

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6854346号
(P6854346)

(45) 発行日 令和3年4月7日 (2021. 4. 7)

(24) 登録日 令和3年3月17日 (2021. 3. 17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0565 (2010. 01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0585 (2010. 01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62
	Z
請求項の数 22 (全 54 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2019-531019 (P2019-531019)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成30年7月17日 (2018. 7. 17)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/026632		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02019/017309	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成31年1月24日 (2019. 1. 24)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	令和1年8月13日 (2019. 8. 13)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2017-141736 (P2017-141736)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成29年7月21日 (2017. 7. 21)	(74) 代理人	100161469
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 赤羽 修一
		(74) 代理人	100118809
			弁理士 篠田 育男
		(72) 発明者	三村 智則
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量平均分子量 5000 以上の、ポリマー電解質用の高分子 (A) と、重合反応性基を 2 つ以上有し、該重合反応性基の数に対する分子量の比：分子量／重合反応性基数が 230 以下である化合物 (B) と、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを有する電解質塩 (C) とを含有する固体電解質組成物であって、

該固体電解質組成物が含有する、210℃以上の沸点を有する成分中に占める前記化合物 (B) の質量割合が 10% 以上である固体電解質組成物。

【請求項 2】

前記化合物 (B) の含有量に対する前記高分子 (A) の含有量の質量比が 1～6 である請求項 1 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 3】

前記電解質塩 (C) がリチウム塩である請求項 1 又は 2 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 4】

前記化合物 (B) の分子量が、1000 以下である請求項 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】

前記重合反応性基が、連鎖重合反応しうる基である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 6】

前記化合物（Ｂ）が、重合反応性基を２つ以上有する化合物（Ｂ１）と、前記化合物（Ｂ１）が有する重合反応性基とは異なる重合反応性基であって前記化合物（Ｂ１）が有する重合反応性基に対して重合反応しうる重合反応性基を２つ以上有する化合物（Ｂ２）を含む請求項１～４のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

【請求項７】

前記高分子（Ａ）、前記化合物（Ｂ１）、前記電解質塩（Ｃ）及び前記化合物（Ｂ２）の、固体電解質組成物中の含有量が、質量比で、高分子（Ａ）：化合物（Ｂ１）：電解質塩（Ｃ）：化合物（Ｂ２）＝１：０．１～１：０．０２～２．５：０．０５～２である請求項６に記載の固体電解質組成物。

【請求項８】

10

前記化合物（Ｂ１）が有する重合反応性基が、下記重合反応性基群（Ｉ）から選択される１種である請求項６又は７に記載の固体電解質組成物。

<重合反応性基群（Ｉ）>

ビニル基、ビニリデン基、イソシアネート基、ジカルボン酸無水物基、ハロホルミル基、シリル基、エポキシ基、オキセタン基、アルキニル基

【請求項９】

前記化合物（Ｂ２）が有する重合反応性基が、下記重合反応性基群（ＩＩ）から選択される１種の重合反応性基である請求項６～８のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

<重合反応性基群（ＩＩ）>

スルファニル基、ニトリルオキシド基、アミノ基、カルボキシ基、アジド基

20

【請求項１０】

前記化合物（Ｂ）が、重合反応性基を４つ以上有する請求項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】

無機固体電解質（Ｅ）を含有する請求項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】

活物質（Ｆ）を含有する請求項１～１１のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

【請求項１３】

溶媒（Ｇ）を含有する請求項１～１２のいずれか１項に記載の固体電解質組成物。

30

【請求項１４】

請求項１～１３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を有する固体電解質含有シート。

【請求項１５】

前記高分子（Ａ）と、前記電解質塩（Ｃ）と、前記化合物（Ｂ）の反応物とを有する請求項１４に記載の固体電解質含有シート。

【請求項１６】

波長８００ｎｍの光の透過率が８０％以下である請求項１４又は１５に記載の固体電解質含有シート。

【請求項１７】

40

揮発成分を０．５質量％以上２０質量％未満含有する請求項１４～１６のいずれか１項に記載の固体電解質含有シート。

【請求項１８】

正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層及び前記負極活物質層の間の固体電解質層とを具備する二次電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記固体電解質層の少なくとも１つが、請求項１～１３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である全固体二次電池。

【請求項１９】

前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記固体電解質層の少なくとも１つが、無機

50

固体電解質を含有する請求項 18 に記載の全固体二次電池。

【請求項 20】

負極活物質層が、リチウムの層である請求項 18 又は 19 に記載の全固体二次電池。

【請求項 21】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物を製膜する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。

【請求項 22】

請求項 21 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。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池、並びに、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、負極及び正極の間に挟まれた電解質とを有し、両極間にリチウムイオンを往復移動させることにより充放電を可能とした蓄電池である。リチウムイオン二次電池には、従来、電解質として有機電解液が用いられてきた。しかし、有機電解液は液漏れを生じやすく、また、過充電又は過放電により電池内部で短絡が生じ発火するおそれもあり、安全性と信頼性の更なる向上が求められている。

20

【0003】

有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池の課題とされる安全性等を改善することができる二次電池として、負極、電解質及び正極の全てが固体からなる全固体二次電池の研究が進められている。

例えば、有機電解液に代えて（ドライ）ポリマー電解質を用いた全固体二次電池が挙げられる。このような全固体二次電池としては、例えば、特許文献 1 には、（メタ）アクリレート化合物が架橋された架橋構造を有する第 1 高分子化合物と、第 2 化合物と、この第 2 化合物よりも大きな分子量を有する第 3 化合物及びこの第 3 化合物が架橋された架橋構造を有する第 2 高分子化合物のうちの少なくとも 1 種と、電解質塩とを含む電解質を用いた二次電池が記載されている。また、特許文献 2 には、エーテル結合及び架橋基を有する（メタ）アクリレート化合物が架橋基において架橋された化合物と、電解質塩と、この電解質塩を溶解する高分子化合物とを含む電解質を用いた二次電池が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003-229019 号公報

【特許文献 2】特開 2000-222939 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

ポリマー電解質には、電解質塩を溶解してポリマー電解質にイオン伝導度を付与しうるポリマーとして、ポリエチレンオキシド（PEO）等のポリアルキレンオキシド、更には分子構造の一部にアルキレンオキシ基を有するポリマー（ポリエーテル）等が主に用いられる。このようなポリマーを含有するポリマー電解質を用いた全固体二次電池を使用（繰り返し充放電）すると、リチウムイオンの還元反応によってリチウムが樹枝状（デンドライト）に析出して、短絡が発生し、電圧降下等の電圧異常挙動を起こす（耐久性に劣る）。本発明者らは、全固体二次電池に近年要求されるイオン伝導度の更なる改善に応える観点から、ポリマー電解質を用いた全固体二次電池について検討した結果、ポリマー電解質のイオン移送特性を高めると、全固体二次電池の耐久性を著しく損なうことが分かった。

50

一方、例えば特許文献1及び2に記載のポリマー電解質に含有される高分子化合物ないし（メタ）アクリレート化合物の架橋度を高めると、耐久性の改善を見込めるものの、イオン伝導度が低下して上記要求に応えることができないことも分かった。

【0006】

本発明は、全固体二次電池の層構成材料として用いることにより、得られる全固体二次電池に、高いイオン伝導度だけでなく、優れた耐久性をも付与できる固体電解質組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記固体電解質組成物を用いて得られる固体電解質含有シート及び全固体二次電池を提供することを課題とする。更に、本発明は、上記固体電解質含有シート及び全固体二次電池それぞれの製造方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが鋭意検討した結果、質量平均分子量5000以上の高分子化合物（本発明において、単に高分子と称する。）（A）と、重合反応性基を2つ以上有し、この重合反応性基の数に対する分子量の比が230以下である化合物（B）と、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを有する電解質塩（C）とを下記の特含含有量で含有する組成物が、全固体二次電池の層構成材料として好適に使用できること、更には、この組成物について、上記高分子（A）及び上記電解質塩（C）の存在下で重合反応性基により化合物（B）を重合反応させ、しかも化合物（B）の重合反応物を高分子（A）から相分離させて全固体二次電池の構成層を形成することにより、全固体二次電池に、高いイオン伝導度と優れた耐久性を付与できることを見出した。本発明はこの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

20

【0008】

すなわち、上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>質量平均分子量5000以上の、ポリマー電解質用の高分子（A）と、重合反応性基を2つ以上有し、この重合反応性基の数に対する分子量の比：分子量／重合反応性基数が230以下である化合物（B）と、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを有する電解質塩（C）とを含有する固体電解質組成物であって、

固体電解質組成物が含有する、210℃以上の沸点を有する成分中に占める化合物（B）の質量割合が10%以上である固体電解質組成物。

30

<2>化合物（B）の含有量に対する高分子（A）の含有量の質量比が1～6である<1>に記載の固体電解質組成物。

<3>電解質塩（C）がリチウム塩である<1>又は<2>に記載の固体電解質組成物。

<4>化合物（B）の分子量が、1000以下である<1>～<3>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<5>重合反応性基が、連鎖重合反応しうる基である<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

<6>化合物（B）が、重合反応性基を2つ以上有する化合物（B1）と、化合物（B1）が有する重合反応性基とは異なる重合反応性基であって化合物（B1）が有する重合反応性基に対して重合反応しうる重合反応性基を2つ以上有する化合物（B2）とを含む<1>～<4>のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

40

<7>高分子（A）、化合物（B1）、電解質塩（C）及び化合物（B2）の、固体電解質組成物中の含有量が、質量比で、高分子（A）：化合物（B1）：電解質塩（C）：化合物（B2）＝1：0.1～1：0.02～2.5：0.05～2である<6>に記載の固体電解質組成物。

<8>化合物（B1）が有する重合反応性基が、下記重合反応性基群（I）から選択される1種である<6>又は<7>に記載の固体電解質組成物。

<重合反応性基群（I）>

ビニル基、ビニリデン基、イソシアネート基、ジカルボン酸無水物基、ハロホルミル基、シリル基、エポキシ基、オキセタン基、アルキニル基

50

< 9 > 化合物 (B 2) が有する重合反応性基が、下記重合反応性基群 (I I) から選択される 1 種の重合反応性基である < 6 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

< 重合反応性基群 (I I) >

スルファニル基、ニトリルオキシド基、アミノ基、カルボキシ基、アジド基

< 10 > 化合物 (B) が、重合反応性基を 4 つ以上有する < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

< 11 > 無機固体電解質 (E) を含有する < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

< 12 > 活物質 (F) を含有する < 1 > ~ < 11 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。 10

< 13 > 溶媒 (G) を含有する < 1 > ~ < 12 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

< 14 > 上記 < 1 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物で構成した層を有する固体電解質含有シート。

< 15 > 高分子 (A) と、電解質塩 (C) と、化合物 (B) の反応物とを有する < 14 > に記載の固体電解質含有シート。

< 16 > 波長 800 nm の光の透過率が 80 % 以下である < 14 > 又は < 15 > に記載の固体電解質含有シート。

< 17 > 揮発成分を 0.5 質量% 以上 20 質量% 未満含有する < 14 > ~ < 16 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質含有シート。 20

< 18 > 正極活物質層と、負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間の固体電解質層とを具備する二次電池であって、

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 1 つが、< 1 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物で構成した層である全固体二次電池。

< 19 > 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 1 つが、無機固体電解質を含有する < 18 > に記載の全固体二次電池。

< 20 > 負極活物質層が、リチウムの層である < 18 > 又は < 19 > に記載の全固体二次電池。

< 21 > 上記 < 1 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物を製膜する工程を含む固体電解質含有シートの製造方法。 30

< 22 > 上記 < 21 > 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。

【0009】

本発明の説明において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の固体電解質組成物及び固体電解質含有シートは、それぞれ、全固体二次電池の層構成材料又は全固体二次電池を構成する層として用いることにより、全固体二次電池に、イオン伝導度と耐久性とを高い水準で付与できる。また、本発明の全固体二次電池は、高いイオン伝導度と優れた耐久性を示す。更に、本発明の固体電解質含有シートの製造方法及び全固体二次電池の製造方法は、上記の優れた特性を示す固体電解質含有シート及び全固体二次電池を製造することができる。 40

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の好ましい実施形態に係る全固体二次電池を模式化して示す縦断面図である。 50

【図2】実施例で作製したコイン型の全固体二次電池を模式的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の説明において、化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、この化合物そのものの他、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を損なわない範囲で、置換基を導入するなど一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本発明において、置換ないし無置換を明記していない置換基（連結基等についても同様）については、更に適宜の置換基を有していてもよい意味である。これは置換ないし無置換を明記していない化合物についても同義である。更に有していてもよい置換基としては、下記置換基Tが好ましく挙げられる。更に適宜の置換基を有する置換基の炭素数は、適宜の置換基の炭素数を含めた総炭素数を意味する。

本発明において、特定の符号で示された置換基、連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時若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ことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結又は縮環して環を形成していてもよい意味である。

本発明において、単に、「アクリル」又は「（メタ）アクリル」というときは、アクリル及び／又はメタアクリルを意味する。同様に、単に「アクリロイル」又は「（メタ）アクリロイル」というときは、アクリロイル及び／又はメタアクリロイルを意味し、「アクリレート」又は「（メタ）アクリレート」というときは、アクリレート及び／又はメタアクリレートを意味する。

【0013】

本発明において、質量平均分子量（Mw）は、特段の断りがない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography：GPC）によってポリエチレングリコール換算の分子量として計測する。測定は下記条件の方法により行う。ただし、測定する高分子によって適宜適切な溶離液を選定して用いる。

（条件）

カラム：TOSOH TSK gel Super HZM-H（商品名）、TOSOH TSK gel Super HZ4000（商品名）、TOSOH TSK gel Super HZ2000（商品名）をつないだカラムを用いる。

キャリア：N-メチルピロリドン

測定温度：40℃

キャリア流量：1.0 mL/min

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

【0014】

〔固体電解質組成物〕

まず、本発明の固体電解質組成物について、説明する。

本発明の固体電解質組成物は、質量平均分子量5000以上の高分子（A）と、重合反応性基（本明細書において、単に「反応性基」ということがある。）を2つ以上有し、この重合反応性基の数に対する分子量の比：分子量／反応性基数が230以下である化合物（B）と、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを有する電解質塩（C）とを含有する。この固体電解質組成物において、化合物（B）の質量割合は、固体電解質組成物が含有する、210℃以上の沸点を有する成分中、10%以上である。

本発明において、固体電解質組成物が高分子（A）と電解質塩（C）とを含有するとは、固体電解質組成物が高分子（A）と電解質塩（C）とをそれぞれ単独の化合物として含有する態様に加えて、高分子（A）が電解質塩（C）を溶解（分散）してなるイオン伝導体として含有する態様を含む。

また、本発明において、固体電解質組成物が化合物（B）を含有するとは、固体電解質

組成物が化合物（Ｂ）を単独の化合物（未反応の状態）で含有する態様に加えて、化合物（Ｂ）の一部が重合反応した反応物を含有する態様も包含する。この重合反応物（単に「反応物」ということがある。）を含有する態様においては、シート状に成形していないものを固体電解質組成物と称する。

本発明の固体電解質組成物は、固体電解質層（ポリマー電解質）の形成材料となる。

【００１５】

本発明の固体電解質組成物は、上記層構成材料として用いて、高分子（Ａ）及び電解質塩（Ｃ）の存在下で化合物（Ｂ）を重合反応させ、更に化合物（Ｂ）の反応物を高分子（Ａ）から相分離させて全固体二次電池の構成層とすると、全固体二次電池に高いイオン伝導度と優れた耐久性とを付与できる。

その理由の詳細についてはまだ定かではないが、次のように考えられる。すなわち、化合物（Ｂ）の反応及びその条件等の詳細については後述するが、高分子（Ａ）及び電解質塩（Ｃ）の存在下で重合反応性基により化合物（Ｂ）を重合反応させると、高分子（Ａ）及び電解質塩（Ｃ）からなるイオン伝導体と、化合物（Ｂ）の重合反応物からなるマトリックス部位（マトリックスネットワーク）とを形成できる。このとき、化合物（Ｂ）が、重合反応性基と分子量の上記関係を満たし、かつ固体電解質組成物中の上記含有量を満たしていると、化合物（Ｂ）の重合反応が進行するにつれて化合物（Ｂ）の重合反応物（マトリックス部位）が高分子（Ａ）ないしイオン伝導体から相分離すると考えられる。これらにより、イオン伝導体とマトリックス部位との機能分離が相分離により高度に実現され、イオン伝導体の分子運動に基づくイオン伝導性を維持し、しかも化合物（Ｂ）が重合反応した後の固体電解質組成物の力学強度（固体電解質含有シートの膜強度）を高めることができる。そのため、本発明の固体電解質組成物（固体電解質含有シート）を用いた本発明の全固体二次電池は、高いイオン伝導性を示し（低抵抗であり）、充放電時の電圧異常挙動ないし短絡の発生が抑えられ、優れた電池性能を発揮する。

【００１６】

<高分子（Ａ）>

高分子（Ａ）は、電解質塩（Ｃ）を溶解してイオン伝導体を形成する高分子である。高分子（Ａ）としては、電解質塩（Ｃ）とともにイオン伝導性を発現する特性を示すものであれば特に限定されず、全固体二次電池用のポリマー電解質に通常用いられる高分子を挙げることができる。ここで、高分子（Ａ）及び電解質塩（Ｃ）により発現するイオン伝導性は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを伝導する特性であり、イオン伝導度は、ポリマー電解質として所期の機能を奏する限り、特に限定されない。

【００１７】

高分子（Ａ）は、固体電解質組成物中に含有されていればよく、含有状態は特に限定されない。例えば、高分子（Ａ）は、その一部又は全部が単独（遊離状態）で含有されていてもよいが、電解質塩（Ｃ）とともにイオン伝導体として含有されていることが好ましい。イオン伝導体は、電解質塩（Ｃ）を高分子（Ａ）が溶解（分散）して形成される。イオン伝導体において、電解質塩（Ｃ）は、通常、陽イオン及び陰イオンに解離しているが、未解離の塩を含んでいてもよい。

