

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/147282 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08L 101/02 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059680
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-070095 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三村 智則(MIMURA, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 牧野 雅臣(MAKINO, Masaomi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 目黒 克彦(MEGURO, Katsuhiko);

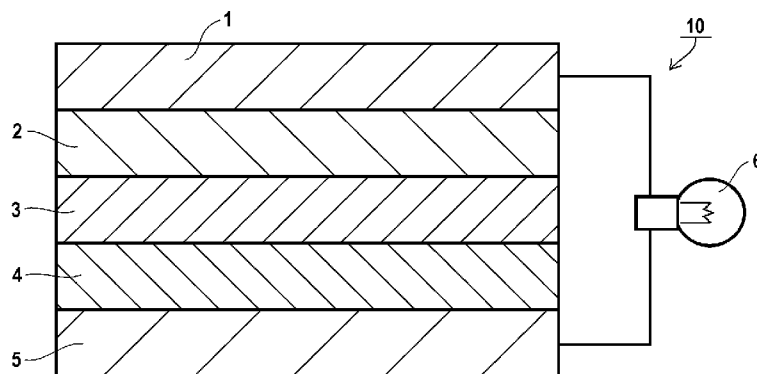
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 全固体二次電池、これに用いる固体電解質組成物および電池用電極シート、ならびに電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法



(57) Abstract: An all-solid-state secondary cell provided with a positive electrode active layer, a negative electrode active layer, and a solid electrolyte layer, wherein at least one of the positive electrode active layer, the negative electrode active layer, and the solid electrolyte layer contains a binder and an inorganic solid electrolyte having conductivity for ions of a metal from Group 1 or Group 2 of the periodic table, the binder containing a compound having a structure in which a linear molecule penetrates a cyclic molecule.

(57) 要約: 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかが周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とバインダーとを含み、上記バインダーが環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を含む全固体二次電池。

WO 2015/147282 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

全固体二次電池、これに用いる固体電解質組成物および電池用電極シート、
ならびに電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池、これに用いる固体電解質組成物および電池用電極シート、ならびに電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、汎用されているリチウムイオン電池には、電解液が用いられているものが多い。この電解液を固体電解質に置き換え、構成材料を全て固体にする試みが進められている。なかでも、無機の固体電解質を利用する技術の利点としてまず挙げられるのが信頼性である。リチウムイオン二次電池に用いられる電解液には、その媒体として、カーボネート系溶媒など、可燃性の材料が適用されている。様々な対策が採られているものの、過充電時などに備えたさらなる対応が望まれる。その解決手段として、電解質を不燃性のものとしうる無機化合物からなる全固体二次電池が位置づけられる。また、高分子電解質に比し、無機固体電解質は高いイオン伝導性を示すのも利点である。

全固体二次電池のさらなる利点としては、電極のスタックによる高エネルギー密度化に適していることが挙げられる。具体的には、電極と電解質を直接並べて直列化した構造を持つ電池にすることができる。このとき、電池セルを封止する金属パッケージ、電池セルをつなぐ銅線やバスバーを省略することができるので、電池のエネルギー密度が大幅に高められる。また、高電位化が可能な正極材料との相性の良さなども利点として挙げられる。

[0003] 上記のような各利点から、次世代のリチウムイオン二次電池として、その開発は精力的に進められている（非特許文献1）。一方で、無機系の全固体

二次電池においては、その電解質が硬質の固体であるために不利な点もある。例えば、固体粒子間の界面抵抗が大きくなることが挙げられる。これを改善するために、特定の高分子化合物をバインダーとして用いた例がある。具体的に特許文献1は、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤を利用する。特許文献2は水素化ブタジエン共重合体の利用を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-008611号公報

特許文献2：特開2011-134675号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013」（2013年8月）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

そこで本発明は、全固体二次電池において、活物質層と無機固体電解質層との加圧によらずに高いイオン伝導度を実現し、さらに良好な折曲げ耐久性及び材料の結着性を実現した全固体二次電池、これに用いる固体電解質組成物および電池用電極シート、ならびに電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は、以下の手段により解決された。

〔1〕正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次

電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかが周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とバインダーとを含み、上記バインダーが環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を含む全固体二次電池。

〔２〕上記環状分子がシクロデキストリンまたはその誘導体である〔１〕に記載の全固体二次電池。

〔３〕上記線状分子がポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリウレア、ヘテロ環を主鎖に有するポリマー、又はポリエン構造を含む化合物である〔１〕または〔２〕に記載の全固体二次電池。

〔４〕上記線状分子の分子量が１０，０００以上である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔５〕上記環状分子または線状分子が下記反応性置換基（Ａ）および下記反応性連結基（Ｂ）の少なくともいずれか１つ又はその反応性置換基もしくは反応性連結基を介した架橋構造を有する〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

反応性置換基（Ａ）

アミノ基、チオール基、テトラヒドロフリル基、オキセタン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基

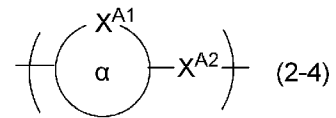
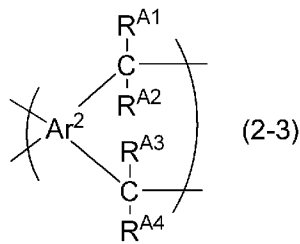
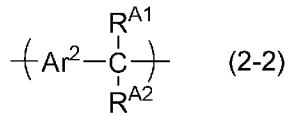
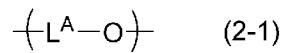
反応性連結基（Ｂ）

イミノ基、アルケニレン基含有基

〔６〕上記線状分子の末端にかさ高い置換基を有する〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

〔７〕上記環状分子が下記式（２－１）～（２－４）のいずれかで表される構造を有する〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の全固体二次電池。

[化1]



L^{A} は先の連結基である。

Ar^2 は環状構造基である。

$\text{R}^{\text{A}1} \sim \text{R}^{\text{A}4}$ は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、シアノ基、またはヒドロキシル基である。

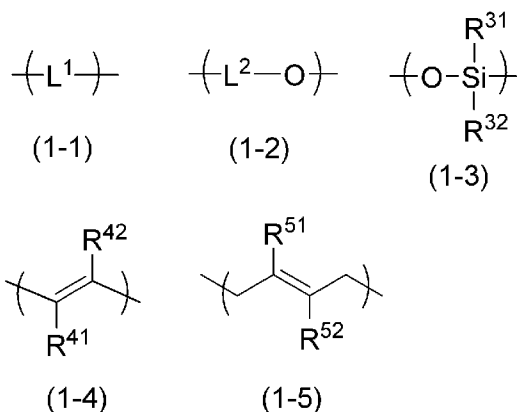
環 α は $\text{X}^{\text{A}1}$ を一つ以上含む環状構造基あり、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはこれらの組み合わせで環構造を形成している。

$\text{X}^{\text{A}1}$ 、 $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立にヘテロ原子含有連結基を表す。

〔8〕上記環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物において、上記線状分子が複数の単量体を有する高分子化合物であり、線状分子と環状分子の割合が、線状分子を構成する単量体単位の数：環状分子の数の比で、 $100:0.1 \sim 100:70$ である〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

〔9〕上記線状分子が下記式（1-1）～（1-5）のいずれかで表される構造を含む化合物である〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

[化2]



L¹はアルキレン基またはアルケニレン基である。L²は、連結基である。R³¹およびR³²はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基である。R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。分子内に複数あるL¹、L²、R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²は互いに同じでも異なってもよい。

〔10〕上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである〔5〕に記載の全固体二次電池。

官能基

チオール基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基

〔11〕上記バインダーを上記無機固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

〔12〕上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである〔10〕に記載の全固体二次電池。

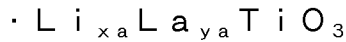
官能基

カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基

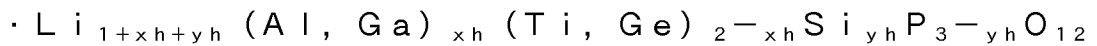
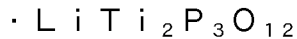
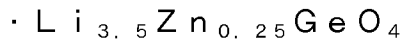
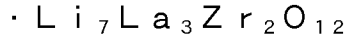
〔13〕上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である〔1〕～〔

〔12〕のいずれか1つに記載の全固体二次電池。

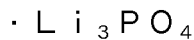
〔14〕上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる〔13〕に記載の全固体二次電池。



$$x_a = 0.3 \sim 0.7, y_a = 0.3 \sim 0.7$$



$$0 \leq x_h \leq 1, 0 \leq y_h \leq 1$$



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



A^1 は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた
少なくとも1種

〔15〕全固体二次電池用の固体電解質組成物であって、周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を含むバインダーを含む固体電解質組成物。

〔16〕さらに分散媒体を含有する〔15〕に記載の固体電解質組成物。

〔17〕上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、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、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる〔16〕に記載の固体電解質組成物。

〔18〕さらにラジカル重合開始剤および／または架橋剤を含む〔15〕～〔17〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

〔19〕上記バインダーを上記無機固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた〔15〕～〔18〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

〔20〕上記環状分子がシクロデキストリンまたはその誘導体である〔15〕～〔19〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

〔21〕上記線状分子がポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリウレア、ヘテロ環を主鎖に有するポリマー又はポリエン構造を含む化合物である〔15〕～〔20〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

〔22〕上記環状分子または線状分子が下記反応性置換基（A）および下記反応性連結基（B）の少なくともいずれか1つ又はその反応性置換基を介した架橋構造を有する〔15〕～〔21〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

反応性置換基（A）

アミノ基、チオール基、テトラヒドロフリル基、オキセタン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸、アルケニル基含有基

