塩を含むポリマー電解質と、
を含有し、

前記ポリマー電解質において、前記ポリマーに対する前記リチウムイミド塩の含有量が 40 質量%以上である、複合固体電解質。 10

< 2 > 前記ポリマー電解質は、前記ポリマーとしてエチレンオキシド系ポリマーを含む、前記< 1 >に記載の複合固体電解質。

< 3 > 前記ポリマー電解質において、前記ポリマーに対する前記リチウムイミド塩の含有量が 300 質量%以上である、前記< 1 >又は< 2 >に記載の複合固体電解質。

< 4 > 前記ポリマー電解質に対する前記硫化物固体電解質の体積比率が 80 / 20 以上 95 / 5 以下である、前記< 1 >～< 3 >のいずれか 1 つに記載の複合固体電解質。

< 5 > 前記< 1 >～< 4 >のいずれか 1 つに記載の複合固体電解質を含む、固体電池。

【発明の効果】

【0007】

20

本開示によれば、イオン伝導度の低下が抑制される複合固体電解質及び固体電池が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本開示の一例である実施形態について説明する。これらの説明および実施例は、実施形態を例示するものであり、発明の範囲を制限するものではない。

【0009】

< 複合固体電解質 >

本開示に係る複合固体電解質は、硫化物固体電解質と、ポリマー及びリチウムイミド塩を含むポリマー電解質と、を含有し、前記ポリマー電解質に対する前記リチウムイミド塩の含有量が 40 質量%以上である、複合固体電解質である。 30

本開示によれば、ポリマー電解質に対してリチウムイミド塩の割合が多い。そのため、複合固体電解質全体からみてリチウムイミド塩の濃度が増加した分、ポリマーとリチウムイミド塩との相互作用が強くなる一方で、ポリマーと硫化物固体電解質との反応性が下がり、硫化物固体電解質における硫化物成分の分解が抑制される。そのため、保管した際にも（例えば 60 、 3 日間）、硫化物固体電解質とポリマーと接触面において、硫化物固体電解質とポリマーとが反応して反応生成物が生じることが抑制される。その結果、前記反応生成物により伝導パスが阻害されず、イオン伝導度の低下が抑制される。

【0010】

〔ポリマー電解質〕

40

ポリマー電解質は、ポリマー及びリチウムイミド塩を含む。

ポリマーは、リチウムイミド塩を解離することができるポリマーであれば特に制限されない。ポリマーとしては、主鎖に極性基を有するポリマーであることが好ましく、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド系ポリマー（より好ましくはポリエチレンオキシド等のエチレンオキシド系ポリマー）；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；エステル系ポリマー；ポリカーボネート等のカーボネート系ポリマー；アミド系ポリマー；ポリフォスファゼン等のフォスファゼン系ポリマー；ポリジメチルシロキサン等のシロキサン系ポリマー；（メタ）アクリル系ポリマーなどが挙げられる。ポリマーは、1 種単独の使用であっても、2 種以上の併用であってもよい。

50

【0011】

上記の中でも、ポリマーは、イオン伝導性の低下をより抑制する観点から、ポリアルキレンオキシド系ポリマーを含むことが好ましく、エチレンオキシド系ポリマーを含むことがより好ましい。

【0012】

エチレンオキシド系ポリマーとは、エチレンオキシドに由来する構成単位を含むポリマーを意味する。ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド系ポリマーとは、アルキレンオキシドに由来する構成単位を含むポリマーを意味する。ニトリル系ポリマーとは、ニトリル基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。エステル系ポリマーとは、エステル基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。アミド系ポリマーとは、アミド基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。フォスファゼン系ポリマーとは、フォスファゼン基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。カーボネート系ポリマーとは、カーボネート基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。シロキサン系ポリマーとは、シロキサン基に由来する構成単位を含むポリマーを意味する。(メタ)アクリル系ポリマーとは、メタクリル酸誘導体に由来する構成単位及びアクリル酸誘導体に由来する構成単位の少なくとも1種を含むポリマーを意味する。

10

【0013】

エチレンオキシド系ポリマーは、例えば、エチレンオキシドに由来する構成単位、2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位、及び、アリルグリシジルエーテルに由来する構成単位を含む共重合ポリマーであってもよい。

20

【0014】

エチレンオキシド系ポリマーは、例えば、エチレンオキシドに由来する構成単位、炭素数3~12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位、(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位、及び、エチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位を有していてもよい。

【0015】

炭素数3~12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位としては、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシペンタン等のアレキレンオキシドに由来する構成単位が挙げられる。炭素数3~12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位は、プロピレンオキシドに由来する構成単位であることが好ましい。