【００１８】

高分子（Ａ）の質量平均分子量は、５０００以上である。本発明の固体電解質組成物が質量平均分子量５０００以上の高分子（Ａ）を含有することにより、全固体二次電池に高いイオン伝導度を付与できる。高分子（Ａ）の質量平均分子量は、イオン伝導度の点で、２００００以上が好ましく、５００００以上がより好ましく、８００００以上が更に好ましい。一方、上記質量平均分子量は、プロセス適性の点で、１０００００以下が好ましく、１０００００以下がより好ましく、３００００以下がさらに好ましい。

高分子（Ａ）の質量平均分子量は、上述の測定方法で測定する。

【００１９】

高分子（Ａ）は、好ましくは、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリウレア及びポリアクリレートからなる群より選択される

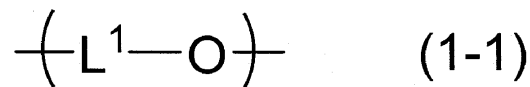
少なくとも1種である。

【0020】

ポリエーテルは、下記式(1-1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0021】

【化1】



10

【0022】

L^1 は、連結基を示し、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、1~4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、2~4が特に好ましい)、アリーレン基(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)、又は、これらを組み合わせた基であることが好ましい。上記の連結基は、後述の置換基T(好ましくは、化合物(B)が有する反応性基を除く。)を有していてもよい。中でも、炭素数1~4のアルキレン基であることが特に好ましい。

分子内に複数ある L^1 は互いに同じでも異なってもよい。

式(1-1)で表される繰り返し単位は、分子中に、モル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に好ましい。上限は100%である。このモル比は、例えば、各磁気共鳴スペクトル(NMR)等による分析、又は、合成する際に用いるモノマーのモル比から、算出することができる。以下、同様である。

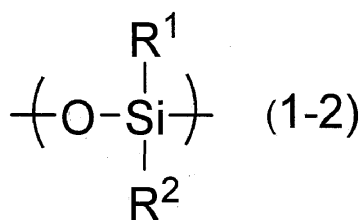
20

【0023】

ポリシロキサンは、下記式(1-2)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0024】

【化2】



30

【0025】

R^1 及び R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、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又は3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が更に好ましく、1~3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)、アラルキル基(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)を示す。このアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基は、それぞれ、後述の置換基T(好ましくは、化合物(B)が有する反応性基を除く。)を有していてもよい。中でも、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基又はフェニル基が特に好ましい。 R^1 及び R^2 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

40

式(1-2)で表される繰り返し単位は、分子中に、モル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に

50

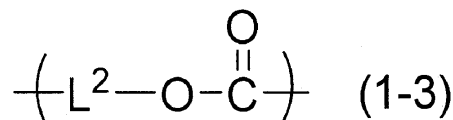
好ましい。上限は100%である。

【0026】

ポリエステルは下記式(1-3)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0027】

【化3】



10

【0028】

L^2 は、連結基を示し、上記式(1-1)中の L^1 と同義である。

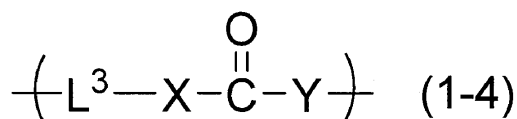
式(1-3)で表される繰り返し単位は、分子中に、モル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に好ましい。上限は100%である。

【0029】

ポリカーボネート、ポリウレタン及びポリウレアは、それぞれ、下記式(1-4)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0030】

【化4】



20

【0031】

L^3 は、連結基を示し、上記式(1-1)中の L^1 と同義である。

X及びYは、それぞれ、O又は NR^N を示す。 R^N は、水素原子、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又は3が特に好ましい)、アリー

30

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)又はアラルキル基(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)であることが好ましい。中でも、水素原子又は炭素数1~2のアルキル基であることが特に好ましい。

式(1-4)で表される繰り返し単位は、分子中に、モル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に好ましい。上限は100%である。

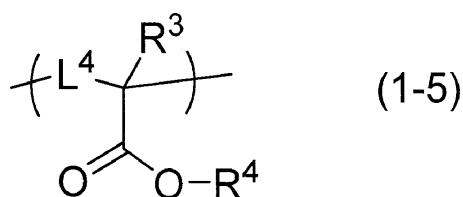
【0032】

ポリアクリレートは下記式(1-5)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。

40

【0033】

【化5】



【0034】

L^4 は、置換基(好ましくは、炭素数1~3のアルキル基、フェニル基、フッ素原子、

50

塩素原子)を有していてもよいメチレン基である。

R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、メチル、エチル、シアノ又はヒドロキシを示し、水素原子又はメチルが特に好ましい。

R^4 は、水素原子、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又は3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)、アラルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~18がより好ましく、7~12が特に好ましい)、ポリエーテル基(ポリエチレンオキシ、ポリプロピレンオキシ、ポリブチレンオキシが好ましい)又はポリカーボネート基を示し、ポリエチレンオキシ(末端は水素原子若しくはメチル)又はポリプロピレンオキシ(末端は水素原子若しくはメチル)が特に好ましい。この R^4 は、それぞれ、置換基T(好ましくは、化合物(B)が有する反応性基を除く。)を有していてもよい。

分子内に複数ある、 L^4 、 R^3 及び R^4 は互いに同じでも異なってもよい。

式(1-5)で表される繰り返し単位は、分子中に、モル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に好ましい。上限は100%である。

【0035】

上記式(1-1)~(1-5)のいずれかで表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、各高分子化合物に通常用いられる他の繰り返し単位を含有していてもよい。

【0036】

高分子(A)は、中でも、ポリエチレンオキシド(ポリエチレングリコール)、ポリプロピレンオキシド(ポリプロピレングリコール)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(ポリテトラヒドロフラン)などのポリエーテル、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸などのポリアクリレート、ポリカーボネートが好ましい。

本発明において、ポリアクリレートとは、 α 位の炭素原子が任意の置換基を有する高分子化合物を包含し、置換基の例としては例えば上記 R^3 が挙げられる。

【0037】

上述の通り、ポリエチレンオキシド等のポリエーテルは、力学強度が低いため、ポリマー電解質のポリマーとして用いる場合、全固体二次電池の耐久性の点で改善の余地がある。しかし、本発明においては、互いに相分離した、イオン伝導体及びマトリックス部位を構築できるため、ポリエーテルを用いても、イオン伝導度の大幅な低下を抑えつつ、全固体二次電池に高い耐久性を付与できる。したがって、本発明においては、電解質塩(C)とともに高いイオン伝導度を発現するポリエーテル、特にポリエチレンオキシドを、ポリマー電解質のポリマーとして好ましく用いることができる。

【0038】

高分子(A)は、分子内に化合物(B)が有する反応性基に対して、後述する、加熱条件若しくは化合物(B)を重合反応させる条件下において、反応しうる基を有していてもよい。この場合、高分子(A)が有していてもよい基の数は、特に限定されないが、この基の数に対する、高分子(A)の質量平均分子量の比(基の数/質量平均分子量)が230を越えるように、設定される。高分子(A)が有していてもよい基は、特に限定されず、後述する化合物(B)が有する反応性基等が挙げられる。特に、上記基の中でも、高分子(A)がその分子鎖の末端に有していてもよい末端基は、適宜の基(例えば、水素原子、ヒドロキシ基)が挙げられる。

高分子(A)の分子形状(分子鎖の形状)は、特に限定されず、直鎖状でも分岐状でもよいが、三次元網目構造を有していないことが好ましい。

高分子(A)は、常法により合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

高分子(A)は、固体電解質組成物中に、1種単独で含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

【0039】

<電解質塩 (C)>

本発明に用いる電解質塩 (C) は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを含有する塩である。この電解質塩 (C) は、全固体二次電池の充電及び放電によって、正極と負極との間を往復するイオンとして周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンを解離する (発生させる) 金属塩である。この電解質塩 (C) は、上述の高分子 (A) に溶解されることにより、高分子 (A) とともにイオン伝導性を発現する特性を示す。

【0040】

電解質塩 (C) は、固体電解質組成物中に含有されていればよく、含有状態は特に限定されない。例えば、電解質塩 (C) の一部又は全部が単独 (遊離状態) で含有されていてもよいが、高分子 (A) とともにイオン伝導体として含有されていることが好ましい。また、電解質塩 (C) は、固体電解質組成物中において、その一部が未解離であってもよいが、陽イオン及び陰イオンに解離していることが好ましい。

10

【0041】

電解質塩 (C) としては、上記イオン伝導性を発現する特性を示すものであれば特に限定されず、全固体二次電池用のポリマー電解質に通常用いられる電解質塩を挙げることができる。

中でも、リチウム塩が好ましく、下記 (a-1) 及び (a-2) から選ばれる金属塩 (リチウム塩) がより好ましい。

【0042】

20

(a-1) : LiA_xD_y

A は、P、B、As、Sb、Cl、Br 若しくは I であるか、又は、P、B、As、Sb、Cl、Br 及び I から選ばれる 2 種以上の元素の組み合わせを示す。D は、F 又は O を示す。x は 1~6 の整数であり、1~3 の整数がより好ましい。y は 1~12 の整数であり、4~6 の整数がより好ましい。

LiA_xD_y で示される金属塩の好ましい具体例として、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 から選ばれる無機フッ化物塩、並びに、 LiClO_4 、 LiBrO_4 及び LiIO_4 から選ばれる過ハロゲン酸塩を挙げることができる。

【0043】

(a-2) : $\text{LiN}(\text{R}^f\text{SO}_2)_2$

30

R^f はフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示す。このパーフルオロアルキル基の炭素数は 1~4 が好ましく、1~2 がより好ましい。

$\text{LiN}(\text{R}^f\text{SO}_2)_2$ で示される金属塩の好ましい具体例として、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ から選ばれるパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩を挙げることができる。

【0044】

上記の中でも、イオン伝導性の観点から、電解質塩 (C) は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ から選ばれる金属塩が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ から選ばれる金属塩がより好ましく、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ から選ばれる金属塩が更に好ましい。

40

【0045】

電解質塩 (C) は、常法により合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

電解質塩 (C) は、固体電解質組成物中に、1 種単独で含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。

【0046】

<化合物 (B)>

化合物 (B) は、化合物 (B) が有する重合反応性基が例えば後述する加熱する工程で

50

重合反応して上記マトリックス部位となる重合反応物（架橋重合体）を形成する化合物であり、マトリックス部位の前駆体化合物といえることができる。この化合物（B）の重合反応物については後述する。

本発明の固体電解質組成物に含有する化合物（B）は、1種単独でもよく、2種以上の組み合わせでもよい。好ましくは、化合物（B）が有する反応性基が反応する際の反応の種類に応じて、化合物（B）の種類及び組み合わせが選択される。化合物（B）が2種以上の化合物を含有する場合、反応性基以外の化学構造（基本骨格、連結基等ともいう）は、互いに同じであっても異なってもよい。

【0047】

（重合反応性基）

化合物（B）が有する反応性基は、各化合物の分子構造内に存在していればよく、分子構造の内部又は端部に存在していてもよい。反応性の点で、端部に存在していることが好ましい。

2つ以上の反応性基は、いずれも、後述する、固体電解質組成物を製膜（特に加熱）する工程で他の反応性基に対して重合反応しうる基である。本発明において、化合物（B）が有する反応性基が他の反応性基に対して重合反応しうるとは、化合物（B）が有するある反応性基に対して、後述する、固体電解質組成物の調製条件（混合条件）では反応せず、後述する加熱条件で反応する特性を示すことをいう。また、反応性基に対して反応せずとは、ある反応性基に対して反応しないことに加えて、固体電解質組成物の製膜性、取扱性等を損なわない限り、ある反応性基に対して一部（10質量%以下）が反応してもよいことを意味する。

化合物（B）が有する反応性基は、上記重合反応しうることにより、後述する加熱条件で互いに重合反応を生起する。これにより、化合物（B）の反応物として、化合物（B）成分の（架橋）重合体が得られる。

【0048】

反応性基は、互いに重合反応しうるものであれば特に限定されず、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。このような反応性基は、通常、マトリックス部位となる（架橋）重合体を形成可能な重合反応の種類に応じて、適宜に決定されることができる。本発明において、重合反応は、上記の重合性反応性基を互いに反応させて化合物（B）の（架橋）重合体を形成しうる反応をいう。この重合反応は、化合物（B）が1分子中に2つ以上の重合反応性基を有しているため、連鎖重合反応及び逐次重合反応に加えて、付加反応をも包含する。連鎖重合反応としては、付加重合反応、開環重合反応、連鎖縮重合等が挙げられ、付加重合反応及び開環重合反応には、それぞれ、ラジカル重合反応、カチオン重合反応、アニオン重合反応及び配位重合反応が含まれる。逐次重合反応としては、重縮合反応、重付加反応、付加縮合反応等が挙げられる。付加反応としては、付加環化反応（例えば1, 3-双極子付加環化反応）等が挙げられる。

本発明において、反応性基の重合反応は、連鎖重合反応、逐次重合反応及び付加反応のいずれでもよいが、連鎖重合反応又は逐次重合反応が好ましい。連鎖重合反応としては、付加重合反応が好ましく、ラジカル重合による付加重合反応がより好ましい。逐次重合反応としては、反応による副生物が生じない点で重付加反応が好ましい。

【0049】

1分子の化合物（B）が有する反応性基は、同じでも異なってもよく、同じであることが好ましい。

化合物（B）が有する反応性基は、適宜に通常適用される保護基で保護してもよい。

【0050】

以下、化合物（B）が有する反応性基について、具体的に説明する。

この反応性基は、上記重合反応の種類により互いに重合反応しうる基であれば、通常選択される重合性の基を特に限定されることがなく、採用することができる。

例えば、連鎖重合反応、好ましくは付加重合反応、更に好ましくはラジカル重合による付加重合反応により重合反応しうる基（連鎖重合反応しうる基）としては、炭素-炭素二

10

20

30

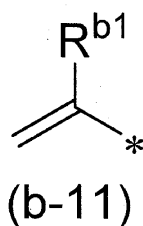
40

50

重結合を含む基（炭素－炭素二重結合含有基という。）等が挙げられる。炭素－炭素二重結合含有基としては、下記式（b-11）で表されるビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）又はビニリデン基（ $\text{CH}_2=\text{C}<$ ）が好ましい。

【0051】

【化6】



10

【0052】

式中、 $\text{R}^{\text{b}1}$ は、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（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）、又はアリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましい）を示す。中でも水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチルがより好ましい。＊は結合部である。

【0053】

逐次重合反応又は付加反応により重合反応しうる基（逐次重合反応性若しくは付加反応しうる基）としては、特に限定されないが、下記重合反応性基群（a）から選択される1種の反応性基が好ましい。

－ 重合反応性基群（a） －

ヒドロキシ基、スルファニル基（メルカプト基）、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロホルミル基（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ ：Xはハロゲン原子を示す。）、スルホ基、カルバモイル基、ホルミル基、イソシアネート基、オキセタン基、エポキシ基、ジカルボン酸無水物基、シリル基、アルキニル基、アルケニル基、ハライド基（ブロモ基、クロロ基、ヨード基等）、ジアゾ基（ $=\text{N}_2$ 、 $-\text{N}^+=\text{N}^-$ ）、アジド基（ $-\text{N}_3$ ）、ニトリルオキシド基（ $-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$ ）

30

ここで、アミノ基は、下記置換基Tにおけるアミノ基と同義であり、好ましくは無置換のアミノ基である。アルコキシカルボニル基は、下記置換基Tにおけるアルコキシカルボニル基に加えて、アリールオキシカルボニル基を含む。シリル基は、下記置換基Tにおける、アルキルシリル基、アリールシリル基、アルコキシシリル基及びアリールオキシシリル基等を含む。アルキニル基及びアルケニル基は、それぞれ、下記置換基Tにおけるアルキニル基又はアルケニル基と同義である。ただし、アルケニル基は上記炭素－炭素二重結合含有基が好ましい。

【0054】

上記反応性基は、中でも、ビニル基、ビニリデン基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタン基、シリル基、アルキニル基、カルボキシ基、アミノ基、スルファニル基、ハライド基、ジカルボン酸無水物基、ハロホルミル基、アジド基又はニトリルオキシド基がより好ましく、ビニル基、ビニリデン基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、アルキニル基、アジド基又はニトリルオキシド基が更に好ましい。

40

【0055】

逐次重合反応又は付加反応により重合反応しうる基の組み合わせは、これらの重合反応が進行する組み合わせであれば特に限定されず、下記表1に示される、重合反応性基（I）と重合反応性基（II）との組み合わせ組み合わせCA～CDが好ましい。

表1に示す各組み合わせCA～CDにおいて、重合反応性基（I）欄又は重合反応性基（II）欄に複数の反応性基が記載されている場合、反応性基の組み合わせは、各欄に記載の反応性基から任意に選択される1つずつの反応性基の組み合わせとする。表1に示す

50

各組み合わせの重合反応性基（Ⅰ）及び重合反応性基（Ⅱ）において、下線を付した反応性基が好ましい。

【0056】

【表1】

表 1

No.	重合反応性基(Ⅰ)	重合反応性基(Ⅱ)
CA	<u>アルケニル基</u> （好ましくは <u>ビニル基</u> 又は <u>ビニリデン基</u> ）	<u>スルファニル基</u> <u>ニトリルオキシド基</u>
CB	<u>イソシアネート基</u> <u>ジカルボン酸無水物基</u> <u>ハロホルミル基</u> <u>シリル基</u>	アミノ基
CC	<u>エポキシ基</u> <u>オキセタン基</u>	<u>カルボキシ基</u> アミノ基
CD	<u>アルキニル基</u>	アジド基 ニトリルオキシド基

【0057】

反応性基の組み合わせは、上記の中でも、下記に示す組み合わせ（C1）～（C7）のいずれかがより好ましく、組み合わせ（C1）、（C2）、（C6）～（C8）及び（C10）のいずれかが更に好ましい。