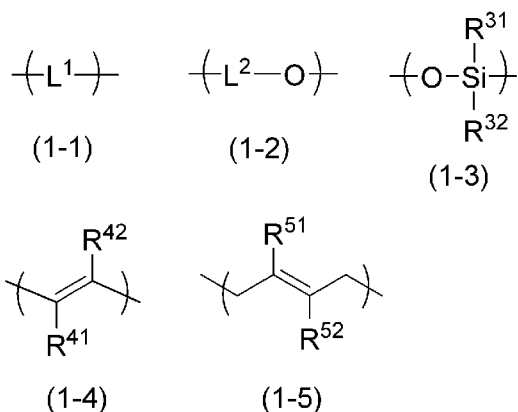
反応性連結基（B）

イミノ基、アルケニレン基含有基

〔23〕上記線状分子の末端にかさ高い置換基を有する〔15〕～〔22〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

〔24〕上記線状分子が下記式（1-1）～（1-5）のいずれかで表される構造を含む化合物である〔15〕～〔23〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物。

[化3]



L¹はアルキレン基またはアルケニレン基である。L²は、連結基である。R³¹およびR³²はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基である。R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。分子内に複数あるL¹、L²、R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²は互いに同じでも異なってもよい。

〔25〕上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである〔22〕に記載の固体電解質組成物。

官能基

チオール基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基

〔26〕上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである〔25〕に記載の固体電解質組成物。

官能基

カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基

〔27〕〔15〕～〔26〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

〔28〕〔15〕～〔27〕のいずれか1つに記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

〔２９〕上記製膜した固体電解質組成物を８０℃以上で加熱する〔２８〕に記載の電池用電極シートの製造方法。

〔３０〕〔２８〕または〔２９〕に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0008] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基が複数あるとき、あるいは複数の置換基等（置換基数の規定も同様）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。また、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに結合したり縮合したりして環を形成していてもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の全固体二次電池は、活物質層と無機固体電解質層との加圧によらずに高いイオン伝導度を実現し、さらに折曲げ耐久性及び材料の結着性に優れる。

本発明の固体電解質組成物、電池用電極シート、電池用電極シートの製造方法および全固体二次電池の製造方法によれば、上記の電池用電極シートおよび全固体二次電池を好適に製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、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

[0010] [図１]図１は、本発明の好ましい実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池を模式化して示す断面図である。

[図２]図２は、本発明の好ましい実施形態に係るポリロタキサン化合物の架橋物を模式的に示した分子構造図である。

[図３]図３は、実施例で利用した試験装置を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 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固体電解質層とを具備し、そのいずれかの層が、イオン伝導性を有する無機固体電解質と特定のバインダーとを含有する。以下、図面を参照してその好ましい実施形

態について説明する。

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

[0013] 正極活物質層4、負極活物質層2の厚さは、目的とする電池容量に応じて定めることができる。一般的な素子の寸法を考慮すると、 $1\mu m$ 以上であることが好ましく、 $3\mu m$ であることがより好ましい。上限としては、 $1000\mu m$ 以下であることが好ましく、 $400\mu m$ 以下であることがより好ましい。

一方、無機固体電解質層3は正負極の短絡を防止しつつ、できる限り薄いことが望ましい。さらに、本発明の効果が顕著に発現することが好ましく、具体的には、 $1\mu m$ 以上であることが好ましく、 $3\mu m$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $1000\mu m$ 以下であることが好ましく、 $400\mu m$ 以下であることがより好ましい。

[0014] <固体電解質組成物>

本発明の固体電解質組成物とは、無機固体電解質を含む組成物のことを言

う。本発明の全固体二次電池の無機固体電解質層、正極活物質層および負極活物質層の少なくともいずれかを形成する材料として用いられる。固体電解質組成物は固体に限らず、液状やペースト状であってもよい。

(無機固体電解質)

無機固体電解質とは、無機の固体電解質のことである。本明細書において、固体電解質というときには、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を意味する。この観点から、後記電解質塩（支持電解質）との区別を考慮し、無機固体電解質を、イオン伝導性無機固体電解質と呼ぶことがある。無機固体電解質のイオン伝導度は特に限定されないが、リチウムイオンにおいて、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特にないが、 1 S/cm 以下が实际的である。イオン伝導度の測定方法は、特に断らない限り、後記実施例で測定した非加圧条件によるものとする。

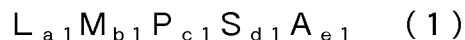
[0015] 無機固体電解質は、高分子化合物や錯塩などの有機物は含まないことから、有機固体電解質（PEO（ポリエチレンオキサイド）などに代表される高分子電解質、LiTFSIなどに代表される有機電解質塩）とは明確に区別される。また、無機固体電解質は定常状態で非解離性の固体であるため、液中でも、カチオンおよびアニオンに解離または遊離しない。この点で、電解液やポリマー中でカチオンおよびアニオンが解離または遊離する無機電解質塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiCl など）とも明確に区別される。無機固体電解質は周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン（好ましくはリチウムイオン）の伝導性を有する一方で、電子伝導性は有さないものが一般的である。

[0016] 本発明においては、電解質層ないし活物質層に周期律表第一族または第二族に属する金属のイオン（好ましくはリチウムイオン）伝導性の無機固体電解質を含有させる。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（硫化物固体電解質と称することもある。）と（ii）酸化物系無機固体電解質（酸化物固体電解質と称することもある。）が代表例として挙げられる。

[0017] （i）硫化物系無機固体電解質

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



（式中、LはLi、NaおよびKから選択される元素を示し、Liが好ましい。Mは、B、Zn、Sn、Si、Cu、Ga、Sb、Al及びGeから選択される元素を示す。なかでも、B、Sn、Si、Al、Geが好ましく、Sn、Al、Geがより好ましい。Aは、I、Br、Cl、Fを示し、I、Brが好ましく、Iが特に好ましい。a1～e1は各元素の組成比を示し、a1：b1：c1：d1：e1は1～12：0～1：1：2～12：0～5を満たす。a1はさらに、1～9が好ましく、1.5～4がより好ましい。b1は0～0.5が好ましい。d1はさらに、3～7が好ましく、3.25～4.5がより好ましい。e1はさらに、0～3が好ましく、0～1がより好ましい。）

[0018] 式（1）において、L、M、P、S及びAの組成比は、好ましくはb1、e1が0であり、より好ましくはb1=0、e1=0で且つa1、c1及びd1の比（a1：c1：d1）がa1：c1：d1=1～9：1：3～7であり、さらに好ましくはb1=0、e1=0で且つa1：c1：d1=1.5～4：1：3.25～4.5である。各元素の組成比は、下記するように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することに

より制御できる。

[0019] 硫化物系固体電解質は、非結晶（ガラス）であっても結晶化（ガラスセラミックス化）していてもよく、一部のみが結晶化していてもよい。

[0020] $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系ガラスおよび $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 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65:35～85:15、より好ましくは68:32～75:25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、 1×10^{-1} 以下であることが实际的である。

[0021] 具体的な化合物例としては、例えば Li_2S と、第13族～第15族の元素の硫化物とを含有する原料組成物を用いてなるものを挙げることができる。

具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。その中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ からなる結晶質およびまたは非晶質の原料組成物が

高いリチウムイオン伝導性を有するので好ましい。このような原料組成物を用いて硫化物固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げることができる。非晶質化法としては、例えば、メカニカルミリング法および熔融急冷法を挙げることができ、中でもメカニカルミリング法が好ましい。常温での処理が可能になり、製造工程の簡略化を図ることができるからである。

[0022] 硫化物固体電解質は、下記式(2)で表されるものがより好ましい。



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

[0023] (ii) 酸化物系無機固体電解質

酸化物系固体電解質は、酸素(O)を含有し、かつ、周期律表第1族または第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

[0024] 具体的な化合物例としては、例えば $Li_{x_a}La_{y_a}TiO_3$ [$x_a = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y_a = 0.3 \sim 0.7$] (LLT)、 $Li_{x_b}La_{y_b}Zr_{z_b}M^{b_b}_{m_b}O_{n_b}$ (M^{b_b} はAl, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_b は $5 \leq x_b \leq 10$ を満たし、 y_b は $1 \leq y_b \leq 4$ を満たし、 z_b は $1 \leq z_b \leq 4$ を満たし、 m_b は $0 \leq m_b \leq 2$ を満たし、 n_b は $5 \leq n_b \leq 20$ を満たす。)、 $Li_{x_c}B_{y_c}M^{c_c}_{z_c}O_{n_c}$ (M^{c_c} はC, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素であり x_c は $0 \leq x_c \leq 5$ を満たし、 y_c は $0 \leq y_c \leq 1$ を満たし、 z_c は $0 \leq z_c \leq 1$ を満たし、 n_c は $0 \leq n_c \leq 6$ を満たす。)、 $Li_{x_d}(Al, Ga)_{y_d}(Ti, Ge)_{z_d}Si_{a_d}P_{m_d}O_{n_d}$ (ただし、 $1 \leq x_d \leq 3$ 、 $0 \leq y_d \leq 1$ 、 $0 \leq z_d \leq 2$ 、 $0 \leq a_d \leq 1$ 、 $1 \leq m_d \leq 7$ 、 $3 \leq n_d \leq 13$)、 $Li_{(3-2x_e)}M^{e_e}_{x_e}D^{e_e}O$ (x_e は0以上0.1以下の数を表し、 M^{e_e} は2価の金属原子を表す。 D^{e_e} はハロゲン原子または2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $Li_{x_f}Si_{y_f}O_{z_f}$ ($1 \leq x_f \leq 5$ 、 $0 < y$

$f \leq 3$ 、 $1 \leq z f \leq 10$)、 $\text{Li}_{xg}\text{S}_{yg}\text{O}_{zg}$ ($1 \leq xg \leq 3$ 、 $0 < yg \leq 2$ 、 $1 \leq zg \leq 10$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$)、 LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、 NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+xh+yh}(\text{Al}, \text{Ga})_{xh}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-xh}\text{Si}_{yh}\text{P}_{3-yh}\text{O}_{12}$ (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 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。またLi、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した LiPON 、 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。