30

【0016】

エチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位としては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカンジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート等に由来する構成単位が挙げられる。エチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位は、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

40

【0017】

エチレンオキシド系ポリマーにおいて、各構成単位とのモル比率は ^1H -NMRスペクトルにより求められる。

【0018】

エチレンオキシド系ポリマーに占めるエチレンオキシドに由来する構成単位の割合は、

50

30モル%以上有することが好ましく、45モル%以上有することがより好ましく、60モル%以上有することがさらに好ましい。

エチレンオキシド系ポリマーに占めるエチレンオキシドに由来する構成単位の割合は、100モル%以下で有することが好ましく、96モル%以下で有することがより好ましく、93.5モル%以下で有することがさらに好ましい。

【0019】

エチレンオキシド系ポリマーに占める炭素数3～12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位の割合は、0モル%であってもよく、3モル%以上であってもよく、5モル%以上であってもよい。

エチレンオキシド系ポリマーに占める炭素数3～12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位の割合は、30モル%以下であってもよく、20モル%以下であってもよく、10モル%以下であってもよい。

【0020】

エチレンオキシド系ポリマーに占める(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位の割合は、0モル%であってもよく、3モル%以上であってもよく、5モル%以上であってもよい。

エチレンオキシド系ポリマーに占める(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位の割合は、70モル%以下であってもよく、59モル%以下であってもよく、39モル%以下であってもよい。

【0021】

エチレンオキシド系ポリマーに占めるエチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位の割合は、0モル%であってもよく、1モル%以上であってもよく、1.5モル%以上であってもよく、2モル%以上であってもよい。

エチレンオキシド系ポリマーに占めるエチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位の割合は、20モル%以下であってもよく、15モル%以下であってもよく、12モル%以下であってもよい。

【0022】

エチレンオキシド系ポリマーは、エチレンオキシドに由来する構成単位と、炭素数3～12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位と、(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位と、エチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位のみで構成されていてもよく、他の単量体に由来する構成単位をさらに含んで構成されていてもよい。

エチレンオキシド系ポリマーにおける、エチレンオキシドに由来する構成単位と、炭素数3～12であるアレキレンオキシドに由来する構成単位と、(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテルに由来する構成単位と、エチレン性不飽和基を有するオキシランに由来する構成単位とのモル比率の合計は、エチレンオキシド系ポリマー全体に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。

【0023】

ポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、特に制限されないが、例えば、1,000,000以上であってもよく、1,200,000以上5,000,000以下であってもよく、1,500,000以上3,000,000以下であってもよい。

GPC測定は(株)島津製作所製RID-6A、昭和電工(株)製ショウデックスKD-807、KD-806、KD-806MおよびKD-803カラム、および溶媒にDMFを用いて60℃で行う。

【0024】

リチウムイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{Rf}_1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{F}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}_1\text{SO}_2)(\text{Rf}_2\text{SO}_2)$ 、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホンイル)イミド(LiBETI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド(Li

i T F S I) 等が挙げられる。上記の中でも、リチウムイミド塩としては、電池性能の観点から、L i T F S I を含むことが好ましい。リチウムイミド塩は、1 種単独の使用であっても、2 種以上の併用であってもよい。

【0025】

〔硫化物固体電解質〕

硫化物固体電解質としては、アニオン元素の主成分として硫黄 (S) を含有することが好ましく、更には例えば L i 元素、A 元素、及び S 元素を含有することが好ましい。

A 元素は、P、A s、S b、S i、G e、S n、B、A l、G a、及び I n よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。

硫化物固体電解質は、O 及びハロゲン元素の少なくとも一方を更に含有してもよい。

10

ハロゲン元素 (X) としては、例えば、F、C l、B r、I 等が挙げられる。硫化物固体電解質の組成は、特に限定されず、例えば、 $x \text{Li}_2\text{S} \cdot (100 - x) \text{P}_2\text{S}_5$ (7 0 x 8 0)、 $y \text{LiI} \cdot z \text{LiBr} \cdot (100 - y - z) (x \text{Li}_2\text{S} \cdot (1 - x) \text{P}_2\text{S}_5)$ (0 . 7 x 0 . 8、0 y 3 0、0 z 3 0) が挙げられる。硫化物固体電解質は、下記一般式 (1) で表される組成を有していてもよい。

$\text{Li}_{4-x} \text{Ge}_{1-x} \text{P}_x \text{S}_4$ (0 < x < 1) ……式 (1)