<重合反応性基の組み合わせ>

（C1）ビニル基－スルファニル基

（C2）ビニリデン基－スルファニル基

（C3）ビニル基－ニトリルオキシド基

（C4）ビニリデン基－ニトリルオキシド基

（C5）イソシアネート基－アミノ基

（C6）エポキシ基－カルボキシ基

（C7）アルキニル基－アジド基

【0058】

化合物（B）が1分子中に有する反応性基の数は、2つ以上であればよいが、3つ以上が好ましく、4つ以上がより好ましい。反応性基の数は、特に限定されないが、例えば、100個以下が好ましく、6個以下が好ましい。化合物（B）が有する反応性基の数が上記の通りであると、化合物（B）の反応物に分岐構造、更には3次元網目構造を構築でき、この反応物がイオン伝導体から相分離しやすくなる。その結果、固体電解質含有シートに高い膜強度を付与できる。

【0059】

（化合物（B）の基本骨格）

上述の反応性基を有する化合物（B）の基本骨格は、2以上有する反応性基を連結する骨格であれば特に限定されず、適宜に選択できる。

【0060】

（化合物（B））

化合物（B）は、低分子化合物でもよく、オリゴマー又はポリマーでもよい。低分子化合物である場合、その分子量は、1000以下であることが好ましく、100～800であることが好ましく、200～700であることがより好ましい。オリゴマー又はポリマーの場合、分子量は質量平均分子量を意味する。

【0061】

化合物（B）は、1分子中に存在する上記反応性基の数Gに対する分子量Mの比：分子量M／反応性基数Gが230以下である。化合物（B）の上記比M／Gが230以下であると、化合物（B）の反応物がイオン伝導体から相分離しやすくなり、膜強度が高くなる

。化合物（Ｂ）の上記比 M/G は、２００以下が好ましく、１５０以下がより好ましい。一方、上記比 M/G の下限は、特に限定されないが、例えば、３０以上が好ましく、４０以上がより好ましい。化合物（Ｂ）が複数の化合物を含む場合、少なくとも１種の化合物が上記比 M/G を満たしていればよいが、全ての化合物が上記比 M/G を満たすことが好ましい。

【００６２】

連鎖重合反応しうる反応性基を有する化合物（Ｂ）は、１種でも２種以上でもよいが、１種であることが好ましい。

【００６３】

逐次重合反応又は付加反応をしうる反応性基を有する化合物（Ｂ）は、互いに逐次重合反応又は付加反応しうる異なる反応性基をそれぞれ有する、少なくとも２種の化合物を含む。好ましくは、反応性基を２つ以上有する化合物（Ｂ１）と、この化合物（Ｂ１）が有する反応性基とは異なる反応性基であって化合物（Ｂ１）が有する反応性基に対して（後述する塗布（特に加熱）する工程で）重合反応しうる反応性基を２つ以上（好ましくは３つ以上）有する化合物（Ｂ２）とを含む。化合物（Ｂ）が３種以上の化合物を含む場合、そのうちの１つ（１種）の化合物を化合物（Ｂ１）とし、残りの化合物を化合物（Ｂ２）とすることができる。

化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）がそれぞれ有する反応性基は、上記重合反応性基群（ａ）から適宜に選択される１種であることが好ましい。例えば、上記表１に示す各組み合わせＣＡ～ＣＤにおいて、化合物（Ｂ１）が有する反応性基としては、重合反応性基（Ⅰ）及び重合反応性基（ⅠⅠ）のいずれから選択される基でもよく、重合反応性基（Ⅰ）から選択される基であることが好ましい。また、化合物（Ｂ１）が有する反応性基は、上記に示す各組み合わせ（Ｃ１）～（Ｃ７）において、特に限定されないが、左側に記載の反応性基が好ましい。化合物（Ｂ１）が有する反応性基の数は３つ以上が好ましく、化合物（Ｂ２）が有する反応性基の数は２つ以上であればよく、３つ以上が好ましい。これにより、化合物（Ｂ１）と化合物（Ｂ２）との反応物に分岐構造、更には３次元網目構造を構築でき、固体電解質含有シートに高い膜強度を付与できる。各化合物が有する反応性基の数は、より好ましくは３～１００個であり、更に好ましくは３～６個である。

【００６４】

以下に、化合物（Ｂ）として、好適に用いられる化合物について具体的に説明する。

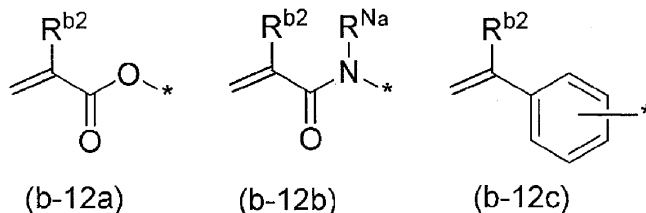
－ 炭素－炭素二重結合含有基を有する化合物（ＢＤ） －

この化合物（ＢＤ）は、重合性反応性基として炭素－炭素二重結合含有基を２つ以上有する化合物であれば、特に限定されない。この化合物（ＢＤ）は、上記重合反応の種類のいずれにも用いることができる。

化合物（ＢＤ）が有する炭素－炭素二重結合含有基は、炭素－炭素二重結合を含んでいればよく、上記式（ｂ－１１）で表される基を含有する基が好ましく、下記式（ｂ－１２ａ）～（ｂ－１２ｃ）のいずれかで表される炭素－炭素二重結合含有基がより好ましい。

【００６５】

【化７】



【００６６】

式中、 R^{b2} は、式（ｂ－１１）における R^{b1} と同義である。 $*$ は結合部を示す。 R^{Na} は水素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示す。

式（ｂ－１２ｃ）中のベンゼン環は後述する置換基Ｔから選択される基を有していても

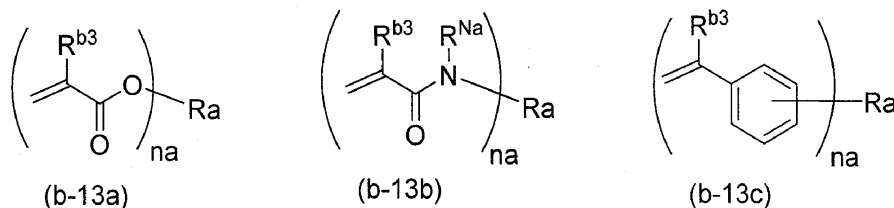
よい。

【0067】

化合物(BD)は、下記式(b-13a)～(b-13c)のいずれかで表される化合物が好ましい。

【0068】

【化8】



10

【0069】

各式中、 R^{b3} は、それぞれ、上記式(b-11)における R^{b1} と同義である。

式(b-13b)中、 R^{Na} は、上記式(b-12b)における R^{Na} と同義である。

各式中、naは、それぞれ、2以上の整数を示し、2～6の整数が好ましく、4～6の整数がより好ましい。

【0070】

Raは、na個の連結基を示す。Raとして採りうる連結基は、価数が2価以上であればよく、好ましくは、下記の各連結基又はこれら連結基のうち2つ以上の組み合わせからなる連結基(na個のもの)が選択される。

20

連結基：アルカン連結基(炭素数1～30が好ましく、例えば、2価の場合アルキレン基)、シクロアルカン連結基(炭素数3～12が好ましく、例えば、2価の場合シクロアルキレン基)、アリアル連結基(炭素数6～24が好ましく、例えば、2価の場合アリーレン基)、ヘテロアリアル連結基(炭素数3～12が好ましく、例えば、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は結合手、水素原子若しくは炭素数1～6のアルキル基)、シリレン基(—Si(R^{S1})(R^{S2})—： R^{S1} 、 R^{S2} は結合手、水素原子若しくは炭素数1～6のアルキル基)、カルボニル基、イミノ基(—NR^{Nb}—：R^{Nb}は結合手、水素原子若しくは炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリアル基)

30

中でも、アルカン連結基、シクロアルカン連結基、アリアル連結基、オキシ基、カルボニル基、イミノ基、又は、これらのうちの2つ以上の組み合わせが好ましい。組み合わせる場合は、2～5つの連結基を組み合わせることが好ましく、2つの連結基を組み合わせることがより好ましい。

ヘテロアリアル連結基を形成するヘテロアリアル環は、環構成原子として少なくとも1個以上のヘテロ原子(例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子)を含み、好ましくは5員環若しくは6員環又はこれらの縮合環である。

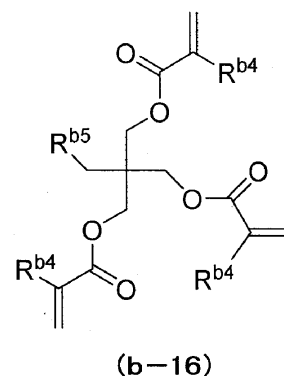
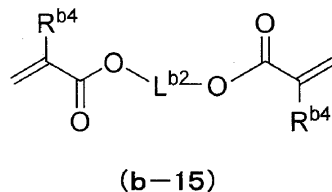
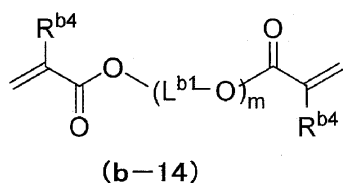
【0071】

上記化合物(BD)は、下記式(b-14)～(b-16)のいずれかで表される化合物(多官能(メタ)クリレート化合物)が更に好ましい。

40

【0072】

【化 9】



10

【0073】

各式中、 R^{b4} は、上記式(b-11)における R^{b1} と同義である。 L^{b1} 及び L^{b2} は、2価の連結基であり、2価の R^a と同義である。式(b-16)における R^{b5} は、水素原子、炭素数1～6（好ましくは1～3）のアルキル基、炭素数0～6（好ましくは0～3）のヒドロキシ基含有基、炭素数0～6（好ましくは0～3）のカルボキシ基含有基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基である。なお、 R^{b5} は上記 L^{b1} 又は L^{b2} の連結基になって、この部分で二量体を構成していてもよい。

m は、1～200の整数を示し、1～100の整数が好ましく、1～50の整数がより好ましい。 m の下限は2であることも好ましい。

20

【0074】

上記式(b-14)～(b-16)において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を損なわない限り、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、後述の置換基Tから選択される基が挙げられ、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0075】

以下、化合物(BD)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。下記具体例中の n はそれぞれ2～50の整数を示す。

30

【0076】

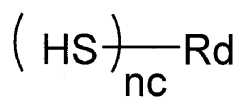
The image displays a collection of chemical structures for various acrylate and methacrylate monomers and oligomers. These structures are arranged in four rows:

- Row 1:** Four structures showing different repeating units in poly(alkyl acrylate)s or poly(alkyl methacrylate)s, including linear and branched alkyl chains.
- Row 2:** Structures including a hydroxy-terminated oligomer, a bis-acrylate with a central quaternary carbon, and a long-chain linear oligomer.
- Row 3:** Structures featuring a fluorene-based bis-acrylate, a bicyclic (norbornane) derivative, and another long-chain linear oligomer.
- Row 4:** Four complex, branched oligomeric structures with multiple acrylate end groups.

— スルファニル基を有する化合物 (BM) —

このような化合物（BM）としては、下記式（d-11）で表される化合物が好ましい

【化 1 1】



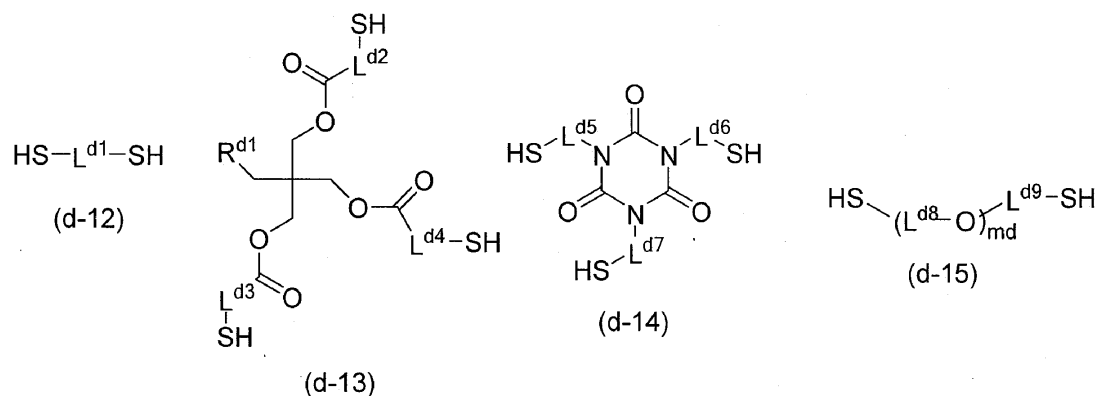
(d-11)

40

上記化合物（BM）は、下記式（d-12）～（d-15）のいずれかで表される化合物がより好ましく、式（d-12）又は（d-14）のいずれかで表される化合物が特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

【化 1 2】



10

【0080】

式中、 $L^{d1} \sim L^{d9}$ は連結基であり、この連結基として上記 R^a として採りうる 2 価の連結基を採用することができる。 R^{d1} は、水素原子、炭素数 1～6（好ましくは 1～3）のアルキル基、炭素数 0～6（好ましくは 0～3）のヒドロキシ基含有基、炭素数 0～6（好ましくは 0～3）のカルボキシ基含有基、又は炭素数 1～8 のスルファニル基含有置換基である。なお、 R^{d1} は上記 L^{d1} の連結基になって、この部分で二量体を構成していてもよい。

md は、1～200 の整数を示し、1～100 の整数が好ましく、1～50 の整数がより好ましい。

20

【0081】

上記式 (d-12)～(d-15) において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基など置換基を取ることがある基については、本発明の効果を損なわない限り、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、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリーロイル基、アリーロイルオキシ基、アミノ基等が挙げられる。

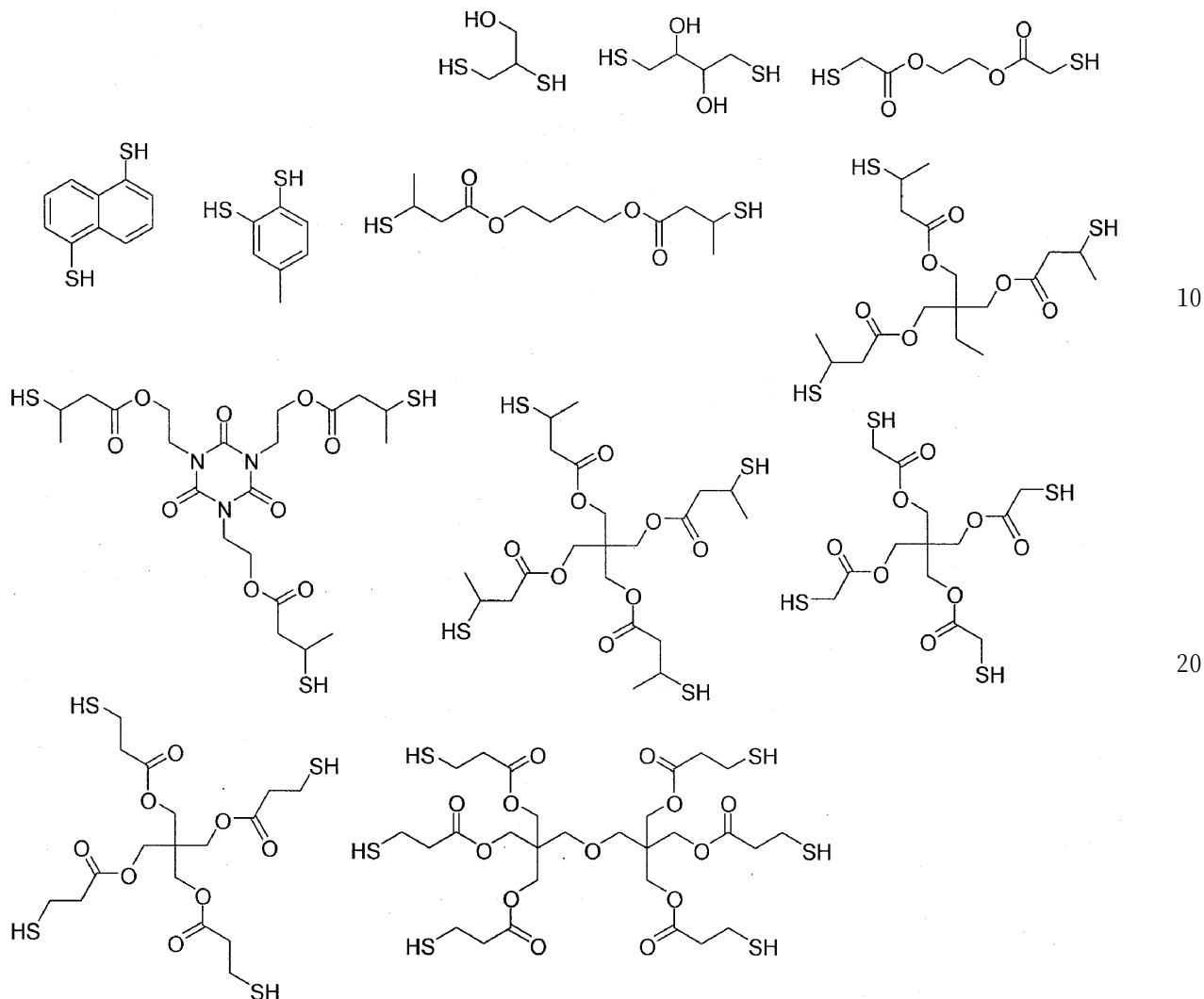
【0082】

以下、化合物 (BM) の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0083】

【化 1 3】



【0084】

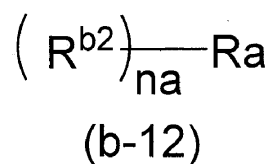
— 重合反応性基群 (a) から選択される反応性基を有する化合物 (Ba) —

この化合物 (Ba) は、重合性反応性基として重合反応性基群 (a) から選択される反応性基 (炭素-炭素二重結合含有基及びメルカプト基を除く。) を有する化合物であれば、特に限定されない。この化合物 (Ba) は、上記重合反応の種類のうち逐次重合反応又は付加反応に好ましく用いることができる。化合物 (Ba) として、重合反応性基群 (a) から選択される反応性基 XXX (例えばエポキシ基) を有する化合物を、便宜上、多官能 XXX 化合物 (例えば多官能エポキシ化合物) ということがある。

このような化合物 (Ba) としては、下記式 (b-12) で表される化合物が好ましい。

【0085】

【化 1 4】



【0086】

式中、 R^{b2} は反応性基を示し、好ましくは、重合反応性基群 (a) から選択される反応性基 (ただし、炭素-炭素二重結合含有基及びメルカプト基を除く。) であり、好ましいものも同じである。