その中でも、 $\text{Li}_{xa}\text{La}_{ya}\text{TiO}_3$ [$xa = 0.3 \sim 0.7$ 、 $ya = 0.3 \sim 0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{xb}\text{La}_{yb}\text{Zr}_{zb}\text{M}^{bb}_{mb}\text{O}_{nb}$ (M^{bb} 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 xb は $5 \leq xb \leq 10$ を満たし、 yb は $1 \leq yb \leq 4$ を満たし、 zb は $1 \leq zb \leq 4$ を満たし、 mb は $0 \leq mb \leq 2$ を満たし、 nb は $5 \leq nb \leq 20$ を満たす。)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_{xd}(\text{Al}, \text{Ga})_{yd}(\text{Ti}, \text{Ge})_{zd}\text{Si}_{ad}\text{P}_{md}\text{O}_{nd}$ (ただし、 $1 \leq xd \leq 3$ 、 $0 \leq yd \leq 1$ 、 $0 \leq zd \leq 2$ 、 $0 \leq ad \leq 1$ 、 $1 \leq md \leq 7$ 、 $3 \leq nd \leq 13$)が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] リチウムイオン伝導性の酸化物系無機固体電解質としてのイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上

であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。

[0026] 本発明においては、なかでも酸化物系の無機固体電解質を用いることが好ましい。酸化物系の無機固体電解質は総じてより硬度が高いため、全固体二次電池において界面抵抗の上昇を生じやすく、本発明を適用することにより、その対応として効果がより顕著になる。とくに、酸化物系の無機固体電解質と下記特定のバインダーとが作用し、より好適な吸着状態を形成することが想定される。この観点からも、酸化物系の無機固体電解質を用いることが特に好ましい。

上記無機固体電解質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。

[0027] 無機固体電解質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0028] 無機固体電解質の固体電解質組成物中での濃度は、電池性能と界面抵抗の低減・維持効果の両立を考慮したとき、固形成分100質量%において、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、同様の観点から、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。ただし、後記正極活物質または負極活物質とともに用いるときには、その総和が上記の濃度範囲であることが好ましい。

[0029] (特定のバインダー)

本発明においては環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を上記無機固体電解質のバインダーとして用いる。この化合物は、擬ロタキサン、ポリ擬ロタキサンと呼ばれ、末端をかさ高い置換基で封鎖して環状分子が線状分子から抜けないようにした化合物はロタキサン、ポリロタキサンなど

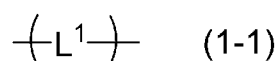
と呼ばれることがある。本明細書においては、その架橋物を含め、これらを総称してポリロタキサン化合物と称する。本発明の好ましいポリロタキサン化合物を模式的に図2に示している。本実施形態のポリロタキサン化合物は、複数の環状分子22に線状分子21が挿通した構造を有している。その線状分子の末端は末端置換基24により封止され、環状分子が抜け落ちない構造とされている。隣接するポリロタキサン化合物20どうしは、架橋鎖（反応性基による連結鎖）23により連結されている。このようにして、本実施形態においては、ポリロタキサン化合物の架橋物200で構成されたバインダーをなしている。このようにポリロタキサン化合物の環状分子を架橋点として用いることで可動性の架橋点を持つ架橋物となり、ポリマー間のテンションを均一にするという効果があり特異的な力学特性を示すようになる。このようなポリロタキサン化合物をバインダーとして用いることで良好な結着性を発現する。なお、このような架橋構造は、あらかじめ架橋したものを添加してもよく、あるいは、固体電解質組成物のペーストの状態で形成しても、これを電極シートにした後に架橋させてもよい。本明細書においては、広義にバインダーとは未架橋のポリロタキサン化合物とその架橋物の両者を含む意味に用いる。区別するときには、未架橋のバインダー（未架橋ポリロタキサン化合物）、架橋されたバインダー（架橋ポリロタキサン化合物）とそれぞれ呼称する。

[0030] ・線状分子

上記線状分子は、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリウレア、ヘテロ環を主鎖に有するポリマー、又はポリエン構造を含む化合物であることが好ましい。

[0031] ポリオレフィンは下記式（1-1）で表される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。

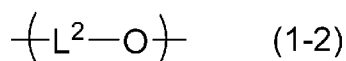
[0032] [化4]



L¹はアルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）またはアルケニレン基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が特に好ましい）である。分子中に複数あるL¹は互いに同じでも異なってもよい。L¹はさらに後述の置換基Tを有していてもよい。この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。

[0033] ポリエーテルは下記式（1-2）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。

[0034] [化5]



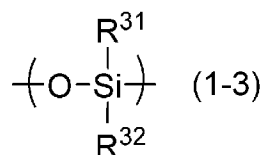
L²は、連結基であり、アルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が特に好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が特に好ましい）、アリーレン基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）、あるいはこれらの組み合わせに係る基であることが好ましい。上記の連結基は、さらに後述の置換基Tを有していてもよい。分子内に複数あるL²は互いに同じでも異なってもよい。また、上記の連結基（アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基）は、ヘテロ原子を含む連結基を介在してもよい。ヘテロ原子を含む連結基の例としては、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（NR^N）、アンモニウム連結基（NR^N₂⁺・M⁻）、カルボニル基が挙げられる。ここでR^Nは、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または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、7～15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。なお、後

述の R^N も同義である。 M^- は対アニオンであり、 PF_6^- を例示できる。

この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] ポリシロキサンは下記式(1-3)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。

[0036] [化6]

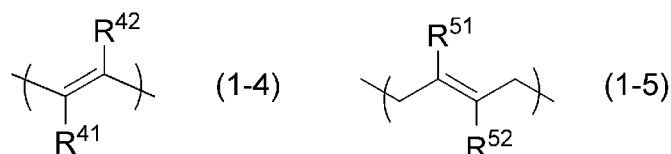


R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が特に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、2~6がより好ましく、2または3が特に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~10が特に好ましい)、アラルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~15がより好ましく、7~11が特に好ましい)である。このアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基はさらに後述の置換基Tを有していてもよい。分子内に複数ある R^{31} および R^{32} は互いに同じでも異なってもよい。

この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。

[0037] ポリエン構造を含む化合物は下記式(1-4)または(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。

[化7]

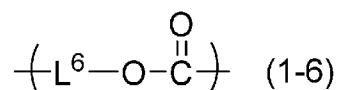


R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 、 R^{52} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～18がより好ましく、7～12が特に好ましい）である。このアルキル基、アリール基、アラルキル基はさらに後述の置換基Tを有していてもよい。分子内に複数ある R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 、 R^{52} は互いに同じでも異なってもよい。

この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。

[0038] ポリエステルは下記式（1-6）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。

[0039] [化8]

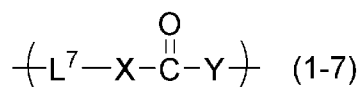


L^6 は L^2 と同義の基である。

この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。

[0040] ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリウレアは下記式（1-7）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。

[0041] [化9]



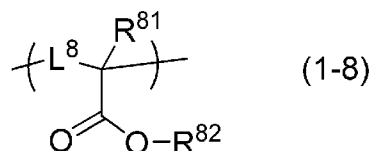
L^7 は L^2 と同義の基である。X、Yはそれぞれ独立にOまたは NR^N である。

この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。

[0042] ポリアクリレートは下記式(1-8)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。

[0043] [化10]

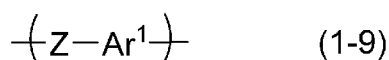


L^8 は L^2 と同義の基である。 R^{81} は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、シアノ基、またはヒドロキシル基である。 R^{82} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2または3が特に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい）、アラルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～18がより好ましく、7～12が特に好ましい）、ポリエーテル基（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシドが好ましい）である。このアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基はさらに後述の置換基Tを有していてもよい。分子内に複数ある R^{81} および R^{82} は互いに同じでも異なってもよい。

この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。

[0044] ヘテロ環を主鎖に有するポリマーは、下記式(1-9)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。

[0045] [化11]



A_r¹は、ヘテロ環基であり、ヘテロ脂肪族環基（炭素数1～12が好ましく、2～5がより好ましい）、ヘテロ芳香族環基（炭素数1～12が好ましく、2～5がより好ましい）が好ましい。ヘテロ環基は、カチオンになっていてもよく、対アニオンを伴う構造となってもよい。ヘテロ環の例としては、チオフェン環、ピリジン環（ピリジニウム環でもよい）、ピロール環（ピロリニウム環でもよい）、フラン環、ピラジン環（ピラジニウム環でもよい）、ピリミジン環（ピリミジニウム環でもよい）、ピペリジン環（ピペリジニウム環でもよい）、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ピロリジン環（ピロリジニウム環でもよい）、イミダゾール環（イミダゾリニウム環でもよい）、ピラゾール環（ピラゾリニウム環でもよい）、モルホリン環（モルホリニウム環でもよい）が挙げられる。上記ヘテロ脂肪族環基、ヘテロ芳香族環基のヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかまたはその組合せであることが好ましい。ヘテロ環基は連結基L²を介してまたは介さずに後述の置換基Tを有していてもよい。

Zは単結合、アルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、O、S、NR^N、CO、またはこれらの組み合わせであることが好ましく、単結合またはアルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）がより好ましい。