式 (1) において、G e の少なくとも一部は、S b、S i、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V 及び N b よりなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されてもよい。また、P の少なくとも一部は、S b、S i、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V 及び N b よりなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されてもよい。L i の一部は、N a、K、M g、C a 及び Z n よりなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されてもよい。S の一部は、ハロゲンで置換されてもよい。ハロゲンとしては、F、C l、B r 及び I の少なくとも一つである。

20

硫化物固体電解質は、1 種単独の使用であっても、2 種以上の併用であってもよい。

【0026】

硫化物固体電解質は、例えば、電池性能の観点から、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質であることが好ましい。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質であると、ポリマーと硫化物固体電解質との接触面で両者の反応生成物が生じて伝導パスが阻害され易い。しかしながら、本開示の複合固体電解質の構成であれば、この場合にもイオン伝導度の低下が抑制される。

30

【0027】

〔その他の成分〕

本開示に係る複合固体電解質は、必要に応じて、本開示の効果が奏される範囲内で、硫化物固体電解質、ポリマー及びリチウムイミド塩を含むポリマー電解質以外のその他の成分をさらに含んでもよい。その他の成分としては、例えば、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、バインダー (例えば、ゴム系バインダー、フッ化物系バインダー等)、導電助剤 (例えば、繊維状炭素材料等) などが挙げられる。

【0028】

〔複合固体電解質全体の性質〕

ポリマー電解質におけるポリマー (1 0 0 質量部) に対するリチウムイミド塩の含有量は、4 0 質量 % 以上であり、イオン伝導度の低下をより抑制する観点から、3 0 0 質量 % 以上 8 0 0 質量 % 以下であることが好ましく、6 5 0 質量 % 以上 7 5 0 質量 % 以下であることがより好ましい。

40

ポリマー電解質におけるポリマー (1 0 0 質量部) に対するリチウムイミド塩の含有量は、電池性能の観点からは、9 0 0 質量 % 以下であることが好ましく、8 0 0 質量 % 以下であることがより好ましく、7 5 0 質量 % 以下であることが更に好ましい。

【0029】

ポリマー電解質に対する硫化物固体電解質の体積比率 (硫化物固体電解質 / ポリマー電解質) は、イオン伝導度を高くし、かつ、イオン伝導度の低下をより抑制する観点から、7 0 / 3 0 以上 9 8 / 2 以下であることが好ましく、7 5 / 2 5 以上 9 7 / 3 以下である

50

ことがより好ましく、80/20以上95/5以下であることが更に好ましい。

【0030】

〔複合固体電解質の製造方法〕

本開示の複合固体電解質の製造方法は、特に制限されず、公知の固体電解質の製造方法が適用できる。本開示の複合固体電解質は、例えば、ポリマー電解質及び固体電解質材料を溶媒中で混合してスラリーを作製し、このスラリーを基板上に塗工した後、溶媒を乾燥して複合固体電解質層を形成する方法；個別に作製したポリマー電解質層と硫化物固体電解質層とを接合して複合固体電解質層を形成する方法などが挙げられる。

【0031】

< 固体電池 >

本開示の固体電池は、本開示の複合固体電解質を含む。本開示の固体電池は、例えば、正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に配置された固体電解質層と、を備える。前記固体電解質層は、本開示の複合固体電解質を含む。固体電池には、無機系固体電解質を用いた全固体電池（電解質としての電解液の含有量が電解質全量の5質量%未満）が含まれる。

本開示の複合固体電解質は、例えば、膨潤収縮しやすい活物質を含む電極（例えば負極、より具体的にはケイ素を含有する負極）を備える固体電池においても、保管前後における、硫化物固体電解質とポリマー電解質中のポリマーとが電極の膨潤収縮に伴う固体電解質層における軋轢等によって反応してイオン伝導度が低下することが抑制される。

【0032】

本開示の固体電池は、固体リチウムイオン二次電池である。固体電池は、車両、電子機器、及び電気貯蔵等の電源が挙げられる。車両としては、電動四輪車、電動二輪車、ガソリン自動車、ディーゼル自動車等が挙げられる。電動四輪車としては、例えば、電気自動車（BEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）、及びハイブリッド自動車（BEV）等が挙げられる。電動二輪車としては、例えば、電動バイク、及び電動アシスト自転車等が挙げられる。電子機器としては、手持形機器（例えば、スマートフォン、タブレットコンピュータ、オーディオプレーヤ等）、可搬形機器（例えば、ノートブックコンピュータ、CD（Compact Disc）プレーヤ、可動形機器（例えば、電動工具、業務用ビデオカメラ等）等が挙げられる。中でも、本開示の固体電池の用途は、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車又は電気自動車の駆動用電源であることが好ましい。