$n a$ は、反応性基の数を示す。 $n a$ は、2以上の整数であれば特に限定されないが、好ましくは2～100の整数であり、より好ましくは3～6である。

$R a$ は、 $n a$ 個の連結基を示し、上記式(b-13a)における連結基 $R a$ と同義であり、価数 $n a$ に対応する基を採用できる。

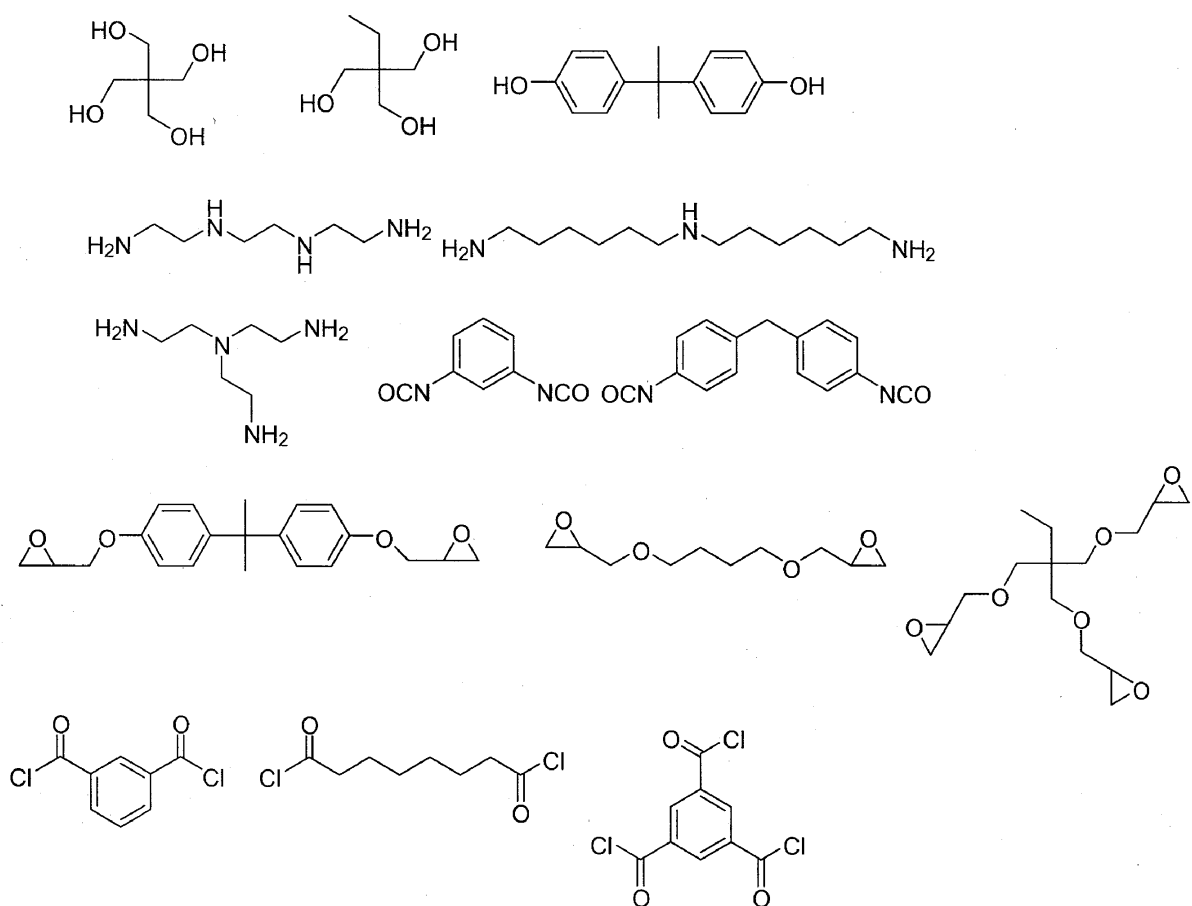
式(b-12)中の $R a$ として採りうる連結基は、中でも、上記アルカン連結基若しくは上記アリール連結基、又は、上記アルカン連結基、上記アリール連結基、オキシ基、カルボニル基の組み合わせからなる連結基であることが好ましい。組み合わせる場合は、2～5つの連結基を組み合わせることが好ましく、2つの連結基を組み合わせることがより好ましい。

【0087】

以下に、化合物(Ba)の具体例を示すが、本発明において化合物(Ba)はこれらに限定されない。

【0088】

【化15】



【0089】

化合物(B)は、常法により合成したものを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

【0090】

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基(好ましくは炭素数1～20)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～20。ただし、本発明においてアルキル基というときには通常シクロアルキル基を含む意味である。)、アリール基(好ましくは炭素数6～26)、アラルキル基(好ましくは炭素数7～23)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数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又は6員環のヘテロ環基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～26。ただし、本発明においてアルコキシ基というときには通常アリールオキ

シ基を含む意味である。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~26)、アミノ基(好ましくは炭素数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む。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20)、アシル基(好ましくは炭素数1~20)、アリーロイル基(好ましくは炭素数7~23。ただし、本発明においてアシル基というときには通常アリーロイル基を含む意味である。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20)、アリーロイルオキシ基(好ましくは炭素数7~23。ただし、本発明において、アシルオキシ基というときには通常アリーロイルオキシ基を含む意味である。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~22)、アルキルシリル基(好ましくは炭素数1~20)、アリールシリル基(好ましくは炭素数6~42)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1~20)、アリーロキシシリル基(好ましくは炭素数6~42)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0~20のホスホリル基、例えば、 $-OP(=O)(R^P)_2$)、ホスホニル基(好ましくは炭素数0~20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$)、ホスフィニル基(好ましくは炭素数0~20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$)、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルイミノ基((メタ)アクリルアミド基)、ヒドロキシ基、スルファニル基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、シアノ基、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)が挙げられる。R^Pは、水素原子、ヒドロキシ基又は置換基(好ましくは置換基Tから選択される基)である。

10

20

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tが更に置換していてもよい。

化合物、置換基及び連結基等がアルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基、アルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。

【0091】

ー 化合物(B)の重合反応物 ー

化合物(B)が重合性反応性基を介して重合反応してなる重合反応物は、上述のように、本発明の固体電解質含有シートに含有されるものであるが、ここで説明する。

30

この反応物は、化合物(B)が有する反応性基が互いに上述の各種重合反応により重合反応してなる化合物(低分子化合物、オリゴマー又はポリマー)である。この反応物は、通常、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの伝導性を示さない化合物である。例えば、化合物(B)の重合反応物には、ポリアルキレンオキシ基(ポリエチレンオキシ基)を有さない態様が挙げられる。ここで、イオン伝導性を示さないとは、全固体二次電池に求められるイオン伝導度未満であれば(イオン伝導体として作用しない程度であれば)、イオン伝導度を発現する場合も包含する。

この反応物は、化合物(B)由来の構成成分(化合物(B)成分ともいう)を有する高分子化合物が好ましく、化合物(B)成分の架橋重合体ということもできる。この反応物は、化合物(B)の重合反応性基が反応してなる架橋構造(結合)を有している。この架橋構造は、化合物(B)の重合反応性基の組み合わせにより、決定される。例えば、付加重合反応に基づく炭素-炭素結合、エンチオール反応に基づく硫黄-炭素結合、更には、上述の重合反応性基の好ましい組み合わせ(C1)~(C7)等による架橋構造の例(下記表2参照)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

40

【0092】

【表 2】

表 2

重合反応性基の組み合わせ		架橋構造
(C1)	ビニル基－スルファニル基	硫黄－炭素結合
(C2)	ビニリデン基－スルファニル基	硫黄－炭素結合
(C3)	ビニル基－ニトリルオキシド基	イソオキサゾリル基
(C4)	ビニリデン基－ニトリルオキシド基	イソオキサゾリル基
(C5)	イソシアネート基－アミノ基	ウレア結合
(C6)	エポキシ基－カルボキシ基	エステル結合
(C7)	アルキニル基－アジド基	トリアゾリル基

10

【0093】

上記架橋構造を有する樹脂として、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリシロキサン、アジド基とアルキニル基との付加環化反応（Huisgen環化反応）によるトリアゾール環を含有するポリマー、ニトリルオキシド基とアルキニル基との付加環化反応によるイソオキサゾリン環を含有するポリマー、アミノ基とエポキシ基との付加反応による1－アミノ－2－ヒドロキシエチレン構造（1，2－アミノアルコール構造ともいう）を含有するポリマー、アミノ基とオキセタン基との付加反応による1－アミノ－3－ヒドロキシトリメチレン構造（1，3－アミノアルコール構造）を含有するポリマー、付加重合反応に基づく炭素－炭素結合を含有するポリマー、エンチオール反応に基づく硫黄－炭素結合を含有するポリマー等が挙げられる。

20

反応物は、化合物（B）がそれぞれ有する反応性基の数等によって、上述の架橋構造を有する。本発明において、架橋構造とは、高分子同士の橋架け構造、3次元編目構造、及び、分岐構造等を含む。

化合物（B）の反応は、常温又は加熱下、必要により後述する触媒（D）等の存在下で進行する。その詳細は、後述する、固体電解質シートの製造において、述べる。

【0094】

本発明において、イオン伝導体（高分子（A））と化合物（B）（その反応物）との組み合わせは、特に限定されない。イオン伝導体と化合物（B）の反応物とが相分離しやすく高い膜強度を発現する点で、イオン伝導体と化合物（B）（その反応物）との好ましい組み合わせは、下記表3に示す通りである。

30

【0095】

【表 3】

表 3

イオン伝導体 (高分子(A))	化合物(B)	イオン伝導体 (高分子(A))	化合物(B)
ポリアルキレンオキシド	化合物(BD) (好ましくは多官能(メタ)アクリレート化合物)	ポリアルキレンオキシド	化合物(BD)(好ましくは多官能(メタ)アクリレート化合物)と、化合物(BM)(多官能チオール化合物)との組み合わせ
ポリアルキレンオキシド	化合物(Ba)のうち、多官能エポキシ化合物と多官能アミノ化合物との組み合わせ	ポリアルキレンオキシド	化合物(Ba)のうち、多官能エポキシ化合物と多官能カルボキシ化合物との組み合わせ
ポリカーボネート	化合物(BD) (好ましくは多官能(メタ)アクリレート化合物)	ポリカーボネート	化合物(BD)のうち、多官能(メタ)アクリレート化合物と、多官能チオール化合物)との組み合わせ

【0096】

上述の、高分子(A)、化合物(B)及び電解質塩(C)は、それぞれ、常圧(1気圧)での沸点が210℃以上であるもの、又は、沸点を有しないものが好ましい。

【0097】

上述の、高分子(A)及び電解質塩(C)の固体電解質組成物中の含有量は、それぞれ、特に限定されないが、以下の含有量を満たすことが好ましい。

高分子(A)の含有量は、本発明の固体電解質組成物の固形成分中、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が特に好ましい。上限は、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

電解質塩(C)の含有量は、本発明の固体電解質組成物の固形成分中、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上が特に好ましい。上限は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下が特に好ましい。

【0098】

化合物(B)の含有量は、固体電解質組成物が含有する、210℃以上の沸点を有する成分中に占める質量割合が10%以上である。化合物(B)がこの質量割合で固体電解質組成物に含有されていると、固体電解質シートとしたときに化合物(B)の反応物がイオン伝導体から相分離して、イオン伝導度を低下させることなく、高い膜強度を付与できる。化合物(B)の質量割合は、膜強度の点で、11質量%以上が好ましく、13質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。イオン伝導度の点で、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下が更に好ましい。

ここで、210℃以上の沸点を有する成分とは、本発明の固体電解質組成物が含有する成分のうち、1気圧での沸点が210℃以上である化合物と、沸点を有しない化合物とをいう。固体電解質組成物が化合物(B)の反応物を含んでいる場合、この反応物を形成している各成分についても、その沸点が210℃以上である限り、上記成分に該当するものとする。

化合物(B)の含有量は、上記質量割合を満たしていればよいが、固体電解質組成物の固形成分中においては、例えば、10質量%以上が好ましく、13質量%以上がより好ましく、15質量%以上が特に好ましい。上限は、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下が特に好ましい。

本発明において、化合物（Ｂ）が複数の化合物を含む場合、化合物（Ｂ）の含有量は、複数の化合物の合計含有量とする。

【００９９】

化合物（Ｂ）が化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）を含む場合、化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）の含有量は、それぞれ、上記化合物（Ｂ）の含有量を満たす限り特に限定されない。例えば、化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）の含有量は、それぞれ、本発明の固体電解質組成物の固形成分中、３質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、７質量％以上が特に好ましい。上限は、３０質量％以下が好ましく、２７質量％以下がより好ましく、２５質量％以下が特に好ましい。

【０１００】

本発明の固体電解質組成物の固形成分（固形分）とは、１気圧の窒素雰囲気下１００℃で６時間乾燥処理を行ったときに、揮発ないし蒸発して消失しない成分をいう。典型的には、本発明の固体電解質組成物が含有する成分のうち後述の溶媒（Ｇ）以外の成分を指す。

固体電解質組成物が特定の成分を複数種含有しているときは、この成分の含有量は複数種の合計含有量とする。

固体電解質組成物が化合物（Ｂ）の反応物を含有している場合、この反応物を形成する化合物（Ｂ）についても上記含有量に算入する。

【０１０１】

本発明の固体電解質組成物において、化合物（Ｂ）の含有量に対する高分子（Ａ）の含有量の質量割合（高分子（Ａ）の含有量／化合物（Ｂ））は、特に限定されないが、化合物（Ｂ）の反応物がイオン伝導体から相分離しやすくなる点で、１～６が好ましく、１．５～５．８がより好ましく、２～５．５が更に好ましい。

【０１０２】

高分子（Ａ）、化合物（Ｂ）及び電解質塩（Ｃ）は、高分子（Ａ）、化合物（Ｂ）及び電解質塩（Ｃ）の固体電解質組成物中の含有量が、質量比で、高分子（Ａ）：化合物（Ｂ）：電解質塩（Ｃ）＝１：０．１６～１：０．０２～２．５を満たすことが好ましい。上記含有量の質量比を満たすと、固体電解質含有シートとしたときに、化合物（Ｂ）の反応物がイオン伝導体から相分離して、膜強度とイオン伝導度とをより高い水準で発現できる。

中でも、高分子（Ａ）と電解質塩（Ｃ）との含有量は、質量比で、高分子（Ａ）：電解質塩（Ｃ）＝１：０．０５～２．５０が好ましく、１：０．３～１がより好ましい。

また、高分子（Ａ）の含有量と化合物（Ｂ）の含有量との質量比は上述の通りである。

【０１０３】

化合物（Ｂ）が化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）を含む場合、高分子（Ａ）、化合物（Ｂ１）、電解質塩（Ｃ）及び化合物（Ｂ２）は、高分子（Ａ）、化合物（Ｂ１）、電解質塩（Ｃ）及び化合物（Ｂ２）の固体電解質組成物中の含有量が、質量比で、高分子（Ａ）：化合物（Ｂ１）：電解質塩（Ｃ）：化合物（Ｂ２）＝１：０．１～１：０．０２～２．５：０．０５～２を満たすことがより好ましい。上記含有量の質量比を満たすと、固体電解質含有シートとしたときに、膜強度とイオン伝導度とをより高い水準で発現できる。

中でも、高分子（Ａ）と電解質塩（Ｃ）との含有量の質量比についての好ましい範囲は、上述の通りである。高分子（Ａ）と化合物（Ｂ１）との含有量は、質量比で、高分子（Ａ）：化合物（Ｂ１）＝１：０．０３～０．５０が好ましく、１：０．０５～０．３０がより好ましい。また、高分子（Ａ）と化合物（Ｂ２）との含有量は、質量比で、高分子（Ａ）：化合物（Ｂ１）＝１：０．０３～０．５０が好ましく、１：０．０５～０．３０がより好ましい。

【０１０４】

本発明の固体電解質組成物において、化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）は、上記含有量、更に上記質量比に加えて、下記式（ R^G ）で規定される反応性基の比 R^G が０．８を越え１．２未満であることが好ましい。化合物（Ｂ１）及び化合物（Ｂ２）について、こ

の比 R^G を満たすように、反応性基数及び含有量が設定されていると、化合物 (B 1) 及び化合物 (B 2) がそれぞれ有する反応性基の数が近似し、これら反応性基の重合反応がより均一に進行する。これにより、反応物の架橋構造がより均一になり、固体電解質含有シートのイオン伝導度を低下させることなく、膜強度を更に高めることができる。固体電解質組成物中の、反応性基の比 R^G は、0.9 ~ 1.1 がより好ましい。

式 (R^G) :

$$R^G = [\text{化合物 (B 1) 1 分子中の反応性基の数} \times \text{固体電解質組成物中の化合物 (B 1) の含有量}] / [\text{化合物 (B 2) 1 分子中の反応性基の数} \times \text{固体電解質組成物中の化合物 (B 2) の含有量}]$$

10

式 (R^G) において、化合物 (B 1) 及び化合物 (B 2) の、固体電解質組成物中の含有量はモル換算値とする。

式 (R^G) において、固体電解質組成物が複数の化合物 (B 2) を含有している場合、[化合物 (B 2) 1 分子中の反応性基の数 $\times$ 固体電解質組成物中の化合物 (B 2) の含有量] は、各化合物 (B 2) 1 分子が有する反応性基の数と各化合物 (B 2) の含有量 (mol) との積の合計量とする。

化合物 (B 1) 及び化合物 (B 2) の反応性基の数及び含有量は、固体電解質組成物の核磁気共鳴スペクトル (NMR)、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等による分析により、又は、固体電解質組成物を調製する際に化合物の使用量から、算出することができる。

20

【0105】

<触媒 (D)>

本発明の固体電解質組成物は、化合物 (B) の重合反応を促進する触媒を含有していてもよく、化合物 (B) の重合反応性基が起こす重合反応の種類によっては、触媒を含有することが好ましい。