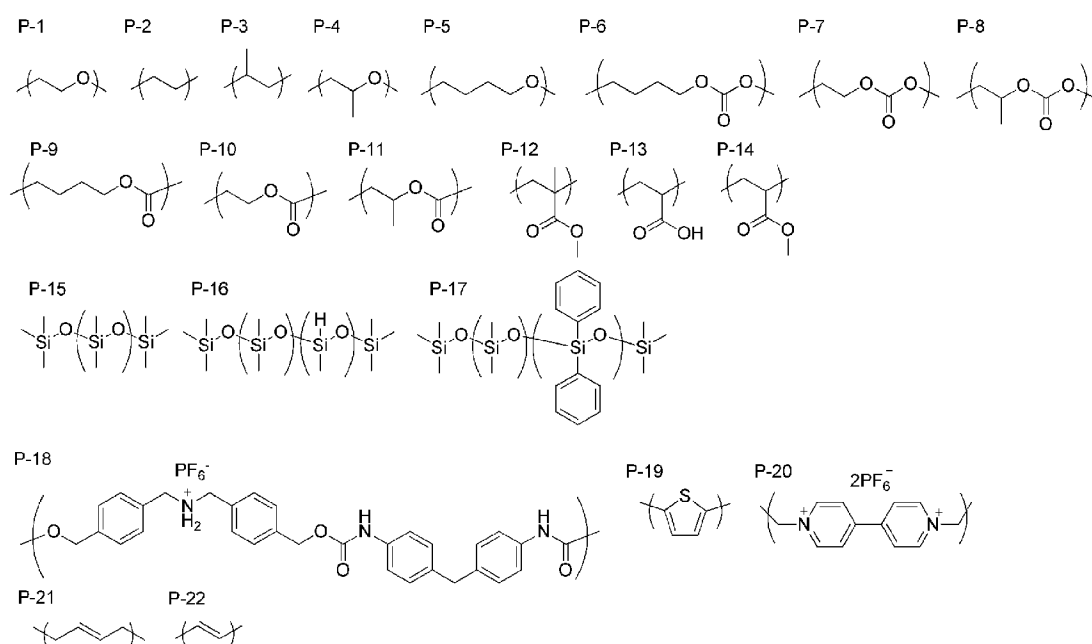
この繰り返し単位は分子中にモル比で、50%以上存在することが好ましく、60%以上存在することがより好ましく、70%以上存在することが特に好ましい。上限は100%である。

[0046] 線状分子としては、中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフランなどのポリエーテル類、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、ポリアンモニウム塩類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリチオフェン類、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸などの

ポリアクリレート類、ポリエステル類、ポリカーボネート類を好ましいものとしてあげることができる。さらに、ポリアクリレート類、ポリシロキサン類、ポリカーボネート類、ポリエーテル類が好ましく、ポリエーテル類が特に好ましい。なお、本明細書においてアクリレートとは、 α 位の炭素に任意の置換基を有していてもよい意味であり、その例としては上記 R⁸¹が挙げられる。

[0047] 本発明において好適に採用される線状分子の構造単位の例を以下に示すが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0048] [化12]



[0049] 線状分子の重量平均分子量は1,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることが特に好ましい。上限としては、1,000,000以下であることが好ましく、500,000以下であることがより好ましく、300,000以下であることが特に好ましい。この範囲とすることで、環状分子（包接化合物）が線状分子上で自由に動け好ましい。本明細書において分子量は、特に断らない限り、後記実施例で測定した条件によるものとする。

[0050] 環状分子を構成する構造単位は、たとえば、ヘテロ原子を有する連結基（

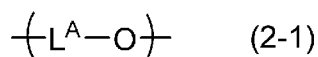
酸素原子、 NR^N 、硫黄原子、 CO が好ましい)、ヘテロ脂肪族環基(炭素数1～12が好ましく、2～6がより好ましい)、ヘテロ芳香族環基(炭素数1～12が好ましく、2～6がより好ましい)、アルキレン基(炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)、アルケニレン基(炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2または3が特に好ましい)、芳香族基(炭素数6～22が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が特に好ましい)およびこれらの組み合わせが挙げられる。上記ヘテロ脂肪族環基、ヘテロ芳香族環基のヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかであることが好ましい。上記ヘテロ脂肪族環基、ヘテロ芳香族環基は4員～7員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。上記の各連結基は後述の置換基 T を有していてもよい。

[0051] ・環状分子

環状分子は複数の構造単位が連結して環をなした構造であることが好ましく、環状分子内の構造単位は同一でも異なってもよい。

[0052] 上記環状分子の構造単位は下記式のいずれかで表されることが好ましい。なお下記の式は、構造(c)を構造単位とするもののように、二重の環状構造であってもよく、さらに三重、四重といった多重の環状構造であってもよい。そのときには、各式の構造単位が多重構造をとるものとして解釈すればよい。

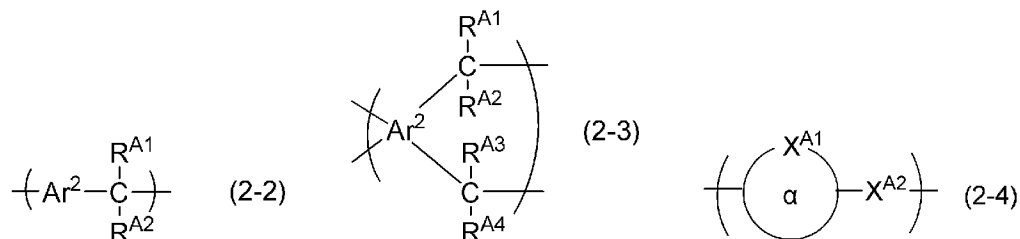
[0053] [化13]



L^A は先の L^2 と同義の基である。

[0054]

[化14]



[0055] Ar^2 は環状構造基であり、ヘテロ脂肪族環基（炭素数1～12が好ましく、2～6がより好ましい）、ヘテロ芳香族環基（炭素数1～12が好ましく、2～6がより好ましい）、芳香族基（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）であることが好ましい。上記ヘテロ脂肪族環基、ヘテロ芳香族環基のヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかであることが好ましい。上記ヘテロ脂肪族環基、ヘテロ芳香族環基は4員～7員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。環状分子は、上記又は下記の構造単位の外に連結基を有していてもよく、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ NR^{N} ）、カルボニル基、アルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）、またはこれらの組み合わせであることが好ましい。

$\text{R}^{\text{A}1} \sim \text{R}^{\text{A}4}$ は $\text{R}^{\text{A}1}$ と同義の基である。

[0056] 環 α は $\text{X}^{\text{A}1}$ を一つ以上含む環状構造基であり、酸素原子、硫黄原子、イミノ基（ NR^{N} ）、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはこれらの組み合わせで環構造を形成している。中でも炭素数2～12のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、イミノ基またはこれらの組み合わせであることが好ましく、炭素数3～6のアルキレン基、酸素原子の組み合わせであることが特に好ましい。環 α としては、3員環～8員環が挙げられ、中でも5員環または6員環が好ましい。具体的にはグルコース環、フルクトース環、ガラクトース環、マンノース環などが挙げられる。上記で例示の環状基はいずれもさらに単結合または連結基 L^2 を介してまたは介さずに任意の後述の置換基 T をともなっているもよい。

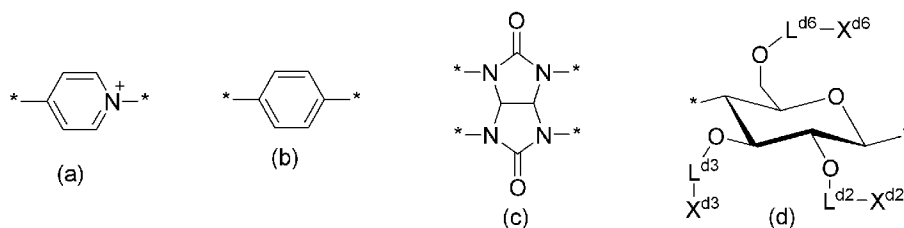
$\text{X}^{\text{A}1}$ 、 $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立にヘテロ原子含有連結基を表し、酸素原子、硫

黄原子、イミノ基 (NR^N) のいずれかであることが好ましく、酸素原子であることが特に好ましい。

環 α は下記式 (d) であることが好ましい。 $\text{X}^{\text{d}2}$ 、 $\text{X}^{\text{d}3}$ 、 $\text{X}^{\text{d}6}$ はそれぞれ独立に水素原子または $\text{R}^{\text{d}2}$ と同義の基である。 $\text{L}^{\text{d}2}$ 、 $\text{L}^{\text{d}3}$ 、 $\text{L}^{\text{d}6}$ はそれぞれ独立に単結合、カルボニル基、またはイミノ基 (NR^N) である。

[0057] Ar^2 としては、下記式 (a) ~ (d) のいずれかであることが好ましい。

[0058] [化15]