【実施例】

【0033】

< 実施例1～実施例6、比較例1～比較例3 >

（硫化物固体電解質の作製）

LiIを含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを、ボールミル混合および焼成により作製した。

【0034】

（ポリマー電解質溶液の作製）

エチレンオキシド（EO）と、2-（2-メトキシエトキシ）エチルグリシジルエーテル（EM）と、アリルグリシジルエーテル（AGE）とのランダム共重合によりエチレンオキシド系ポリマーを合成した。得られたエチレンオキシド系ポリマーは、重量平均分子量237万、モノマーのモル比率EO/EM/AGEが81.8/16.2/2.0であった。エチレンオキシド系ポリマーを、LiTFSIと共にアセトニトリルに溶解させ、エチレンオキシド系ポリマー（PEO）とLiTFSIの質量比率（PEO/LiTFSI）が表1に示す比率となるようにポリマー電解質溶液を作製した。ポリマーの重量平均分子量、モル比率は先述の方法で測定した値である。

【0035】

〔重合触媒の合成例〕

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10質量部及びトリブチルホスフェート35質量部を入れ、窒素気流下に攪拌しながら250

10

20

30

40

50

で 20 分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。得られた縮合物質を、下記の重合例 1 における重合触媒として用いた。

【 0 0 3 6 】

[重合例 1 ポリマー 1]

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに上記の重合触媒の合成例で得た縮合物質 1 質量部と、水分 10 ppm 以下に調整したグリシジルエーテル化合物 (a) 114 質量部、アリルグリシジルエーテル 10 質量部、n - ブタノール 0 . 10 質量部及び溶媒として n - ヘキサン 1000 質量部を仕込み、化合物 (a) の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、エチレンオキシド 136 質量部を逐次添加した。このときの重合温度は 20 とし、10 時間反応を行った。重合反応はメタノールを 1 m L 加え反応を停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40 で 24 時間、更に減圧下 45 で 10 時間乾燥してポリマー 210 質量部を得た。得られたポリマーのモル比率はエチレンオキシド / ジエチレングリコールメチルグリシジルエーテル / アリルグリシジルエーテル (つまり E O / E M / A G E) = 8 1 . 8 / 1 6 . 2 / 2 . 0 モル % であり、重量平均分子量 237 万であった。

10

【 0 0 3 7 】

(複合固体電解質の作製)

ポリマー電解質溶液を乳鉢に入れ、100 のホットプレート上で 30 分間乾燥させ、溶液を揮発させた。そこに硫化物固体電解質とポリマー電解質との体積比率が表 1 に示す仕様となるように硫化物固体電解質を混合し、各例の複合固体電解質を作製した。

20

【 0 0 3 8 】

< 高温保管前後における伝導度維持率の評価 >

(高温保管前の伝導度の測定)

露点 - 80 のグローブボックス内で、複合固体電解質を 100 mg 秤量し、マコール製のシリンダに入れ、6 t o n / c m ² の圧力でプレスした。得られたペレットの両端を S U S 製ピンで挟み、ボルト締めによりペレットに拘束圧を印加し、評価用セルを得た。評価用セルに対して、交流インピーダンス法により、25 におけるイオン伝導度を算出した。測定には、ソーラトロン 1260 を用い、印加電圧を 10 m V、測定周波数域を 0 . 1 H z ~ 1 M H z とした。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 3 9 】

(高温保管後の伝導度の測定)

各例の評価用セルを、グローブボックス内で、60 で 3 日間静置し保管試験とした。保管試験後の各例の評価用セルについて、先述の方法でイオン伝導度を測定し、保管前後におけるイオン伝導度を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

40

50

【表 1】

	ポリマー電解質における ポリマーに対する リチウムイミド塩の含有量 (質量%)	体積比率 (硫化物固体電解質 ／ポリマー電解質)	伝導度(mS/cm)	
			保管前	保管後
比較例 1	39	95 : 05	1.55	1.37
比較例 2	39	90 : 10	0.96	0.81
比較例 3	39	80 : 20	0.33	0.27
実施例 1	300	95 : 05	2.83	2.89
実施例 2	300	90 : 10	1.64	1.73
実施例 3	300	80 : 20	0.70	0.71
実施例 4	700	95 : 05	2.24	2.75
実施例 5	700	90 : 10	1.11	1.41
実施例 6	700	80 : 20	0.56	0.71

【 0 0 4 1 】

表 1 に示すように、実施例の複合固体電解質は、比較例の複合固体電解質に比べて、イオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。

10

20

30

40

50