本発明に用いる触媒は、化合物 (B) の反応性基が起こす重合反応の種類に応じて、通常用いられる触媒を特に限定されことなく用いることができる。

例えば、化合物 (B) の反応性基が連鎖重合反応により重合反応する場合、各種の開始剤が用いられる。例えば、連鎖重合反応がラジカル重合反応である場合、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、 α -アミノケトン化合物、及びアルキルアミン化合物等のラジカル重合開始剤等が挙げられる。また、特開 2006-085049 号公報の段落番号 [0135] ~ [0208] に記載されたラジカル重合開始剤も挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、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でも、光、電子線若しく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でも用いることができる。

30

化合物 (B) の反応性基が逐次重合反応又は付加反応により重合反応する場合、通常、各重合反応に用いられる触媒が挙げられる。例えば、化合物 (B 1) がエンチオール反応等である場合、上記ラジカル重合開始剤を用いることができる。

40

本発明の固体電解質組成物が含有する触媒は、1 種でも 2 種以上でもよい。

固体電解質組成物における触媒の含有量は、特に限定されず、用いる各種の触媒について通常用いられる範囲で適宜に設定される。

【0106】

<無機固体電解質 (E)>

本発明の固体電解質組成物は、無機固体電解質 (E) を含有していてもよい。固体電解質組成物が無機固体電解質を含有すると、この固体電解質組成物から得られる固体電解質含有シート、及びこの固体電解質含有シートを備えた全固体二次電池のイオン伝導性を更

50

に向上させることができる。

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。主たるイオン伝導性材料として有機物を含むものではないことから、有機固体電解質（ポリエチレンオキシド（PEO）等を用いた上記イオン伝導体等）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（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、通常カチオン及びアニオンに解離又は遊離していない。この点で、電解液やポリマー中でカチオン及びアニオンが解離又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一族若しくは第二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。

10

【0107】

本発明において、無機固体電解質は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオン伝導性を有する。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。本発明において、無機固体電解質は、イオン伝導度、柔軟性等の観点で、硫化物系無機固体電解質が好ましい。また、本発明の固体電解質組成物が活物質を含有する場合、硫化物系無機固体電解質は、活物質との間により良好な界面を形成することができ、好ましい。

20

【0108】

（i）硫化物系無機固体電解質

硫化物系無機固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第一族若しくは第二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化合物が好ましい。硫化物系無機固体電解質は、元素として少なくともLi、S及びPを含有し、リチウムイオン伝導性を有しているものが好ましいが、目的又は場合に応じて、Li、S及びP以外の他の元素を含んでもよい。

本発明の固体電解質組成物は、硫化物系無機固体電解質の中でも、イオン伝導性がより良好なため、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を含有することが好ましい。

30



式中、LはLi、Na及び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。Aは、I、Br、Cl及びFから選択される元素を示す。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1:b1:c1:d1:e1は1～12:0～5:1:2～12:0～10を満たす。a1は更に、1～9が好ましく、1.5～7.5がより好ましい。b1は0～3が好ましく、0～1がより好ましい。d1は更に、2.5～10が好ましく、3.0～8.5がより好ましい。e1は更に、0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

40

【0109】

各元素の組成比は、下記のように、硫化物系無機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。

【0110】

硫化物系無機固体電解質は、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。例えば、Li、P及びSを含有するLi-P-S系ガラス、又はLi、P及びSを含有するLi-P-S系ガラスセラミックスを用いることができる。

硫化物系無機固体電解質は、例えば硫化リチウム（Li₂S）、硫化リン（例えば五硫化二磷（P₂S₅））、単体磷、単体硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素、ハロゲン化リチ

50

ウム（例えば LiI 、 LiBr 、 LiCl ）及び上記 M であらわされる元素の硫化物（例えば SiS_2 、 SnS 、 GeS_2 ）の中の少なくとも2つ以上の原料の反応により製造することができる。

【0111】

Li-P-S 系ガラス及び Li-P-S 系ガラスセラミックスにおける、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比で、好ましくは60:40~90:10、より好ましくは68:32~78:22である。 Li_2S と P_2S_5 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、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以下であることが実際的である。

10

【0112】

具体的な硫化物系無機固体電解質の例として、原料の組み合わせ例を下記に示す。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。ただし、各原料の混合比は問わない。このような原料組成物を用いて硫化物系無機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、溶液法及び溶融急冷法を挙げられる。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

【0113】

(ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第一族若しくは第二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化合物が好ましい。

30

【0114】

具体的な化合物例としては、例えば $\text{Li}_{x_a}\text{La}_{y_a}\text{TiO}_3$ [$x_a=0.3\sim0.7$ 、 $y_a=0.3\sim0.7$] (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。)、 $\text{Li}_{x_c}\text{B}_{y_c}\text{M}^{c_c}\text{O}_{n_c}$ (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 $0 < x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 < y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 < z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 < n_c \leq 6$ を満たす。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{a_d}\text{P}_{m_d}\text{O}_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{M}^{e_e}\text{D}^{e_e}\text{O}$ (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} はハロゲン原子又は2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y_f \leq 3$ 、 $1 \leq z_f \leq 10$)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ ($1 \leq x_g \leq 3$ 、 $0 < y_g \leq 2$ 、 $1 \leq z_g \leq 10$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 Li_6BaL

40

50

$a_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (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 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 及び $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ 、 $NASICON$ (Natrium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (ただし、 $0 \leq xh \leq 1$ 、 $0 \leq yh \leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 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 $LiPON$ 、 $LiPOD^1$ (D^1 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、 LiA^1ON (A^1 は、 Si 、 B 、 Ge 、 Al 、 C 、 Ga 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。

10

【0115】

無機固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されないが、 $0.01 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $50 \mu m$ 以下であることがより好ましい。

【0116】

固体電解質組成物が無機固体電解質を含有する場合、無機固体電解質の固体電解質組成物中の含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮したとき、固形成分 100 質量%において、1 質量%以上であることが好ましく、5 質量%以上であることがより好ましく、10 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、97 質量%以下であることが好ましく、70 質量%以下であることがより好ましく、30 質量%以下であることが特に好ましい。

20

上記無機固体電解質は、1 種を単独で用いても、2 種以上を用いてもよい。

【0117】

<活物質 (F)>

本発明の固体電解質組成物は、周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの挿入放出が可能な活物質 (F) を含有してもよい。

活物質としては、全固体二次電池に通常用いられる物質を特に限定されることなく用いることができ、例えば、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。正極活物質である遷移金属酸化物、又は、負極活物質であるチタン酸リチウム若しくは黒鉛が好ましい。

30

【0118】

— 正極活物質 —

正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、遷移金属酸化物、有機物、硫黄などの Li と複合化できる元素若しくは硫黄と金属の複合物などが挙げられる。

中でも、正極活物質としては、遷移金属酸化物が好ましく、遷移金属元素 M^a (Co 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Cu 及び V から選択される 1 種以上の元素) を有する遷移金属酸化物がより好ましい。また、この遷移金属酸化物に元素 M^b (リチウム以外の金属周期律表の第 1 (I a) 族の元素、第 2 (II a) 族の元素、 Al 、 Ga 、 In 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 Si 、 P 又は B などの元素) を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素 M^a の量 (100 mol%) に対して 0~30 mol% が好ましい。 Li/Ma 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。

40

遷移金属酸化物の具体例としては、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物、(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物及び (ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。本発明において、(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物又は (MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましい。

【0119】

50

(MA) 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNiO_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]) 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

(MB) スピネル型構造を有する遷移金属酸化物の具体例として、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 (リン酸鉄リチウム [LFP]) 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類並びに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (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。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

本発明では、(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物を有する遷移金属酸化物が好ましく、オリビン型リン酸鉄塩がより好ましく、LFPが更に好ましい。

【0120】

正極活物質の形状は特に制限されないが粒子状が好ましい。正極活物質の体積平均粒子径 (球換算平均粒子径) は特に限定されない。例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。

【0121】

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

【0122】

固体電解質組成物が正極活物質を含有する場合、正極活物質の、固体電解質組成物中における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、 $10 \sim 95$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 90$ 質量%がより好ましく、 $50 \sim 85$ 質量%が更に好ましく、 $55 \sim 80$ 質量%が特に好ましい。

【0123】

— 負極活物質 —

負極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、上記特性を有するものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫等の金属酸化物、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体及びリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、Sn、Si、Al及びIn等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。中でも、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、リチウムを吸蔵及び放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、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。

【0124】

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、石油ピッチ等のカーボンブラック、黒鉛 (天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛等)、及びPAN (ポリアクリロニトリル) 系の樹脂若しくは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。更に、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、脱水PVA (ポリビニルアルコール) 系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維及び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並びに平板状の黒鉛等を挙げることができる。

。

【0125】

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、更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、CuK α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20°～40°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。

【0126】

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中でも、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（V B）族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb及びBiの1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、並びに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、Ga₂O₃、SiO₂、GeO₂、SnO₂、SnO、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₈Bi₂O₃、Sb₂O₈Si₂O₃、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅及びSnSiS₃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、Li₂SnO₂であってもよい。

10

【0127】

上記負極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

20

【0128】

固体電解質組成物が負極活物質を含有する場合、負極活物質の、固体電解質組成物における含有量は、特に限定されず、固形分100質量%において、10～80質量%であることが好ましく、20～80質量%がより好ましい。

【0129】

正極活物質及び負極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、ニオブ酸リチウム系化合物等が挙げられ、具体的には、Li₄Ti₅O₁₂、Li₂Ti₂O₅、LiTaO₃、LiNbO₃、LiAlO₂、Li₂ZrO₃、Li₂WO₄、Li₂TiO₃、Li₂B₄O₇、Li₃PO₄、Li₂MoO₄、Li₃BO₃、LiBO₂、Li₂CO₃、Li₂SiO₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、B₂O₃等が挙げられる。

30

また、正極活物質又は負極活物質を含む電極表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。

更に、正極活物質又は負極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていてもよい。

【0130】

<溶媒（G）>

本発明の固体電解質組成物は、上記成分を溶解ないし分散可能な溶媒（分散媒）を含有することが好ましい。この溶媒（G）は、全固体二次電池用の固体電解質組成物に通常用いられるものであれば、特に限定されない。好ましくは、固体電解質組成物の調製時又は保存時等に、化合物（B）が有する上記反応性基に対して重合反応しうる基を有さない溶媒が選択される。

40

【0131】

このような溶媒としては、下記のものを例示できる。

アルコール化合物溶媒としては、例えば、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-ブタノールが挙げられる。

【0132】

エーテル化合物溶媒としては、例えば、ジアルキルエーテル（ジメチルエーテル、ジエ

50

チルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等)、アルキルアリールエーテル(アニソール)、テトラヒドロフラン、ジオキサン(1, 2-、1, 3-及び1, 4-の各異性体を含む)、t-ブチルメチルエーテルが挙げられる。

【0133】

アミド化合物溶媒としては、例えば、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、2-ピロリジノン、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が挙げられる。

【0134】

アミン化合物溶媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミンが挙げられる。

10

ケトン化合物溶媒としては、例えば、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、ジブチルケトンが挙げられる。

芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンが挙げられる。

脂肪族化合物溶媒としては、例えば、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、シクロペンタンが挙げられる。

ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピロニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリルが挙げられる。

【0135】

20

溶媒は、常圧(1気圧)での沸点が50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。上限は210℃未満であることが好ましく120℃以下であることがより好ましく、100℃未満であることが更に好ましい。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

【0136】

本発明においては、エーテル化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒又はニトリル化合物溶媒が好ましい。

【0137】

本発明の固体電解質組成物の固形分濃度は、固体電解質組成物の塗布膜の膜均一性、乾燥速度の観点から、5~40質量%であることが好ましく、8~30質量%であることがより好ましく、10~20質量%であることが特に好ましい。

30

本発明において、固体電解質組成物の固形分は上述の通りである。固形分濃度は、通常、固体電解質組成物の全質量から上記溶媒の質量を減じた質量の、固体電解質組成物の全質量に対する百分率とする。

【0138】

<バインダー>

本発明の固体電解質組成物は、バインダーを含有していてもよい。バインダーは、どのような形態で含有していてもよく、例えば、固体電解質組成物、固体電解質含有シート又は全固体二次電池中において、粒子状であっても不定形状であってもよい。バインダーは、樹脂からなる粒子(ポリマー粒子)の形態で含有していることが好ましい。より好ましくは、マクロモノマー成分を含有した樹脂粒子の形態で含有している。

40

本発明で使用するバインダーが樹脂粒子である場合、この樹脂粒子を形成する樹脂は、有機樹脂であれば特に限定されない。

このバインダーは、特に制限はなく、例えば、下記の樹脂からなる粒子の形態が好ましい。

【0139】

含フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニレンジフルオリド(PVdF)、ポリビニレンジフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体(PVdF-HFP)が挙げられる。

炭化水素系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン

50

ブタジエンゴム（SBR）、水素添加スチレンブタジエンゴム（HSBR）、ブチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレンが挙げられる。

アクリル樹脂としては、各種の（メタ）アクリルモノマー類、（メタ）アクリルアミドモノマー類、及びこれら樹脂を構成するモノマーの共重合体（好ましくは、アクリル酸とアクリル酸メチルとの共重合体）が挙げられる。

また、そのほかのビニル系モノマーとの共重合体（コポリマー）も好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチルとスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとアクリロニトリルとの共重合体、（メタ）アクリル酸ブチルとアクリロニトリルとスチレンとの共重合体が挙げられる。本発明において、コポリマーは、統計コポリマー及び周期コポリマーのいずれでもよく、ブロックコポリマーが好ましい。

10

その他の樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース誘導体樹脂等が挙げられる。

その中でも、含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂及びセルロース誘導体樹脂が好ましく、樹脂自体の柔軟性が良好であるため、また、無機固体電解質を含有する場合、無機固体電解質との親和性が良好であるため、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂が特に好ましい。

【0140】

バインダーは、常法により合成ないし調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

20

バインダーは、1種を単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

【0141】

固体電解質組成物がバインダーを含有する場合、バインダーの固体電解質組成物中の含有量は、全固体二次電池に用いたときの界面抵抗の低減と低減された界面抵抗の維持を考慮すると、固形成分100質量%中、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限としては、電池特性の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

本発明では、バインダーの含有量に対する、無機固体電解質（E）と活物質（F）の含有量の質量比〔（無機固体電解質（E）の含有量＋活物質（F）の含有量）／バインダーの含有量〕は、1,000～1の範囲が好ましい。この比は500～2がより好ましく、100～10が更に好ましい。

30

【0142】

<導電助剤>

本発明の固体電解質組成物は、導電助剤を含有してもよい。導電助剤としては、特に制限はなく、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン、フラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子を用いてもよい。また、これらのうち1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

40

本発明において、活物質と導電助剤とを併用する場合、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際に周期律表第一族若しくは第二族に属する金属のイオンの挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

【0143】

50

(イオン液体)

本発明の固体電解質組成物は、固体電解質含有シートないし全固体二次電池を構成する各層のイオン伝導度をより向上させるため、イオン液体を含有してもよい。イオン液体としては、特に限定されないが、イオン伝導度を効果的に向上させる観点から、上述の電解質塩(C)、とりわけ上記リチウム塩を溶解するものが好ましい。例えば、下記のカチオンと、アニオンとの組み合わせよりなる化合物が挙げられる。

【0144】

(i) カチオン

カチオンとしては、特に限定されず、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン又は第4級アンモニウムカチオン等が挙げられる。ただし、これらのカチオンは以下の置換基を有する。

カチオンとしては、これらのカチオンを1種単独で用いてもよく、2以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン又はピロリジニウムカチオンである。

上記カチオンが有する置換基としては、アルキル基(炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。)、ヒドロキシアルキル基(炭素数1~3のヒドロキシアルキル基が好ましい。)、アルキルオキシアルキル基(炭素数2~8アルキルオキシアルキル基が好ましく、炭素数2~4のアルキルオキシアルキル基がより好ましい。)、エーテル基、アリール基、アミノアルキル基(炭素数1~8のアミノアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアミノアルキル基がより好ましい。)、アリール基(炭素数6~12のアリール基が好ましく、炭素数6~8のアリール基がより好ましい。)が挙げられる。上記置換基はカチオン部位を含有する形で環状構造を形成していてもよい。置換基は更に置換基Tから選択される置換基を有していてもよい。なお、上記エーテル基は、他の置換基と組み合わされて用いられる。このような置換基として、アルキルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

【0145】

(ii) アニオン

アニオンとしては、特に限定されず、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、四フッ化ホウ素イオン、硝酸イオン、ジシアナミドイオン、酢酸イオン、四塩化鉄イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルメタンスルホニル)イミドイオン、アリルスルホネートイオン、ヘキサフルオロリン酸イオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオン等が挙げられる。

アニオンとしては、これらのアニオンを1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いることもできる。

好ましくは、四フッ化ホウ素イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドイオン又はヘキサフルオロリン酸イオン、ジシアナミドイオン及びアリルスルホネートイオンであり、更に好ましくはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン又はビス(フルオロスルホニル)イミドイオン及びアリルスルホネートイオンである。

【0146】

上記のイオン液体としては、例えば、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボラート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド、1-エチル-

3-メチルイミダゾリウムジシアナミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリメチルブチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEME)、N-プロピル-N-メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PMP)、N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピロリジニウム テトラフルオロボラート、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド、(2-アクリロイルエチル)トリメチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-1-メチルピロリジニウムアリルスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアリルスルホネート及び塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウムが挙げられる。

10

【0147】

イオン液体の含有量は、イオン伝導体100質量部に対して0質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、2質量部以上が最も好ましい。上限としては、50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下が特に好ましい。

電解質塩(C)とイオン液体の質量比は、電解質塩(C):イオン液体=1:20~20:1が好ましく、1:10~10:1がより好ましく、1:7~2:1が最も好ましい。

【0148】

<固体電解質組成物の調製>

20

本発明の固体電解質組成物は、上記の各成分を、例えば各種の混合機を用いて、混合することにより、調製することができる。好ましくは、上記の各成分を、溶媒に溶解させた溶液、又は、溶媒に分散させたスラリーとして、調製できる。