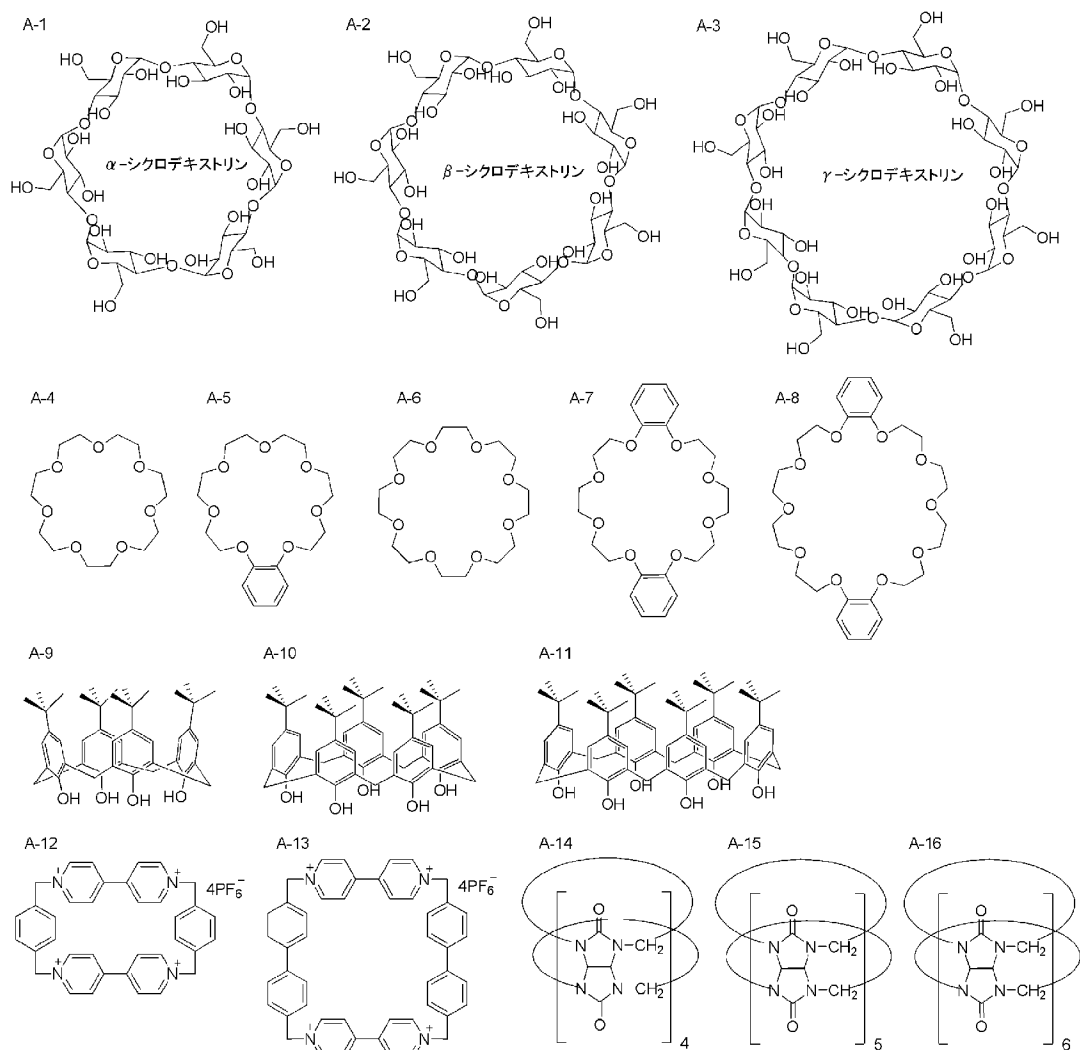
[0059] 環状分子としては、中でも、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンなどのシクロデキストリンや、クラウンエーテル類、ククルビットウリル類、シクロファン類、カリックスアレーン類が好ましい。さらに、シクロデキストリンが好ましい。

[0060] 環状分子において、構造単位の数には特に限定されないが、2個以上が好ましく、3個以上がより好ましく、4個以上が特に好ましい。上限は、30個以下が好ましく、20個以下がより好ましく、15個以下が特に好ましい。

[0061] 環状分子の好ましいものを下記に例示するが、本発明がこれに限定して解されるものではない。

[0062]

[化16]



[0063] ・末端基

上記のポリロタキサン化合物は、その末端にかさ高い置換基（末端基）を有することが好ましい。このようにすることで、線状分子から環状分子がはずれないように固定することができる。末端基の分子量は特に限定されないが、70以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。上限は1000以下であることが实际的である。末端基のかさ高さは、環状分子の環の大きさとの関係で定めればよく、環状分子が抜け出ない大きさであればよい。環状分子の連結原子数に対して、末端基の分子量>連結原子数×3という関係で末端基の分子量を設定することができる。末端基の分子量>連結原子数×5が好ましく、末端基の分子量>連結原子数×8がさらに

好ましい。上限としては、末端基の分子量<連結原子数×100が実際的である。連結原子数とは環を構成する連結に関与する原子の数であり、化合物A-1は30、A-4は21、A-5も21、A-12は28である。

[0064] バインダーの線状分子の両末端に置換基を導入する場合、環状分子が線状分子から抜け落ちることを防ぐためかさ高いものが好ましい。末端基は、環状分子の開口部の大きさにより異なり環状分子が抜けない程度の大きさの置換基が適宜選択されることが好ましい。具体的には、フェニル基含有基、シクロデキストリン構造含有基、アダマンタン構造含有基が挙げられる。なかでも、2,4-ジニトロフェニル基、3,5-ジニトロフェニル基、2,4,6-トリニトロフェニル基などのニトロフェニル基類；トリフェニルメチル基（トリチル基）、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-tertブチルフェニル基、アダマンチル基、ピレン基、ナフタレン基、フルオレセイン基、シクロデキストリン基などを含む基が挙げられる。

[0065] 線状分子の末端をかさ高い置換基で置換する方法は特に限定されない。例えば、線状分子としてポリエチレングリコールの両末端にアミノ基を有するポリマーを用い、両末端のアミノ基を2,4-ジニトロフェニルフルオライドと反応させることにより、上記かさ高い封鎖基としての2,4-ジニトロフェニル基で末端を置換することができる。また、上記の2,4-ジニトロフェニルフルオライドの代わりに、トリチルブロマイド、2,4,6-トリニトロフェニルフルオライド、3,5-ジメチル安息香酸クロライド、3,5-tertブチル安息香酸クロライド、1-フロオロピレン等を使用すれば、それぞれトリチル基、2,4,6-トリニトロフェニル基、ピレン基で末端を置換することができる。

また線状分子としてポリエチレングリコールの両末端にカルボキシル基を有するポリマーを用い、両末端のカルボン酸基にアダマンチルアミン、シクロデキストリンを反応させることでそれぞれアダマンチル基、シクロデキストリンを導入することができる。

[0066] 環状分子に線状分子を串刺し状に包接させる方法は特に限定はなく、公知

の方法が適用できる。環状分子として α -、 β -または γ -シクロデキストリンを用い、線状分子としてポリエーテル類を用いる場合は、両成分を水性媒体中で攪拌・混合して、反応させることで得られる。特に線状分子としてポリプロピレングリコールを用いる場合は、これが分散状態であることがあるので、超音波攪拌するのが好ましい。

[0067] バインダーにおける線状分子と環状分子の割合は、上記線状分子が複数の単量体を有する高分子化合物であるとき、（線状分子を構成する単量体単位の数）：（環状分子の数）の比で、好ましくは100：0、1～100：70、より好ましくは100：0、5～100：50、特に好ましくは100：1～100：40である。線状分子と環状分子の割合は、 ^1H -および ^{13}C -NMRスペクトル、光吸収、元素分析などにより測定できる。

[0068] ポリロタキサン化合物については公知の文献を適宜参照して本発明に適用することができる。例えばポリロタキサンの製造方法についてはWO 08/108411、無溶媒でのポリロタキサンの製造方法についてはWO 10/024431、光架橋性ポリロタキサンについてはWO 11/105532、ポリロタキサンのポリマー電解質についてはWO 06-090819、特開2003-257236、特開2004-327271などを参照することができる。

[0069] ・反応性基（官能基）

上記環状分子または線状分子は反応性基を有することが好ましく、なかでも環状分子が反応性基を有することが好ましい。反応性基は加熱等の処理を施すことにより、ポリロタキサン化合物を連結し架橋する作用を有することが好ましい。このとき、上述のように環状分子同士が連結して架橋することが好ましい。反応性基はヘテロ原子を有する連結基（O、S、CO、NRⁿ等）や前記のL²を介在して線状分子や環状分子に導入されていてもよい。

[0070] 反応性基は、ヘテロ原子（B、O、S、N、P等）または不飽和結合を有する置換基または連結基であることが好ましい。なかでも、下記反応性置換基（A）および下記反応性連結基（B）の少なくともいずれか1つを有する

ことが好ましい。

反応性置換基〔官能基〕（A）

アミノ基（ NR^{N}_2 ）、チオール基（スルフィド基）（SH）、テトラヒドロフリル基、オキセタン基、エポキシ基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、ヒドロキシル基、アルケニル基含有基（ビニル基、アリル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ等）

反応性連結基〔官能基〕（B）

イミノ基（ NR^{N} ）、アルケニレン基含有基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2または3が特に好ましい）

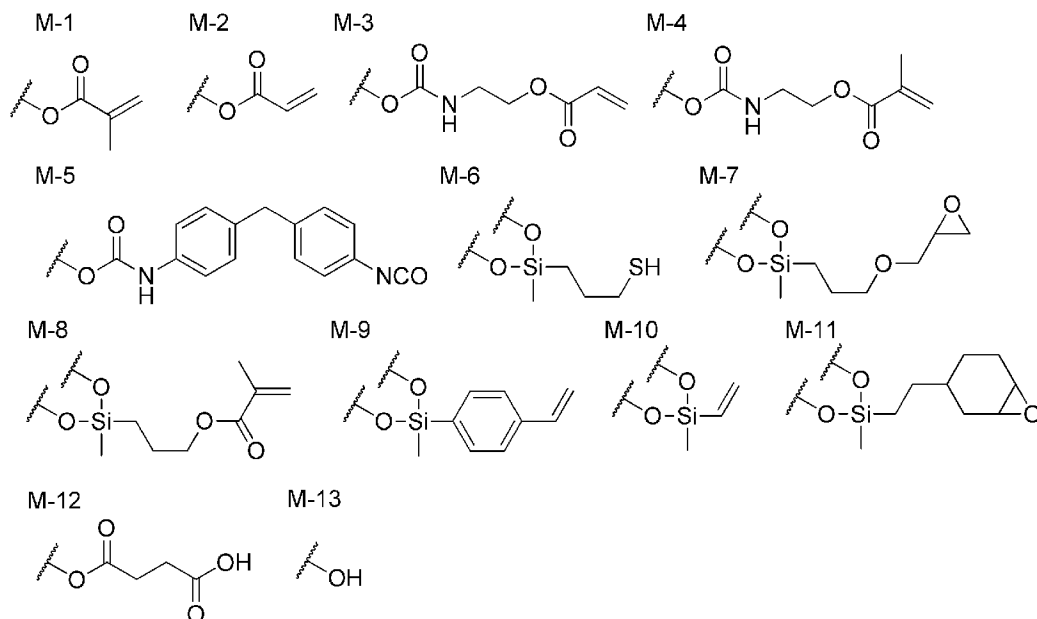
[0071] なかでも、反応性基は、ヒドロキシル基、アルケニル基含有基（ビニル基、アリル基）、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、エポキシ基、チオール基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基が好ましい。なお本明細書において、アクリルもしくはアクリロイルと称するときには、 α 位の炭素に所定の置換基を有していてもよい意味である。たとえば、 α 位に R^{81} の基を有するものを含む意味である。例えば、メタアクリロイル基、メタアクリロイルオキシ基が含まれる。