固体電解質組成物の調製に用いる混合装置としては、特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、プラネタリミキサー、ブレードミキサー、ロールミル、ニーダー及びディスクミルが挙げられる。混合条件は、化合物(B)が重合反応しない条件であればよく、化合物(B)が有する反応性基の重合反応の種類、反応性基の種類若しくは級数、又は、触媒の有無等により一概に決定できない。重合反応条件の一例を挙げると、例えば、混合温度としては、例えば、50℃以下の温度が好ましく、40℃以下の温度がより好ましい。固体電解質組成物が触媒を含有する場合、この触媒が機能する温度未満(例えば、上記ラジカル重合開始剤を含有する場合、ラジカル重合開始剤の分解温度未満)の温度とする。また、混合環境は、必要であれば遮光環境が好ましい。例えば、ボールミルを用いる場合、上記混合温度及び混合環境下において、150~700rpm(rotation per minute)で1~24時間混合することが好ましい。

30

なお、上記各成分は、同時に添加及び混合してもよく、別途添加及び混合してもよい。

【0149】

本発明の固体電解質組成物は、調製後に保存等する場合、化合物(B)が重合反応しない条件で、保存する。保存温度は50℃以下の温度が好ましく、30℃以下の温度がより好ましく、0℃以下が特に好ましい。また遮光下で保存することが好ましい。上記混合温度及び混合環境と同様の条件を選択することもできる。

40

【0150】

[固体電解質含有シート]

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物で構成した層を有する。

この固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を塗布加熱(製膜ともいう)して得ることができ、具体的には、本発明の固体電解質組成物について、高分子(A)及び電解質塩(C)の存在下で重合性反応性基により化合物(B)を重合反応させ、更に化合物(B)の反応物を高分子(A)から相分離させて、シート状に成形したものである。本発明の固体電解質含有シートは、高分子(A)と、電解質塩(C)と、上記重合反応性基を介して重合した化合物(B)の重合反応物とを含有する。

本発明の固体電解質含有シートが、高分子(A)と電解質塩(C)とを含有するとは、

50

固体電解質組成物が高分子（Ａ）と電解質塩（Ｃ）とを含有することと同義である。また、固体電解質含有シートが、化合物（Ｂ）の反応物を含有するとは、化合物（Ｂ）同士が重合反応した反応物を含有する態様に加えて、未反応の化合物（Ｂ）を含有（残存）する態様、更には化合物（Ｂ）と高分子（Ａ）との反応物を含有する態様も包含する。

【０１５１】

本発明の固体電解質含有シートは、イオン伝導体（高分子（Ａ））と上記反応物（マトリックス部位）とが相分離した状態で、含有している。

本発明において、固体電解質含有シートについて、イオン伝導体と反応物とが相分離するとは、イオン伝導体と反応物とが全体的に均一に混合された状態ではなく、イオン伝導体と上記反応物とが２つ以上の相に分離することを意味する。例えば、固体電解質シート（固体電解質層）が、イオン伝導体の含有量が高い領域（相）と、反応物の含有量が高い領域（相）とが混在する状態に、あることをいう。イオン伝導体の含有量が高い領域は、イオン伝導体のみからなる領域と、イオン伝導体を多く（イオン伝導体と反応物の合計に対して通常５０質量％を越える）含み、反応物を少なく（イオン伝導体と反応物の合計に対して通常５０質量％未満）含む領域との両態様を含む。同様に、反応物の含有量が高い領域は、反応物のみからなる領域と、反応物を多く（イオン伝導体と反応物の合計に対して通常５０質量％を越える）含み、イオン伝導体を少なく（イオン伝導体と反応物の合計に対して通常５０質量％未満）含む領域との両態様を含む。上記相分離は、高分子（Ａ）と化合物（Ｂ）若しくは化合物（Ｂ）の重合反応物とが未反応であってそれぞれが互いに相分離する態様に加えて、高分子（Ａ）と化合物（Ｂ）若しくは化合物（Ｂ）の重合反応物との反応物が、高分子（Ａ）ブロックと、化合物（Ｂ）ブロック若しくは化合物（Ｂ）の重合反応物のブロックとに相分離する態様も含まれる。

本発明において、固体電解質含有シートは、その一部又は全体にわたってイオン伝導体と反応物とが相分離していてもよい。

【０１５２】

イオン伝導体と重合反応物との相分離構造は、特に限定されず、例えば、所謂海島構造、ラメラ構造、ジャイロイド構造、シリンダ構造、ヘキサゴナル構造、体心立方構造等が挙げられる。

イオン伝導体と重合反応物とを相分離させる条件については、後述する。

【０１５３】

イオン伝導体と重合反応物とが相分離していることは、常法、例えば、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）測定若しくは光学顕微鏡により、確認できる。本発明においては、透過率によっても、イオン伝導体と重合反応物との相分離を確認できる。すなわち、本発明の固体電解質含有シートは、化合物（Ｂ）の重合反応物がイオン伝導体から相分離することにより、透過率が低下する。イオン伝導体と反応物とが相分離した固体電解質シートの透過率は、波長８００ｎｍの光に対して、８０％以下であることが好ましく、７５％以下であることがより好ましく、７０％以下であることが更に好ましい。この透過率の下限値は、特に限定されないが、例えば、１０％以上である。固体電解質シートの透過率は後述する方法により測定された値とする。

【０１５４】

本発明の固体電解質含有シートは、負極活物質層、固体電解質層及び／又は正極活物質層として用いることにより、全固体二次電池に高いイオン伝導度と優れた耐久性とを付与できる。その理由の詳細については上述の通りである。

【０１５５】

本発明の固体電解質含有シートは、固体電解質組成物が好ましく含有する上記成分等を含有していてもよく、例えば、無機固体電解質（Ｅ）を含有することが好ましい。

本発明の固体電解質含有シートにおける各成分の含有量は、固体電解質組成物の固形分中における含有量と同じである。ただし、化合物（Ｂ）の反応物の含有量は、未反応の化合物（Ｂ）の含有量との合計含有量とすると、固体電解質組成物の固形分中における化合物（Ｂ）の含有量と同じである。

【0156】

固体電解質含有シート（固体電解質組成物で構成した層）は、全固体二次電池の電池性能の点で、揮発成分を含有していないことが好ましいが、固体電解質含有シートの全質量中、0.5質量%以上20質量%未満の含有量（残存量）であれば揮発成分を含有していてもよい。ここで、固体電解質含有シートに含有していてもよい揮発成分とは、真空下（圧力10Pa以下）の環境下に250℃で4時間の間に揮発する成分をいい、具体的には、上記溶媒（G）の他に、上記条件で揮発するものであれば未反応の化合物（B）も挙げられる。上記揮発成分の含有量は、固体電解質含有シートの全質量中、0～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることが好ましい。

揮発成分の含有量は、後述する実施例で述べる方法及び条件により、測定する。

10

【0157】

固体電解質含有シートが溶媒（G）を含有している場合、溶媒の含有量は、上記揮発成分の含有量の範囲内であればよいが、例えば、固体電解質含有シートの全質量中、1～10000ppmの範囲内が好ましい。

本発明の固体電解質含有シート中の溶媒（G）の含有割合は、上記揮発成分の測定方法と同じである。

【0158】

本発明の固体電解質含有シートの層厚は、本発明の全固体二次電池において説明する固体電解質層の層厚と同じであり、特に好ましくは20～150μmである。

本発明の固体電解質含有シートは、全固体二次電池の、負極活物質層、固体電解質層及び／又は正極活物質層として好適である。

20

【0159】

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を、必要により基材上（他の層を介していてもよい）に、製膜することにより、高分子（A）及び電解質塩（C）の存在下で化合物（B）を重合性反応性基同士で重合反応させた重合反応物を高分子（A）から相分離させて、作製できる。詳細は後述する。

【0160】

本発明の固体電解質含有シートは、その用途に応じて種々の態様を含む。例えば、固体電解質層に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用固体電解質シートともいう）、電極又は電極と固体電解質層との積層体に好ましく用いられるシート（全固体二次電池用電極シート）等が挙げられる。本発明において、これら各種のシートを纏めて全固体二次電池用シートということがある。

30

【0161】

全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層を有するシートで、例えば、基材上に固体電解質層又は活物質層を有するシートの態様が挙げられる。なお、全固体二次電池用シートは、基材を有さなくてもよい。この全固体二次電池用シートは、固体電解質層又は活物質層を有していれば、他の層を有してもよいが、活物質を含有するものは後述する全固体二次電池用電極シートに分類される。他の層としては、例えば、保護層、集電体等が挙げられる。

全固体二次電池用固体電解質シートとして、例えば、固体電解質層と保護層とを基材上にこの順で有するシート、及び固体電解質層と保護層とを有するシートが挙げられる。

40

基材としては、固体電解質層及び／又は活物質層を支持できるものであれば特に限定されず、後記集電体で説明した材料、有機材料及び無機材料等のシート体（板状体）等が挙げられる。有機材料としては、各種ポリマー等が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、表面（疎水化）処理ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン及びセルロース等が挙げられる。無機材料としては、例えば、ガラス及びセラミック等が挙げられる。

【0162】

全固体二次電池用固体電解質シートの固体電解質層の層厚は、本発明の全固体二次電池において説明する固体電解質層の層厚と同じである。

50

【0163】

全固体二次電池用電極シート（単に「電極シート」ともいう）は、集電体としての金属箔上に活物質層を有する電極シートである。この電極シートは、集電体、活物質層及び固体電解質層をこの順に有する態様、並びに、集電体、活物質層、固体電解質層及び活物質層をこの順に有する態様も含まれる。電極シートにおいて、活物質層又は固体電解質層は本発明の固体電解質組成物で形成できる。

電極シートを構成する各層の構成及び層厚は、後記の、本発明の全固体二次電池において説明した各層の構成及び層厚と同じである。

【0164】

[全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極活物質層と、負極活物質層と、正極活物質層及び負極活物質層の間の固体電解質層とを具備する。この全固体二次電池において、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1つの層、好ましくは全ての層が、後述する本発明の固体電解質組成物で構成した層（本発明の固体電解質含有シート）からなっている。

正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ、単独で、好ましくは集電体とともに、全固体二次電池の正極又は負極を構成する。よって、本発明の全固体二次電池は、正極と、この正極に対向する負極と、正極及び負極の間の固体電解質層とを有する電池ということができる。

【0165】

以下に、図1を参照して、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されない。

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、固体電解質層3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する。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、負極に蓄積されたリチウムイオン（ 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。

【0166】

図1に示す層構成を有する全固体二次電池10を2032型コインケースに入れる場合、全固体二次電池10を全固体二次電池シートと称し、この全固体二次電池シートを2032型コインケースに入れて作製した電池を全固体二次電池と称して呼び分けることもある。

【0167】

<正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層>

全固体二次電池10においては、負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4の少なくとも1層が、上述の本発明の固体電解質含有シートで形成されている。また、負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4の少なくとも1層（好ましくは全ての層）が無機固体電解質を含有することも好ましい。無機固体電解質を含有する層は、例えば、無機固体電解質を含有する固体電解質組成物を用いて形成できる。

負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4のうち本発明の固体電解質組成物を用いて形成された層以外の層は、通常用いられる固体電解質組成物を用いて形成できる。通常の固体電解質組成物としては、例えば、上述の成分のうち成分（A）～（C）以外の成分を含有するものが挙げられる。固体電解質層3は、通常、正極活物質及び／又は負極活物質を含まない。

本発明の固体電解質組成物を用いて形成された活物質層及び／又は固体電解質層は、好ましくは、含有する各成分及びその含有量について、特段の断りをしない限り、固体電解質含有シートにおける各成分及びその含有量と同じである。

本発明において、正極活物質層と負極活物質層を合わせて活物質層と称することがある。

【0168】

負極活物質層は、エネルギー密度の観点から、リチウムの層であることが好ましい態様の1つである。この場合、固体電解質層及び正極活物質層の少なくとも1層が上述の本発明の固体電解質含有シートで形成される。本発明において、リチウムの層とは、リチウム粉末を堆積又は成形してなる層、リチウム箔、リチウム蒸着膜を包含する。

【0169】

負極活物質層2、固体電解質層3及び正極活物質層4の厚さは、それぞれ、特に限定されない。各層の厚さは、一般的な全固体二次電池の寸法を考慮すると、それぞれ、下限は、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。上限は、 $1,000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500\mu\text{m}$ 未満がより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。本発明の全固体二次電池においては、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層の少なくとも1層の厚さが、 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

【0170】

<集電体（金属箔）>

正極集電体5及び負極集電体1は、電子伝導体が好ましい。

本発明において、正極集電体及び負極集電体のいずれか、又は、両方を合わせて、単に、集電体と称することがある。

正極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム又は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（薄膜を形成したもの）が好ましく、その中でも、アルミニウム、ステンレス鋼及びアルミニウム合金がより好ましい。

負極集電体を形成する材料としては、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル及びチタンなどの他に、アルミニウム、銅、銅合金又は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、アルミニウム、銅、銅合金及びステンレス鋼がより好ましい。

【0171】

集電体の形状は、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。

集電体の厚みは、特に限定されないが、 $1\sim 500\mu\text{m}$ 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。

【0172】

本発明において、負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層及び正極集電体の各層の間又はその外側には、機能性の層や部材等を適宜介在し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。

【0173】

<筐体>

上記の各層を配置して全固体二次電池の基本構造を作製することができる。用途によってはこのまま全固体二次電池として使用してもよいが、乾電池の形態とするためには更に適当な筐体に封入して用いる。筐体は、金属性のものであっても、樹脂（プラスチック）製のものであってもよい。金属性のものを用いる場合には、例えば、アルミニウム合金及びステンレス鋼製のものを挙げることができる。金属性の筐体は、正極側の筐体と負極側の筐体に分けて、それぞれ正極集電体及び負極集電体と電気的に接続させることが好ましい。正極側の筐体と負極側の筐体とは、短絡防止用のガスケットを介して接合され、一体化されることが好ましい。

【0174】

[固体電解質含有シートの製造]

本発明の固体電解質含有シートは、本発明の固体電解質組成物を必要により基材上（他の層を介していてもよい）又は金属箔上に、塗布し、乾燥ないし加熱（製膜）すること（

10

20

30

40

50

加熱する工程)により、得られる。本発明の固体電解質組成物を加熱する(加熱条件)とは、固体電解質組成物を化合物(B)が重合反応し、かつ化合物(B)の重合反応物が相分離する温度に加熱すること(条件)を意味する。例えば、化合物(B)が重合反応しない温度で塗布された固体電解質組成物を、上記重合反応しない温度を越える温度、例えば重合反応する温度以上の温度に加熱することを包含する。このように固体電解質組成物を(塗布)加熱することにより、高分子(A)及び電解質塩(C)の存在下で化合物(B)を重合反応させ、この化合物(B)の反応物を高分子(A)等から相分離させることができる。これにより、シート状(層状)に成形された固体電解質層又は活物質層を形成することができる。

高分子(A)及び電解質塩(C)の存在下とは、高分子(A)と電解質塩(C)とがそれぞれ単独の化合物として存在している態様に加えて、高分子(A)が電解質塩(C)を溶解(分散)してなるイオン伝導体として存在している態様を含む。

化合物(B)を重合反応させる条件は、化合物(B)が有する反応性基の重合反応の種類、反応性基の種類若しくは級数、又は、触媒の有無等により一概に決定できない。重合反応条件の一例を挙げると、重合反応温度としては、例えば50℃以上であり、好ましくは60～150℃であり、より好ましくは80～120℃である。固体電解質組成物が触媒を含有する場合、この触媒が機能する温度以上(例えば、上記ラジカル重合開始剤を含有する場合、ラジカル重合開始剤の分解温度以上)の温度とする。重合反応時間及び重合反応環境は適宜に設定される。必要により光照射することもできる。

化合物(B)の反応物を相分離させる条件は、化合物(B)の反応性基の種類若しくは反応性基の数、又は高分子(A)の種類等により一概に決定できないが、例えば、上記の重合反応条件が挙げられる。

本発明の固体電解質含有シートは、化合物(B)の重合反応と、化合物(B)の重合反応物の相分離とを、別々に行ってもよいが、一度に行うことが好ましい。

【0175】

固体電解質組成物の塗布等の工程については、下記全固体二次電池の製造に記載の方法を使用することができる。

全固体二次電池用固体電解質シートの場合、必要に応じて、固体電解質組成物を製膜した基材を剥がし、固体電解質層からなるシートを作製することもできる。

【0176】

[全固体二次電池の製造]

<全固体二次電池の製造方法>

全固体二次電池の製造は、本発明の固体電解質含有シートの製造方法を経ること以外は、常法によって行うことができる。具体的には、全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物等を用いて固体電解質含有シートからなる層を形成することにより、製造できる。以下、詳述する。

【0177】

本発明の全固体二次電池は、本発明の固体電解質組成物を、集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成(製膜)する工程を含む(介する)方法により、製造できる。

本発明の全固体二次電池の製法において、本発明の固体電解質組成物を加熱する工程で、化合物(B)を重合反応させ、更に化合物(B)の重合反応物をイオン伝導体から相分離させる。この工程については、上述の通りであるので、以下の説明では省略する。また、下記の説明において、組成物を塗布加熱しているが、本発明においては、組成物を少なくとも加熱することができればよい。

例えば、正極集電体である金属箔上に、正極用材料(正極用組成物)として、正極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布加熱して正極活物質層を形成し、全固体二次電池用正極シートを作製する。次いで、この正極活物質層の上に、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物を塗布加熱して、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、負極用材料(負極用組成物)として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布加熱して、負極活物質層を形成する。負極活物質層の上に、負極集電体(金属箔)を重ね

10

20

30

40

50

ることにより、正極活物質層と負極活物質層の間に固体電解質層が挟まれた構造の全固体二次電池を得ることができる。必要によりこれを筐体に封入して所望の全固体二次電池とすることができる。

この製造方法において、正極用材料、固体電解質層を形成するための固体電解質組成物及び負極用材料の少なくとも1つの固体電解質組成物に、本発明の固体電解質組成物を用い、残りの固体電解質組成物に上述の通常用いられる固体電解質組成物等を用いる。後述する方法において同じ。

また、各層の形成方法を逆にして、負極集電体上に、負極活物質層、固体電解質層及び正極活物質層を形成し、正極集電体を重ねて、全固体二次電池を製造することもできる。

【0178】

別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シートを作製する。また、負極集電体である金属箔上に、負極用材料として、負極活物質を含有する固体電解質組成物を塗布加熱して負極活物質層を形成し、全固体二次電池用負極シートを作製する。次いで、これらシートのいずれか一方の活物質層の上に、上記のようにして、固体電解質層を形成する。更に、固体電解質層の上に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートの他方を、固体電解質層と活物質層とが接するように積層する。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

また別の方法として、次の方法が挙げられる。すなわち、上記のようにして、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートを作製する。また、これとは別に、固体電解質組成物を基材上に塗布加熱して、固体電解質層からなる全固体二次電池用固体電解質シートを作製する。更に、全固体二次電池用正極シート及び全固体二次電池用負極シートで、基材から剥がした固体電解質層を挟むように積層して張り合わせる。このようにして、全固体二次電池を製造することができる。

【0179】

<各層の形成（製膜）>

固体電解質組成物の塗布方法は、特に限定されず、適宜に選択できる。例えば、塗布（好ましくは湿式塗布）、スプレー塗布、スピコート塗布、ディップコート、スリット塗布、ストライプ塗布及びバーコート塗布が挙げられる。

このとき、固体電解質組成物は、それぞれ塗布した後に加熱（乾燥）してもよいし、重層塗布した後に加熱（乾燥）してもよい。本発明の固体電解質組成物の乾燥ないし加熱温度は、上述した化合物（B）が重合反応する条件に設定する。通常用いられる固体電解質組成物の乾燥ないし加熱温度は、特に限定されない。下限は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下が更に好ましい。このような温度範囲で乾燥ないし加熱することで、溶媒（G）を除去して、固体状態にすることができる。また、温度を高くしすぎず、全固体二次電池の各部材の損傷を防止できる点で、好ましい。

【0180】

塗布した固体電解質組成物、又は、全固体二次電池を作製した後に、各層又は全固体二次電池を加圧することが好ましい。また、各層を積層した状態で加圧することも好ましい。加圧方法としては油圧シリンダープレス機等が挙げられる。加圧力としては、特に限定されず、一般的には50～1500MPaの範囲であることが好ましい。

また、塗布した固体電解質組成物は、加圧と同時に加熱してもよい。加熱温度としては、特に限定されず、一般的には30～300℃の範囲である。無機固体電解質のガラス転移温度よりも高い温度でプレスすることもできる。

加圧は溶媒（G）を予め乾燥させた状態で行ってもよいし、溶媒（G）が残存している状態で行ってもよい。

なお、各組成物は同時に塗布してもよいし、塗布乾燥プレスを同時及び／又は逐次行ってもよい。別々の基材に塗布した後に、転写により積層してもよい。

【0181】

加圧中の雰囲気としては、特に限定されず、大気下、乾燥空気下（露点-20℃以下）

10

20

30

40

50

及び不活性ガス中（例えばアルゴンガス中、ヘリウムガス中、窒素ガス中）などいずれでもよい。

プレス時間は短時間（例えば数時間以内）で高い圧力をかけてもよいし、長時間（１日以上）かけて中程度の圧力をかけてもよい。全固体二次電池用シート以外、例えば全固体二次電池の場合には、中程度の圧力をかけ続けるために、全固体二次電池の拘束具（ネジ締め圧等）を用いることもできる。

プレス圧はシート面等の被圧部に対して均一であっても異なる圧であってもよい。

プレス圧は被圧部の面積や膜厚に応じて変化させることができる。また同一部位を段階的に異なる圧力で変えることもできる。

プレス面は平滑であっても粗面化されていてもよい。

10

【０１８２】

<初期化>

上記のようにして製造した全固体二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行うことが好ましい。初期化は、特に限定されず、例えば、プレス圧を高めた状態で初充放電を行い、その後、全固体二次電池の一般使用圧力になるまで圧力を開放することにより、行うことができる。

【０１８３】

[全固体二次電池の用途]

本発明の全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様には特に限定はないが、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、ヘッドフォンステレオ、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、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（電気自動車等）、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。

20

【０１８４】

本発明において、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いう。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。この中で、本発明は高分子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にＬｉＴＦＳＩ等の電解質塩が溶解した高分子固体電解質（ポリマー電解質）を用いる（有機）高分子全固体二次電池と、上述のＬｉ－Ｐ－Ｓ系ガラス、ＬＬＴ及びＬＬＺ等の無機固体電解質を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、高分子全固体二次電池に無機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、無機固体電解質及び添加剤として無機化合物を適用することができる。

30

高分子固体電解質とは、上述した無機化合物がイオン伝導体となる無機固体電解質とは区別されるものであり、電解質塩が溶解した高分子化合物をイオン伝導体として含有する。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。上記のイオン輸送材料としての電解質と区別する際には、これを「電解質塩」又は「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては、例えばＬｉＴＦＳＩが挙げられる。

40

【実施例】

【０１８５】

以下に、実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されない。以下の実施例において組成を表す「部」及び「％」は、特に断らない限り質

50

量基準である。

【0186】

[実施例1]

＜作製例1：固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の作製＞
(固体電解質組成物S-1の調製)

50mLのサンプル瓶に、ポリエチレンオキシド（PEO、Mw：10万、Aldrich社製）を2.5g、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（LiTFSI、和光純薬工業社製）を1.0g、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート（HDMA、和光純薬工業社製）を0.50g、ラジカル重合開始剤：V-601（商品名、和光純薬工業社製）を0.12g、及びアセトニトリル（和光純薬工業社製）を25g加え、25℃で溶解させて、固体電解質組成物S-1を得た。

10

【0187】

(固体電解質含有シートSS-1の作製)

得られた固体電解質組成物S-1を、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シート上に、アプリケーター（商品名：SA-201、ベーカー式アプリケーター、テスター産業社製）を用いて塗布した。塗布した固体電解質組成物S-1を、窒素雰囲気下、80℃で30分乾燥した。更に80℃で2時間送風乾燥した。このようにして、HDMA同士をラジカル重合反応させた。こうして、PEOとLiTFSIとからなるイオン伝導体と、HDMAの重合反応物（架橋構造として付加重合反応に基づく炭素-炭素結合を有する）からなるマトリックス部位とを有する固体電解質層を形成した。この固体電解質相は後述するようにイオン伝導体と、HDMAの重合反応物とが相分離していた。

20

こうして、150μmの層厚を有する固体電解質層を備えた固体電解質含有シートSS-1を得た。

【0188】

(全固体二次電池SB-1の作製)

ー 全固体二次電池用正極シートの作製 ー

50mLのサンプル瓶に、アセチレンブラック（デンカブラック（商品名）、デンカ社製）を0.82g、N-メチルピロリドン（NMP、和光純薬工業社製）を5.51g添加し、自公転ミキサー（ARE-310（商品名）、THINKY社製）を用いて、室温（25℃）下、2000rpmで5分混合した。続いて、LiFePO₄（LFP、宝泉社製）を10.94g、NMPを2.01g加え、自公転ミキサーを用いて、室温（25℃）下、2000rpmで2分混合した。その後、PVdF（KYNAR301F（商品名）、アルケマ社製）を0.23g、NMPを7.75g加え、自公転ミキサーを用いて、室温（25℃）下、2000rpmで2分混合した。得られたスラリーを、厚み20μmのアルミ箔上に、上記アプリケーター：SA-201（商品名）を用いて塗布し、100℃で2時間送風乾燥した。得られたシートをロールプレス機で5kN/cmでプレスを行うことで、正極活物質層の層厚が30μmの全固体二次電池用正極シートを作製した。

30

【0189】

ー 全固体二次電池SB-1の作製 ー

以下、図2を参照して全固体二次電池SB-1の作製について説明する。

40

スパーサーとワッシャー（ともに図2において図示しない）を組み込んだステンレス製の2032型コインケース16に、直径15mmの円板状に切り出したLi箔（厚さ100μm、本城金属社製）を入れた。次いで、直径16mmの円盤状に切り出し、PTFEシートを剥がした固体電解質含有シート（固体電解質層）SS-1を、Li箔と固体電解質層とが接触するように、Li箔上に重ねた。更に、固体電解質層の上に、直径13mmの円盤状に切り出した全固体二次電池用正極シートを、固体電解質層と正極活物質層とが接するように重ね、全固体二次電池18を作製した。2032型コインケース中の全固体二次電池用固体電解質シート17は、Li箔／固体電解質層／正極活物質層／アルミ箔の積層構造を有している。

【0190】

50

<作製例 2 ～ 11：固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の作製>

（固体電解質組成物の調製）

固体電解質組成物 S-1 の調製において、下記表 4-1 に示すように各成分及び使用量を変更したこと以外は、固体電解質組成物 S-1 と同様にして、固体電解質組成物 S-2 ～ S-4 及び S-7 ～ S-11 をそれぞれ調製した。

固体電解質組成物 S-1 の調製において、各成分及び使用量を表 4-1 に示す通りに変更して、25℃で調製したこと以外は、固体電解質組成物 S-1 と同様にして、固体電解質組成物 S-5 を調製した。

固体電解質組成物 S-1 の調製において、各成分及び使用量を表 4-1 に示す通りに変更し、かつラジカル重合開始剤を使用せずに、25℃で調製したこと以外は、固体電解質組成物 S-1 と同様にして、固体電解質組成物 S-6 を調製した。

上記各固体電解質組成物の調製において、特段の記載がない限り、表 4-1 に示していない成分については使用量を含めて変更していない。

【0191】

固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 S-2 ～ S-11 をそれぞれ用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート SS-2 ～ SS-11、及び、全固体二次電池 SB-2 ～ SB-11 をそれぞれ作製した。

固体電解質含有シート SS-2 ～ SS-4 及び S-7 ～ S-11 の調製においては、表 4-1 に示す化合物（B1）同士をラジカル重合反応させて、化合物（B1）の重合反応物（架橋構造として付加重合反応に基づく炭素-炭素結合を有する）からなるマトリックス部位を形成した。

固体電解質含有シート SS-5 の調製においては、PETA と PETMA とを、付加反応（エンチオール反応）、更にはラジカル重合開始剤によりラジカル重合反応等させて、PETA と PETMA との重合反応物（架橋構造としてエンチオール反応に基づく硫黄-炭素結合、更には付加重合反応に基づく炭素-炭素結合を有する）からなるマトリックス部位を形成した。

固体電解質含有シート SS-6 の調製においては、TMPTG と TAEA とを逐次重合反応（エポキシ開裂反応）させて、1, 2-アミノアルコール構造を有する重合反応物からなるマトリックス部位を形成した。

得られた各固体電解質含有シート SS-2 ～ SS-11 は、後述するように、イオン伝導体と重合反応物とが相分離していた。

【0192】

<比較例のための、固体電解質組成物、固体電解質含有シート及び全固体二次電池の作製>

（1）固体電解質組成物 T-1 及び T-2 の調製等

特許文献 1 に記載の実施例 1-2 に準じて、固体電解質組成物 T-1 を調製した。固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 T-1 を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート TS-1、及び、全固体二次電池 TB-1 を作製した。

また、特許文献 2 に記載の実施例 1（下記に示す Si-LE-2 は特許文献 1 の実施例 1-2 と同じ比率とした。すなわち、電解質塩（C）の使用量の基準となる「エーテルユニット中の酸素原子のモル数」に各液体シロキサン誘導体が含むエーテルユニット中の酸素原子のモル数を加算した。）に準じて、表 4-1 に示す質量割合で、固体電解質組成物 T-2 を調製した。固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 T-2 を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート TS-2、及び、全固体二次電池 TB-2 を作製した。

各固体電解質組成物 T-1 及び T-2 の調製において、特段の記載がない限り、表 4-

1 に示していない成分については使用量を含めて変更していない。

なお、固体電解質組成物 T-1 及び T-2 に用いた成分は、高分子 (A) 及び化合物 (B) に相当しないものもあるが、これら成分を、便宜上表 4-1 の同欄に記載している。

【0193】

(2) 固体電解質組成物 T-3 の調製等

下記表 4-1 に示すように、各成分の使用量を変更したこと以外は、固体電解質組成物 S-1 と同様にして、固体電解質組成物 T-3 を調製した。

固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 T-3 を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート TS-3、及び、全固体二次電池 TB-3 をそれぞれ作製した。

上記各固体電解質組成物の調製において、特段の記載がない限り、表 4-1 に示していない成分については使用量を含めて変更していない。

固体電解質含有シート TS-3 において、イオン伝導体とともに含有されるマトリックス部位は、HDMA の重合反応物からなる。

【0194】

(3) 固体電解質組成物 T-4 の調製等

下記表 4-1 に示すように、各成分及び使用量を変更したこと以外は、固体電解質組成物 S-1 と同様にして、固体電解質組成物 T-4 を調製した。

固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 T-4 を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート TS-4、及び、全固体二次電池 TB-4 をそれぞれ作製した。

上記各固体電解質組成物の調製において、特段の記載がない限り、表 4-1 に示していない成分については使用量を含めて変更していない。

固体電解質含有シート TS-4 において、イオン伝導体とともに含有されるマトリックス部位は、PEGDA の重合反応物からなる。

【0195】

(4) 固体電解質組成物 T-5 の調製等

比較のための固体電解質組成物 T-5 として、HDMA を、固体電解質組成物 S-1 と同様に予め重合反応させて、HDMA の重合反応物を合成した。この重合反応物と、PEO 及び LITFSI を固体電解質組成物 S-1 と同じ使用量で混合した。しかし、重合反応物と PEO 及び LITFSI とを均一に混合することができず、固体電解質組成物 T-5 を調製できなかった。

【0196】

<固体電解質組成物及び固体電解質含有シートの測定>

(各成分の含有量の質量比の算出)

各固体電解質組成物 S-1 ~ S-11 及び T-1 ~ T-4 における、高分子 (A)、化合物 (B) 及び電解質塩 (C) の含有量の質量比を、各固体電解質組成物の調製に用いた各成分の使用量に基づき、算出した。また、上記質量比の算出と同様にして、化合物 (B) の含有量に対する高分子 (A) の含有量の質量比を算出した。これらの結果を表 4-1 に示す。

【0197】

(沸点が 210℃ 以上の成分に対する化合物 (B) の含有量の質量割合の算出)

各固体電解質組成物 S-1 ~ S-11 及び T-1 ~ T-4 における上記化合物 (B) の含有量の質量割合を以下のようにして算出した。その結果を表 4-1 に示す。

各固体電解質組成物 S-1 ~ S-11 及び T-1 ~ T-4 の調製に用いた各成分の沸点 (常圧) を調査又は常法により測定して、沸点が 210℃ 以上の成分に対する成分を特定した。次いで、固体電解質組成物中の、沸点が 210℃ 以上の成分に対する成分の合計含有量を算出した。固体電解質組成物中の化合物 (B) の含有量を、得られた合計含有量で除して、上記化合物 (B) の含有量の質量割合とした。この算出方法において、各成分の含有量は、各固体電解質組成物の調製に用いた各成分の使用量とした。

【0198】

(重合反応性基の比 R^G の算出)

各固体電解質組成物 S-5 及び S-6 における重合反応性基の比 R^G を、各固体電解質組成物の調製に用いた化合物 (B1) 及び (B2) の含有量 (モル) に基づき、上記式式 (R^G) に基づいて算出した。その結果を表 4-1 に示す。

【0199】

(固形分濃度の測定)

各固体電解質組成物 S-1 ~ S-11 及び T-1 ~ T-4 における固形分濃度を、各固体電解質組成物の調製に用いた各成分の使用量に基づいて算出した。その結果を表 4-1 に示す。

10

【0200】

(透過率の測定)

得られた各固体電解質含有シート SS-1 ~ SS-11 及び T-1 ~ T-4 について波長 800 nm の光の透過率を下記のようにして測定した。その結果を表 4-2 に示す。参考までに、相分離していない固体電解質含有シートの透過率は通常 80 % を超え、固体電解質含有シート TS-3 では 92 % であった。

紫外可視近赤外分析光度計 UV-3100PC (島津製作所社製) を用いて波長 500 ~ 1000 nm、スキャン速度: 高速、step = 1 nm で測定を行った。

上記固体電解質含有シート SS-1 について、イオン伝導体と化合物 (B) の重合反応物との相分離を TEM により確認したところ、海島構造が確認できた。また、固体電解質含有シート SS-2 ~ SS-11 についても同様に海島構造が確認できた。

20

【0201】

(揮発成分の含有量の測定)

各固体電解質含有シート SS-1 ~ SS-11 及び T-1 ~ T-4 における揮発成分の含有量を以下のようにして測定した。すなわち、質量 W1 を予め測定した固体電解質含有シートを、真空下 (圧力 10 Pa 以下) の環境下に 250 °C で 4 時間静置した。その後、固体電解質含有シートの質量 W2 を測定した。放置前後の質量 W1 及び W2 から下記式に基づいて、揮発成分の固体電解質含有シート中の含有量を算出した。その結果を表 4-2 に示す。

揮発成分の含有量 (質量 %) : $(W1 - W2) / W1$

30

【0202】

<電池性能試験>

(イオン伝導度の測定)

以下、図 2 を参照してイオン伝導度の測定方法を説明する。

上記で得られた固体電解質含有シート SS-1 ~ SS-11 又は TS-1 ~ TS-4 を直径 14.5 mm の円板状に切り出し、PTFE シートを剥離して、図 2 に示す全固体二次電池用固体電解質シート 17 としてコインケース 16 に入れた。具体的には、直径 15 mm の円板状に切り出したアルミ箔 (図 2 に図示しない) を、固体電解質含有シートの固体電解質層と接触させ、スペーサーとワッシャー (ともに図 2 において図示しない) を組み込んで、ステンレス製の 2032 型コインケース 16 に入れた。コインケース 16 をか

40

【0203】

得られたイオン伝導度測定用の全固体二次電池 18 を用いて、イオン伝導度を測定した。具体的には、60 °C の恒温槽中、SOLARTRON 社製 1255B FREQUENCY RESPONSE ANALYZER (商品名) を用いて、電圧振幅 5 mV、周波数 1 MHz ~ 1 Hz まで交流インピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記式により計算して求めた。