反応性基は、さらに、チオール基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基が好ましく、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基が特に好ましい。

[0072] 反応性基の好ましいものを下記に例示するが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0073]

[化17]



[0074] 反応性基導入の条件も公知の方法を採用できる。

例えば、環状分子として α -シクロデキストリンを用い、線状分子として両末端が置換されたポリエチレングリコールを用いた包接化合物に反応性基を新たに導入する場合は包接化合物をジメチルスルホキシドに溶解させ、この溶液に2-イソシアナトエチルメタクリレート、ビスマスストリス（2-エチルヘキサノエート）を加え、反応させることで反応性基M-4を導入することができる。同様の方法で2-イソシアナトエチルメタクリレートの代わりに2-イソシアナトエチルアクリレートを用いることでM-3を導入することができる。DMF中でメタクリル酸クロリドやアクリル酸クロリドを反応させることでM-1、M-2を導入することができる。エタノール・水中で3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを反応させることでM-6を導入することができる。同様の方法でM-7～M-11を導入することが出来る。ジメチルスルホキシド中で無水コハク酸を反応させることでM-12を導入することが出来る。

環状分子としてクラウンエーテルを用いる場合はヒドロキシル基を導入したクラウンエーテル誘導体をジメチルスルホキシドに溶解させ、この溶液に2-イソシアナトエチルメタクリレート、ビスマスストリス（2-エチルヘキ

サノエート)を加え、反応させることで反応性基M-4を導入することができる。その他の環状分子についても同様にヒドロキシル基を導入後に2-イソシアナトエチルメタクリレート、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)を加え、反応させることで反応性基M-4を導入することができる。

[0075] 本発明の固体電解質組成物にはラジカル重合開始剤を含有させることが好ましい。

ラジカル重合開始剤は上記の反応性基を反応させる目的で添加されることが好ましい。

ラジカル重合開始剤は常用されているものを採用すればよいが熱によって開裂して開始ラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド及びメチルシクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド及びt-ブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；ジイソブチリルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びm-トルイルベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキセンなどのジアルキルパーオキサイド類；1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチル)シクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキサン及び2, 2-ジ(t-ブチルペルオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類；t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘ

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

アゾ系（A | B N等）の重合開始剤として使用するアゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリック酸、2, 2'-アゾビス-（2-アミジノプロパン）ジハイドロクロライド等が挙げられる（特開2010-189471など参照）。あるいは、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピネート）（商品名 V-601、和光純薬社製）なども好適に用いられる。

[0076] ラジカル重合開始剤として、上記の熱ラジカル重合開始剤の他に、光、電

子線又は放射線で開始ラジカルを生成するラジカル重合開始剤を用いることができる。

このようなラジカル重合開始剤としては、ベンゾインエーテル、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン〔IRGACURE 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン〔IRGACURE 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン〔DAROCUR 1173、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン〔IRGACURE 2959、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル）-ベンジル〕フェニル〕-2-メチル-プロパン-1-オン〔IRGACURE 127、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン〔IRGACURE 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1〔IRGACURE 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モノホリニル）フェニル〕-1-ブタノン〔IRGACURE 379、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド〔DAROCUR TPO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド〔IRGACURE 819、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、ビス（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム〔IRGACU

RE 784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、1，2－オクタンジオン，1－〔4－（フェニルチオ）－，2－（O－ベンゾイルオキシム）〕〔IRGACURE OXE 01、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕、エタノン，1－〔9－エチル－6－（2－メチルベンゾイル）－9H－カルバゾール－3－イル〕－，1－（O－アセチルオキシム）〔IRGACURE OXE 02、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商標〕などを挙げることができる。

ラジカル重合開始剤の量は特に限定されないが、組成物中で0.01質量％以上であることが好ましく、0.02質量％以上であることがより好ましく、0.05質量％以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量％以下であることが好ましく、10質量％以下であることがより好ましく、5質量％以下であることが特に好ましい。

ラジカル重合開始剤は一種で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] ポリロタキサン化合物の架橋物は、上記のポリロタキサン化合物中の環状分子を架橋点として架橋して得られるものが好ましい。架橋形態は特に限定されず、反応性基（官能基）同士が反応して架橋してもよく、反応性基とその他の反応性基が反応してもよく、反応性基と架橋剤が反応して架橋しても良い。架橋剤としては公知のものをを用いることができる。その具体例としては、トリメシン酸クロリド、テレフタル酸クロリドなどの多官能カルボン酸クロライド類、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、塩化シアヌルなどの反応性ハロゲン原子を有する分子、グルタルアルデヒドなどの多官能アルデヒド類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの多官能イソシアネート類、1，1'－カルボニルジイミダゾール多官能イミダゾール類、ジビニルスルホン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能ビニル類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン類などを挙げることができる。

[0078] 架橋反応の条件も公知の方法を採用できる。例えば、環状分子として α －

シクロデキストリンを用い、反応性基としてM-4を用い、線状分子として両末端が置換されたポリエチレングリコールを用いた包接化合物を架橋する場合は、包接化合物をジメチルホルムアミドに溶解させ、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピネート)を加え80℃で加熱して反応させることで架橋反応を行うことができる。同様にM-1~M-3、M-8~M-10についても架橋反応を行うことができる。またさらにトリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの架橋剤を加えても同様に架橋反応させることができる。

環状分子として α -シクロデキストリンを用い、反応性基としてM-6を用い、線状分子として両末端が置換されたポリエチレングリコールを用いた包接化合物を架橋する場合は、包接化合物をジメチルホルムアミドに溶解させ、トリエチレングリコールジビニルエーテルなどの多官能ビニル化合物を加え、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピネート)を加え80℃で加熱して反応させることで架橋反応を行うことができる。

環状分子として α -シクロデキストリンを用い、線状分子として両末端が置換されたポリエチレングリコールを用いた包接化合物を架橋する場合は、包接化合物をアルカリ水溶液に溶解し、この水溶液にエピクロルヒドリンまたは塩化シアヌルを添加し、室温で攪拌することにより、架橋反応を行うことができる。また、溶媒としてジメチルスルホキシドを用い、架橋剤として1, 1'-カルボニルジイミダゾールまたはトリレンジイソシアネートを用いても、同様に架橋反応を行うことができる。

[0079] 本明細書において架橋構造というときには前記反応性置換基が反応して形成された連結構造部を意味する。架橋構造は多様であり、前記のように反応性基同士が反応して架橋してもよく、反応性基とその他の反応性基が反応してもよく、反応性基と架橋剤が反応して架橋しても良い。架橋構造を構成する原子は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、水素原子等が挙げられる。架橋構造をなす原子の原子数は1~20

00が好ましく、1～1000がより好ましい。

[0080] バインダーの架橋は任意の方法で行うことができるが、加熱する方法、光を照射する方法、架橋促進剤を添加する方法等が挙げられる。加熱による場合には、60℃以上で加熱することが好ましく、80℃以上で加熱することがより好ましい。上限は200℃以下が实际的であり、150℃以下がより实际的である。加熱時間は1分以上であることが好ましく、3分以上であることがより好ましく、5分以上であることが特に好ましい。上限は24時間以下であることが实际的である。

[0081] バインダーの配合量は、上記無機固体電解質（活物質を用いる場合はこれを含む）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが特に好ましい。

固体電解質組成物に対しては、その固形分中、バインダーが0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。上限としては、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。バインダーを上記の範囲で用いることにより、一層効果的に無機固体電解質の固着性と界面抵抗の抑制性とを両立して実現することができる。

[0082] バインダーは一種を単独で用いても、複数の種類のものを組み合わせて用いてもよい。また、他の粒子と組み合わせて用いてもよい。

[0083] 本発明においてバインダーは、粒子形状であってもよい。粒子の平均粒径は1,000nm以下が好ましく、750nm以下がより好ましく、500nm以下がさらに好ましく、300nm以下がさらに好ましく、200nm以下が特に好ましい。下限値は10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上がさらに好ましく、50nm以上が特に好ましい。

。

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

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

なお、本明細書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、上記化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、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。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒

素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素原子数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素

原子数 1 ～ 20 のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、ヒドロキシル基、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、ヨウ素原子等）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ホスホン酸基、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子である。

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

化合物ないし置換基・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。このとき、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・アルキニレン基はヘテロ原子を含む基（例えば、O、S、CO、NR^N等）を介在していても、これを伴って環構造を形成していてもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[0084] （電解質塩〔支持電解質〕）

本発明に係る固体電解質組成物には、電解質塩（支持電解質）を含有してもよい。電解質塩としてはリチウム塩が好ましい。リチウム塩としては、通常この種の製品に用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0085] （L-1）無機リチウム塩：LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆等の無機フッ化物塩；LiClO₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩；LiAlCl₄等の無機塩化物塩等。