【0204】

イオン伝導度 (mS/cm) =

$1000 \times \text{試料膜厚 (cm)} / \{ (\text{抵抗 (}\Omega\text{)} \times \text{試料面積 (cm}^2\text{)}) \} \cdots \text{式 (A)}$

50

式（A）において、試料膜厚及び試料面積は、固体電解質含有シートを2032型コインケース16に入れる前に測定した値である。

【0205】

得られたイオン伝導度が下記評価ランクのいずれに含まれるかを判定し、その結果を表4-2に示した。本試験におけるイオン伝導度は評価ランク「5」以上が合格である。

【0206】

－評価ランク－

- 8： $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上
- 7： $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 未満
- 6： $7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 未満
- 5： $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、 $7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 未満
- 4： $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、 $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 未満
- 3： $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 未満
- 2： $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満
- 1： $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満

10

【0207】

（耐久性の評価）

得られた全固体二次電池SB-1～SB-11又はTB-1～TB-4を、60℃で、ポテンショスタット（1470（商品名）、Solartron社製）により評価した。評価は、放電より行い、放電は電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が1.0Vに達するまで行った。充電は電流密度 0.2 mA/cm^2 で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。この放電及び充電を1サイクルとした。この放充電を繰り返し、最初に電圧異常挙動を示すサイクル数で耐久性を評価した。

20

本試験における電圧異常挙動は、充電時に充電カーブに屈曲が生じ、電圧降下が確認された場合、又は充放電効率が97%以下になった場合とした。

上記電圧異常挙動が確認されたサイクル数が下記評価ランクのいずれに含まれるかを判定し、その結果を表4-2に示した。本試験における耐久性は評価ランク「4」以上が合格である。

【0208】

－評価ランク－

- 8：500サイクル以上
- 7：300サイクル以上、500サイクル未満
- 6：200サイクル以上、300サイクル未満
- 5：100サイクル以上、200サイクル未満
- 4：70サイクル以上、100サイクル未満
- 3：40サイクル以上、70サイクル未満
- 2：20サイクル以上、40サイクル未満
- 1：20サイクル未満

30

【0209】

40

【表 4 - 1】

表 4-1

固体 電解質 組成物 No.	高分子 (A)	化合物(B)			電解 質塩 (C)	他の 成分	質量 割合 (質量%)	質量比 (A)/(B)	含有量の 質量比 (A):(B1):(C):(B2)	反応性 基の比 R ^g	固形 分濃度 (質量%)
		化合物(B1)	化合物(B2)	比 M/G							
S-1	PEO(10)	HDMA (2)	-	127	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-2	PEO(10)	PETA (4)	-	88	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-3	PEO(10)	PETA (4)	-	88	LiTFSI	-	11	5.9	1:0.17:0.4:0	-	14
S-4	PEO(10)	PETA (4)	-	88	LiTFSI	-	30	1.7	1:0.6:0.4:0	-	14
S-5	PEG(10)	PETA (4)	PETMA (4)メルカプト基	88 108	LiTFSI	-	13	4.8	1:0.1:0.4:0.11	1	14
S-6	PEO(10)	TMPTG (3)	TAEA (3)	49 101	LiTFSI	-	17	3.6	1:0.2:0.4:0.08	1	14
S-7	PEO(60)	HDMA (2)	-	127	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-8	PEO(5)	HDMA (2)	-	127	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-9	PA(14.5)	HDMA (2)	-	127	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-10	PEO(10)	HDMA (2)	-	127	LiFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
S-11	PEO(10)	BISMA (2)	-	182	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14
T-1	PEO(100)	TMPTA (3)	-	99	LiTFSI	Si-LE-1	7.8	5	1:0.2:0.36:0	-	92
T-2	PEGMA	PEGDMA (2)	-	268	LiTFSI	Si-LE-2	38	-	1:1:0.14:0	-	9.6
T-3	PEO(10)	HDMA (2)	-	127	LiTFSI	-	3.4	20	1:0.05:0.4:0	-	14
T-4	PEO(10)	PEGDA (2)	-	10000	LiTFSI	-	13	5	1:0.2:0.4:0	-	14

【表 4－2】

表 4-2	固体 電解質 組成物 No.	固体電解質含有シート			全固体二次電池			備考
		No.	揮発成分 の含有量 (質量%)	透過率 (%)	No.	イオン 伝導度	耐久性	
	S-1	SS-1	1.2	75%	SB-1	6	5	本発明
	S-2	SS-2	1.3	73%	SB-2	7	7	本発明
	S-3	SS-3	1.4	78%	SB-3	8	5	本発明
	S-4	SS-4	1.1	61%	SB-4	6	8	本発明
	S-5	SS-5	0.9	65%	SB-5	8	8	本発明
	S-6	SS-6	0.8	70%	SB-6	7	6	本発明
	S-7	SS-7	0.5	62%	SB-7	6	6	本発明
	S-8	SS-8	1.5	77%	SB-8	7	4	本発明
	S-9	SS-9	0.9	66%	SB-9	5	5	本発明
	S-10	SS-10	0.7	72%	SB-10	6	5	本発明
	S-11	SS-11	1.3	73%	SB-11	6	5	本発明
	T-1	TS-1	0.7	85%	TB-1	6	1	比較例
	T-2	TS-2	0.4	87%	TB-2	2	1	比較例
	T-3	TS-3	1.1	92%	TB-3	6	2	比較例
	T-4	TS-4	0.2	91%	TB-4	5	1	比較例

10

20

30

【0211】

<表の注>

- (A) : 高分子 (A)
 (B) : 化合物 (B)
 (B1) : 化合物 (B1)
 (B2) : 化合物 (B2)
 (C) : 電解質塩 (C)

化合物 (B) 欄において、化合物の略号の右側の括弧内数字は、1 分子中の反応性基の数
を示す。

40

「C=C 含有基」は、炭素－炭素二重結合含有基を示す。

比M/Gは、化合物 (B) における、反応性基の数Gに対する分子量Mの比を示す。

質量割合 (質量%) は、固体電解質組成物中における、210℃以上の沸点を有する成分
中に占める化合物 (B) の質量割合を示す。

【0212】

－ 化合物の略号 －

PEO (10) : ポリエチレンオキシド (Mw : 10 万)

PEO (5) : ポリエチレンオキシド (Mw : 5 万)

PEO (60) : ポリエチレンオキシド (Mw : 60 万)

50

PEO (100) : ポリエチレンオキサイド (M_w : 100万)

PA (14.5) : 下記条件で合成したポリマー

ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリラート(数平均分子量: 5000、アルドリッチ社製) 22.4gと、重合開始剤V-601(商品名、和光純薬工業社製) 0.2gと、テトラヒドロフラン30.0gとを混合して混合液を調製した。次いで、還流冷却管及びガス導入コックを付し、流速200mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に80℃に昇温した200mL三口フラスコに、調製した混合液を2時間かけて滴下し、その後、80℃で更に2時間攪拌した。得られた溶液を500gのエタノールに加え、得られた固体を60℃で真空乾燥5時間行うことでPAを得た。得られたPAの質量平均分子量は145,000であった。

HDMA : 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリラート (M : 254)

PETA : ペンタエリトリールテトラアクリレート (M : 352)

TMPTG : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (M : 302)

PETMA : ペンタエリトリールテトラキス(メルカプトアセタート) (M : 433)

TAEA : トリス(2-アミノエチル)アミン (M : 146)

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート (M : 296)

PEGMA : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (M : 496)

PEGDMA : ポリエチレングリコールジメタクリレート (M_w : 536)

PEGDA : ポリエチレングリコールジアクリレート (M_w : 20000)

BISMA : ビスフェノールAジメタクリレート (M : 364)

Si-LE-1 : 下記に示す液体シロキサン誘導体 (M_w : 779)

Si-LE-2 : 下記に示す液体シロキサン誘導体 (M_w : 3764)

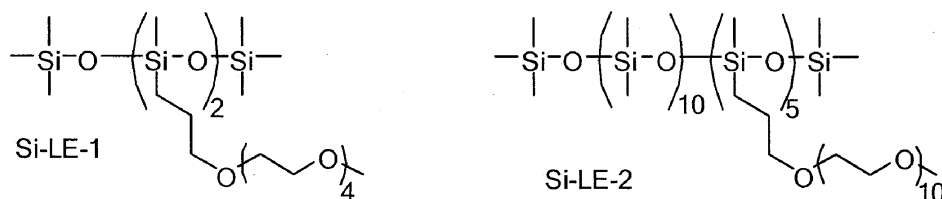
LiTFSI : リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド : $LiN(CF_3SO_2)_2$

LiFSI : リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド : $LiN(FSO_2)_2$

実施例1で用いた、高分子(A)、化合物(B)、Si-LE-1及びSi-LE-2は、いずれも、210℃を超える沸点を有している。電解質塩(C)は沸点を有しない。

【0213】

【化16】



【0214】

表4-1及び表4-2に示される結果から以下のことが分かる。

固体電解質組成物中の化合物(B)の質量割合が10質量%未満である、固体電解質組成物T-1及びT-3は、いずれも、全固体二次電池に高いイオン導電度と優れた耐久性とを付与できない。また、高分子(A)を含有しない固体電解質組成物T-2は、全固体二次電池のイオン導電度も耐久性も劣るものであった。更に、化合物(B)に代えて比M/Gが10000である化合物を含有する固体電解質組成物T-4は、電池の層構成材料として用いても全固体二次電池の耐久性を改善できない。化合物(B)同士を予め反応させて重合反応物とすると、固体電解質組成物T-5すら調製できないことが分かる。

【0215】

これに対して、高分子(A)と特定の質量割合の化合物(B)と電解質塩(C)とを含有する本発明の固体電解質組成物S-1~S-11は、いずれも、イオン伝導度と耐久性とを高い水準で全固体二次電池に付与できる。これは、固体電解質組成物S-1~S-11において、固体電解質含有シートの作製時に、イオン伝導体と、高分子(A)及び電解

質塩（C）の存在下で化合物（B）同士の重合反応によるマトリックス部位とが形成され、しかもこのマトリックス部位がイオン伝導体から相分離しているためと推定される。

また、マトリックス部位がイオン伝導体から相分離しているため、マトリックス部位（化合物（B））の含有量を高く設定しても、イオン伝導度を大幅に低下させることなく、膜強度の大幅な向上が期待できる（固体電解質組成物S-1～S-3及び固体電解質組成物S-4）。

特に、固体電解質組成物S-1～S-8、S-10及びS-11は、高分子（A）として一般に力学強度が低いといわれるPEOを含有している。しかし、いずれの固体電解質組成物も、高分子（A）に加えて電解質塩（C）と化合物（B）とを含有しており、高いイオン伝導度を維持しつつ高い耐久性を全固体二次電池に発現させることができる。また、本発明の全固体二次電池SB-1～SB-11は、いずれも、負極として、リチウムデンドライトが発生しやすく電池の耐久性を低下させるといわれるLi箔を備えている。しかし、これらの全固体二次電池の固体電解質層が本発明の固体電解質組成物S-1～S-11で形成されているため、負極としてLi箔を備えていても、高い耐久性を示すことが分かる。

【0216】

<実施例2>

実施例2では、無機固体電解質（E）として硫化物系無機固体電解質を含有する固体電解質組成物、この固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート及び全固体二次電池を調製又は作製して、全固体二次電池の電池性能を評価した。

【0217】

（硫化物系無機固体電解質の合成）

アルゴン雰囲気下（露点 -70°C ）のグローブボックス内で、硫化リチウム（ Li_2S 、Aldrich社製、純度 $>99.98\%$ ）2.42g及び五硫化二リン（ P_2S_5 、Aldrich社製、純度 $>99\%$ ）3.90gをそれぞれ秤量し、メノウ製乳鉢に投入し、メノウ製乳棒を用いて、5分間混合した。 Li_2S 及び P_2S_5 の混合比は、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ とした。

ジルコニア製45mL容器（フリッチュ社製）に、直径5mmのジルコニアビーズを66g投入し、上記の硫化リチウムと五硫化二リンの混合物全量を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。フリッチュ社製遊星ボールミルP-7（商品名、フリッチュ社製）に容器をセットし、温度 25°C で、回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行うことで、黄色粉体の硫化物系無機固体電解質（LPS）6.20gを得た。

【0218】

100質量部の固体電解質組成物S-1に対して、合成したLPSを70質量部添加して、固体電解質組成物S-1（LPS）を調製した。

固体電解質組成物S-1に代えて、得られた固体電解質組成物S-1（LPS）を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シートSS-1及び全固体二次電池SB-1と同様にして、固体電解質含有シートSS-1（LPS）及び全固体二次電池SB-1（LPS）をそれぞれ作製した。

作製した、全固体二次電池用電解質シートSS-1（LPS）及び全固体二次電池SB-1（LPS）につき、上記イオン伝導度の測定及び上記耐久性の評価と同様にして、評価した。その結果、イオン伝導度及び耐久性について、全固体二次電池用電解質シートSS-1及び全固体二次電池SB-1と同様の優れた結果が得られた。

【0219】

<実施例3>

実施例3では、無機固体電解質（E）として酸化物系無機固体電解質を含有する固体電解質組成物、この固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート及び全固体二次電池を調製又は作製して、全固体二次電池の電池性能を評価した。

【0220】

LPSに代えて、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ （LLT、豊島製作所製）を用い

10

20

30

40

50

たこと以外は、固体電解質組成物 S-1 (LPS) と同様にして、固体電解質組成物 S-1 (LLT) を調製した。

固体電解質組成物 S-1 に代えて、得られた固体電解質組成物 S-1 (LLT) を用いたこと以外は、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様にして、固体電解質含有シート SS-1 (LLT) 及び全固体二次電池 SB-1 (LLT) をそれぞれ作製した。

作製した、全固体二次電池用電解質シート SS-1 (LLT) 及び全固体二次電池 SB-1 (LLT) につき、上記イオン伝導度の測定及び上記耐久性の評価と同様にして、評価した。その結果、イオン伝導度及び耐久性について、全固体二次電池用電解質シート SS-1 及び全固体二次電池 SB-1 と同様の優れた結果が得られた。

10

【0221】

<実施例4>

実施例4では、活物質 (F) を含有する固体電解質組成物、この固体電解質組成物を用いた固体電解質含有シート及び全固体二次電池を調製又は作製して、全固体二次電池の電池性能を評価した。

【0222】

(正極用組成物の調製)

50 mL のサンプル瓶に、アセチレンブラック (デンカブラック (商品名)、デンカ社製) 0.82 g、NMP (和光純薬工業社製) 5.51 g を添加し、そこへ、PEO (Mw: 10 万、Aldrich 社製) 1.0 g、LiTFSI (リチウムビス(トリフルオロメタン)スルホン) イミド (和光純薬工業社製) 0.4 g、HDMA 0.20 g、V-601 (商品名、和光純薬工業社製) 0.04 g を加えて、自公転ミキサー (ARE-310 (商品名)、THINKY 社製) を用いて、室温 (25℃)、2000 rpm で 5 分混合した。続いて LFP (宝泉社製) を 10.94 g、NMP を 2.01 g 加え、自公転ミキサーを用いて、室温 (25℃)、2000 rpm で 2 分混合した。その後、PVdF (KYNAR 301F (商品名)、アルケマ社製) を 0.23 g、NMP を 7.75 g 加え、自公転ミキサーを用いて、室温 (25℃)、2000 rpm で 2 分混合して正極用組成物 (固体電解質組成物) SS-1 (LFP) を得た。

20

【0223】

得られた正極用組成物 SS-1 (LFP) を厚み 20 µm のアルミ箔上に、アプリケーション (商品名: SA-201 ベーカー式アプリケーション、テスター産業社製) により塗布し、100℃で2時間送風乾燥を行った。このようにして、PEO 及び LiTFSI の存在下で HDMA を重合反応させた。こうして、PEO と LiTFSI とからなるイオン伝導体と、HDMA の重合反応物 (架橋構造として付加重合反応に基づく炭素-炭素結合を有する) からなるマトリックス部位とを有する固体電解質層を形成した。この固体電解質相はイオン伝導体と HDMA の重合反応物とが相分離していた。これをロールプレス機で 5 kN/cm でプレスして、全固体二次電池用正極シート SS-1 (LFP) を得た。正極活物質層の厚さは 30 µm であった。

30

上述の、全固体二次電池 SB-1 の作製において、上記全固体二次電池用正極シートに代えて、得られた全固体二次電池用正極シート SS-1 (LFP) を用いたこと以外は、全固体二次電池 SB-1 の作製と同様にして、全固体二次電池 SB-1 (LFP) を作製した。

40

作製した全固体二次電池 SB-1 (LFP) につき、上記耐久性の評価と同様にして、評価した。全固体二次電池 SB-1 (LFP) は優れた耐久性を示した。また、耐久性試験時の 3 回目の放電時の 10 秒放電後の電池電圧が高く、全固体二次電池用 SB-1 より低抵抗であり、抵抗においても優れていることを確認した。

【0224】

本発明をその実施態様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。

50

【0225】

本願は、2017年7月21日に日本国で特許出願された特願2017-141736に基づく優先権を主張するものであり、これは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。

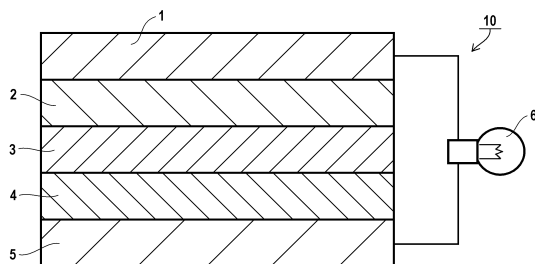
【符号の説明】

【0226】

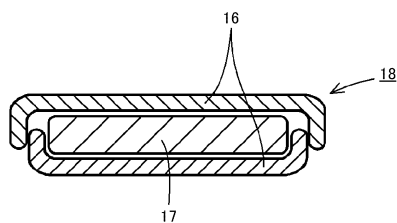
- 1 負極集電体
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位
- 10 全固体二次電池
- 16 2032型コインケース
- 17 全固体二次電池用固体電解質シート又は全固体二次電池シート
- 18 全固体二次電池

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A

(72)発明者 望月 宏顕
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

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 9 4 2 7 (WO, A 1)
特開 2 0 0 9 - 3 0 1 8 3 3 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 B 1 / 0 6
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5