[0086] （L-2）含フッ素有機リチウム塩：LiCF₃SO₃等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩；LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂

、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0087] (L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス(オキサト)ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

[0088] リチウム塩の含有量は、無機固体電解質100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。上限としては、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

なお、電解液に用いる電解質は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

[0089] (分散媒体)

本発明に係る固体電解質組成物においては、上記の各成分を分散させる分散媒体を用いてもよい。全固体二次電池を作製する際、固体電解質組成物を均一に塗布して製膜する観点から、固体電解質組成物に分散媒体を加えてペースト状にすることが好ましい。全固体二次電池の固体電解質層を形成する際には、分散媒体は乾燥によって除去される。

分散媒体としては、例えば、水溶性または非水溶性の有機溶媒が挙げられ

る。具体例としては、下記のものが挙げられる。

・アルコール化合物溶媒

メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールなど

・エーテル化合物溶媒（水酸基含有エーテル化合物を含む）

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）など

・アミド化合物溶媒

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

・ケトン化合物溶媒

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど

・芳香族化合物溶媒

ベンゼン、トルエンなど

・脂肪族化合物溶媒

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

・ニトリル化合物溶媒

アセトニトリル

[0090] 本発明においては、なかでも、エーテル化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒を用いることが好ましい。分散媒体は常圧（1気圧）での沸点が50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。上限は220℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがさらに好ましい。上記分散媒体は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において、固体電解質組成物における分散媒体の量は、固体電解質組成物の粘度と乾燥負荷とのバランスで任意の量とすることが出来る。一般的に、固体電解質組成物中、20～99質量%であることが好ましい。

[0091]（正極活物質）

固体電解質組成物には正極活物質を含有させて、正極活物質層を形成する組成物としてもよい。それにより、正極材料用の組成物とすることができる。正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素M^a（Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素）を有することが好ましい。また、混合元素M^b（リチウム以外の金属周期律表の第1（Ia）族の元素、第2（IIa）族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなど）を混合してもよい。この、遷移金属酸化物として例えば、下記式（MA）～（MC）のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、あるいはその他の遷移金属酸化物としてV₂O₅、MnO₂等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、上記特定遷移金属酸化物を用いるの

が好ましい。

[0092] 遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b （好ましくはAl）などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0～30mol%が好ましい。 Li/M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

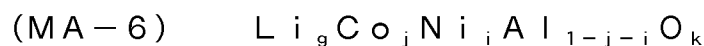
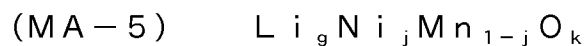
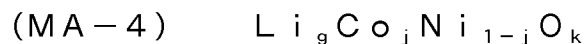
[0093] 〔式(MA)で表される遷移金属酸化物（層状岩塩型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



[0094] 式中、 M^1 は上記 M^a と同義である。 a は0～1.2（0.2～1.2が好ましい）を表し、0.6～1.1であることが好ましい。 b は1～3を表し、2であることが好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。上記式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0095] 本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



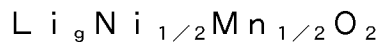
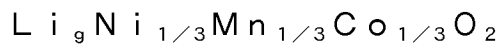
[0096] ここで g は上記 a と同義である。 j は0.1～0.9を表す。 i は0～1を表す。ただし、 $1-j-i$ は0以上になる。 k は上記 b と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 $LiCoO_2$ （コバルト酸リチウム〔LCO〕）、 $LiNi_2O_2$ （ニッケル酸リチウム） $LiNi_{0.85}Co_{0.01}Al$

$\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) である。

[0097] 式 (MA) で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。

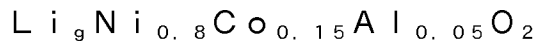
(i) $\text{Li}_g\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x > 0.2$, $y > 0.2$, $z \geq 0$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：



(ii) $\text{Li}_g\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$, $y > 0.1$, $0.1 > z \geq 0.05$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：



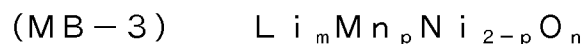
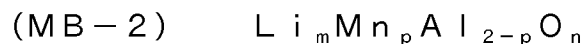
[0098] 〔式 (MB) で表される遷移金属酸化物 (スピネル型構造) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式 (MB) で表されるものも好ましい。



[0099] 式中、 M^2 は上記 Ma と同義である。c は 0 ~ 2 (0.2 ~ 2 が好ましい) を表し、0.6 ~ 1.5 であることが好ましい。d は 3 ~ 5 を表し、4 であることが好ましい。

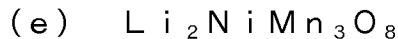
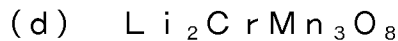
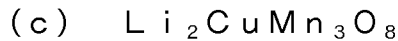
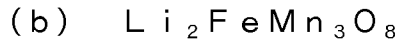
[0100] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



[0101] m は c と同義である。n は d と同義である。p は 0 ~ 2 を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ であ

る。

[0102] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



高容量、高出力の観点で上記のうち Ni を含む電極が更に好ましい。

[0103] [式 (MC) で表される遷移金属酸化物]

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



[0104] 式中、e は 0 ~ 2 (0.2 ~ 2 が好ましい) を表し、0.5 ~ 1.5 であることが好ましい。f は 1 ~ 5 を表し、0.5 ~ 2 であることが好ましい。

[0105] 上記 M^3 は V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu から選択される一種以上の元素を表す。上記 M^3 は、上記の混合元素 M^b のほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb 等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 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、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (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。

なお、Li の組成を表す上記 a, c, g, m, e 値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Li を含有したときの安定な状態の値で評価される。上記式 (a) ~ (e) では特定値として Li の組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0106] 正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1 μm ~ 50 μm が好ましい。正極活物質を所定の粒子サイズにするには、通常の粉砕機や

分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0107] 正極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分 100質量%において、20～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましい。

上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0108] (負極活物質)

固体電解質組成物には負極活物質を含有させて、負極活物質層の形成用組成物としてもよい。それにより、負極材料用の組成物とすることができる。負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、SnやSi、In等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が信頼性の点から好ましく用いられる。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましい。その材料は、特に制限されないが、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。

[0109] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0110] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭

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

[0111] 負極活物質として適用される金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0112] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族~15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であってもよい。

[0113] 負極活物質の平均粒子サイズは、0.1 μm ~60 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例え

ば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0114] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0115] Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0116] 負極活物質はチタン原子を含有することが好ましい。より具体的には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。特定の負極と更に特定の電解液を組合せることにより、様々な使用条件においても二次電池の安定性が向上する。

[0117] 本発明の全固体二次電池においては、Si元素を含有する負極活物質を適用することも好ましい。一般的にSi負極は、現行の炭素負極（黒鉛、アセチレンブラックなど）に比べて、より多くのLiイオンを吸蔵できる。すなわち、重量あたりのLiイオン吸蔵量が増加するため、電池容量を大きくすることができる。その結果、バッテリー駆動時間を長くすることができるという利点があり、車用のバッテリー等への使用が今後期待されている。一方で、Liイオンの吸蔵、放出に伴う体積変化が大きいことが知られており、一例では、炭素負極で体積膨張が1.2～1.5倍程度のところ、Si負極では約3倍になる例もある。この膨張収縮を繰り返すこと（充放電を繰り返すこと）によって、電極層の耐久性が不足し、例えば接触不足を起こしやすい

くなったり、サイクル寿命（電池寿命）が短くなったりすることも挙げられる。

本発明に係る固体電解質組成物によれば、このような膨張・収縮が大きくなる電極層においてもその高い耐久性（強度）を発揮し、より効果的にその優れた利点を発揮しうるものである。

[0118] 負極活物質の濃度は特に限定されないが、固体電解質組成物中、固形成分 100 質量%において、10～80 質量%であることが好ましく、20～70 質量%であることがより好ましい。

[0119] なお、上記の実施形態では、固体電解質組成物に正極活物質ないし負極活物質を含有させる例を考慮して示したが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。例えば、上記バインダーを含まない組成物として正極活物質ないし負極活物質を含むペーストを調製してもよい。また、正極および負極の活物質層には、適宜必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。一般的な電子伝導性材料として、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素繊維や金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体などを含ませることができる。

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

[0120] <集電体（金属箔）>

正・負極の集電体としては、化学変化を起こさない電子伝導体を用いられることが好ましい。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0121] 上記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体

なども用いることができる。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0122] <全固体二次電池の作製>

全固体二次電池の作製は常法によればよい。具体的には、上記固体電解質組成物を集電体となる金属箔上に塗布し、塗膜を形成した電池用電極シートとする方法が挙げられる。例えば、正極集電体である金属箔上に正極材料となる組成物を塗布後、乾燥し、正極層を形成する。次いでその電池用正極シート上に、固体電解質組成物を塗布後、乾燥し、固体電解質層を形成する。さらに、その上に、負極材料となる組成物を塗布後、乾燥し、負極層を形成する。その上に、負極側の集電体（金属箔）を重ねることで、正極層と負極層の間に、固体電解質層が挟まれた全固体二次電池の構造を得ることができる。なお、上記の各組成物の塗布方法は常法によればよい。このとき、正極活物質層をなす組成物、無機固体電解質層をなす組成物（固体電解質組成物）、及び負極活物質層をなす組成物のそれぞれの塗布の後に、乾燥処理を施しても良いし、重層塗布した後に乾燥処理をしても良い。乾燥温度は特に限定されないが、 30°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましい。上限は、 300°C 以下が好ましく、 250°C 以下がより好ましい。このような温度範囲で加熱することで、分散媒体を除去し、固体状態とさせることができる。これにより、全固体二次電池において、良好な結着性と非加圧でのイオン伝導性を得ることができる。

[0123] <全固体二次電池の用途>

本発明に係る全固体二次電池は種々の用途に適用することができる。適用態様は特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、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

ク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0124] なかでも、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い信頼性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時に対して一層の信頼性が求められる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

[0125] 本発明の好ましい実施形態によれば、以下のような各応用形態が導かれる。

- ・ 周期律表第一族また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を含んでいる固体電解質組成物（正極または負極の電極用組成物）。
- ・ 上記固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。
- ・ 正極活物質層と負極活物質層と無機固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および無機固体電解質層の少なくともいずれかを上記固体電解質組成物で構成した層とした全固体二次電池。
- ・ 上記固体電解質組成物を金属箔上に配置し、これを製膜する電池用電極シートの製造方法。
- ・ 上記電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

[0126] 全固体二次電池とは、正極、負極、電解質がともに固体で構成された二次

電池を言う。換言すれば、電解質としてカーボネート系の溶媒を用いるような電解液型の二次電池とは区別される。このなかで、本発明は無機全固体二次電池を前提とする。全固体二次電池には、電解質としてポリエチレンオキサイド等の高分子化合物を用いる有機（高分子）全固体二次電池と、上記のＬＬＴやＬＬＺ等を用いる無機全固体二次電池とに区分される。なお、無機全固体二次電池に高分子化合物を適用することは妨げられず、正極活物質、負極活物質、無機固体電解質粒子のバインダーとして高分子化合物を適用することができる。

無機固体電解質とは、上述した高分子化合物をイオン伝導媒体とする電解質（高分子電解質）とは区別されるものであり、無機化合物がイオン伝導媒体となるものである。具体例としては、上記のＬＬＴやＬＬＺが挙げられる。無機固体電解質は、それ自体が陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するものではなく、イオンの輸送機能を示すものである。これに対して、電解液ないし固体電解質層に添加して陽イオン（Ｌｉイオン）を放出するイオンの供給源となる材料を電解質と呼ぶことがあるが、上記のイオン輸送材料としての電解質と区別するときにはこれを「電解質塩」または「支持電解質」と呼ぶ。電解質塩としては例えばＬｉＴＦＳＩ（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド）が挙げられる。

本発明において「組成物」というときには、２種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよい。

実施例

[0127] 以下に本発明について実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。なお、配合量や濃度の表示において部、％としたときには、特に断らない限り、質量基準によるものとする。

[0128] ポリロタキサン合成例・・・Ｂ－１

水300g中に重量平均分子量20000のポリエチレングリコールビスアミン10g（特表2009-507943に従って合成）と α -シクロデキストリン（和光純薬工業株式会社製）35gを加え、80℃に加熱し溶解させた。その溶液を2時間攪拌した後5℃に冷却し8時間静置した。生成した沈殿を乾燥し、2,4-ジニトロフルオロベンゼン（和光純薬工業株式会社製）25gとジメチルホルムアミド（和光純薬工業株式会社製）100gの溶液に加えて室温で12時間攪拌した。その反応物にジメチルスルホキシド（DMSO）500gを加え溶解した後、濃度0.1%の食塩水10kgに注いで生成物を析出させ、分取した。析出物を水とメタノールで各5回ずつ洗浄後、50℃で8時間真空乾燥した。このようにして、ポリエチレングリコールビスアミンに α -シクロデキストリンが貫通され、かつ両末端アミノ基に2,4-ジニトロフェニル基が結合したポリロタキサン化合物30gを得た。¹H-NMRから算出した包接化合物の組成比はエチレンオキシド単位のモル数： α -シクロデキストリン分子のモル数の比で100：17であった（表1の反応性基M-13は、シクロデキストリンの水酸基である）。

[0129] 官能基導入例（M-4 アルケニル基含有基）・・・B-2

上記で得られたポリロタキサン5g、2-イソシアナトエチルメタクリレート3g（和光純薬工業株式会社製）、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）（日東化成社製、ネオスタンU-600）0.03gをジメチルスルホキシド30gに溶解させ、60℃に加熱し3時間攪拌した。得られた溶液を濃度0.1%の食塩水500gに注いで生成物を析出させ、分取することでM-4が環状分子に導入されたポリロタキサンを得た。

[0130] 官能基導入例（M-6 チオール基）・・・B-3

上記で得られたポリロタキサン5gを水3g、エタノール27gの混合溶液に加え、さらに3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）3g加え、50℃で1時間攪拌した。析出物を分取することでM-6が環状分子に導入されたポリロタキサンを得た。同様の方法でM-7も導入することができる。

[0131] 官能基導入例（M-12カルボン酸基）・・・B-4

上記で得られたポリロタキサン5gをジメチルスルホキシド30gに溶解させ、トリエチルアミン（和光純薬工業株式会社製）1.1g、無水コハク酸（和光純薬工業株式会社製）2.3gを加えて40℃で5時間攪拌した。得られた溶液を濃度0.1%の食塩水500gに注いで生成物を析出させ、分取することでM-12が環状分子に導入されたポリロタキサンを得た。

[0132] その他のバインダー（ポリロタキサン化合物）についても、上記の合成法を参考に、同様にして調製した。

[0133] （固体電解質組成物の調製例）

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180個投入し、無機固体電解質LLT（豊島製作所製）9.7g、バインダーB-1を0.3g（固形分重量）、分散媒体として、N-メチルピロリドン15.0gを投入した後に、フリッチュ社製遊星ボールミルに容器をセットし、回転数300rpmで2時間混合を続け、固体電解質組成物S-1を得た。

下記表2に示す固体電解質組成物S-2～S-10およびT-1～T-3も、固体電解質組成物S-1と同様にして調製した。

[0134] （二次電池正極用組成物の調製例）

プラネタリーミキサー（TKハイビスミックス、PRIMIX社製）に、下記表4記載の正極活物質100部（平均粒径10μm）、アセチレンブラック5部、上記により得られた固体電解質組成物S-175部、N-メチルピロリドン270部を加え、40rpmで一時間攪拌をおこない、下記表4に示す試験No.201における二次電池正極用組成物を調製した。

下記表4に示す試験No.202～205における二次電池正極用組成物も同様にして調製した。

[0135] （二次電池負極用組成物の調製例）

プラネタリーミキサー（TKハイビスミックス、PRIMIX社製）に、下記表4記載の負極活物質100部（平均粒径6μm）、アセチレンブラ

ック5部、上記で得られた固体電解質組成物S-1 75部、N-メチルピロリドン270部を加え、40rpmで一時間攪拌をおこない、下記表4に示す試験No. 201における二次電池負極用組成物を調製した。

下記表4に示す試験No. 202～205における二次電池負極用組成物も同様にして調製した。

[0136] (二次電池用正極の作製例)

上記で得られた二次電池正極用組成物を厚み20 μ mのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーションターにより塗布し、80℃で2時間乾燥させた。その後、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用正極を得た。

[0137] (二次電池用電極シートの作製例)

上記で得られた二次電池用正極上に、上記で得られた固体電解質組成物を、任意のクリアランスを有するアプリケーションターにより塗布し、80℃ 2時間加熱し、乾燥させた。

その後、上記で得られた二次電池負極用組成物をさらに塗布し、80℃ 2時間加熱し、乾燥させた。負極層上に厚み20 μ mの銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、二次電池用電極シートを得た。

[0138] (固体電解質シートの作製例)

上記により得られた固体電解質組成物S-1を厚み20 μ mのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーションターにより塗布し、80℃で2時間乾燥させた。その後、厚み20 μ mの銅箔を合わせ、ヒートプレス機を用いて、任意の密度になるように加熱および加圧し、下記表3に示す試験No. 101の固体電解質シートを得た。

下記表3に示す試験No. 102～112およびc11～c13の固体電解質シートも同様にして作製した。

[0139] <分子量の測定>

本発明においてポリマーの分子量については、特に断らない限り、重量平

均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を計測する。測定方法としては、下記条件1の方法により測定した値とする。ただし、ポリマー種によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

（条件1）

カラム：TOSOH TSK gel Super AWM-Hをつなげる

キャリア：10mM LiBr／N-メチルピロリドン

[0140] ＜結着性の評価＞

二次電池用電極シート作製工程において、負極用組成物を塗布する前の状態（固体電解質組成物を乾燥させた状態）の電極シートを用いて結着性の評価を行った。硬化させた固体電解質組成物表面に粘着テープ（セロハンテープ（「CT24」、ニチバン（株）製））を貼り、一定速度で引き剥がした際に、剥離した面積を目視で確認した。剥離しなかった部分の面積の比率を下記のように評価した。

5： 0%

4： 0%超5%未満

3： 5%以上20%未満

2： 20%以上50%未満

1： 50%以上

[0141] ＜折り曲げ耐久性の評価＞

電極シート（複合固体電解質シート、二次電池用電極）を4cm角に打ち抜き、太さの異なるSUS棒に巻きつけ、電極シートから各組成物がはがれる際の棒の半径で評価した。

5： はがれず

4： 0mm以上2mm未満

3： 2mm以上5mm未満

2： 5mm以上30mm未満

1： 50mm以上

[0142] <イオン伝導度の測定>

上記で得られた電極シート（複合固体電解質シート、二次電池用電極シート）を直径14.5mmの円板状に切り出し、スペーサーとワッシャーを組み込んだステンレス製の2032型コインケースに入れてコイン電池を作製した。コイン電池の外部より、電極間に圧力をかけることができるジグに挟み、各種電気化学的測定に用いた。電極間の圧力は500kgf/cm²とした。

上記で得られたコイン電池を用いて、30℃の恒温槽中、交流インピーダンス法により求めた。このとき、電池の加圧には図3に示した試験体を用いた。11が上部支持板、12が下部支持板、13がコイン電池、14がコインケース、15が電極シート（固体電解質シートまたは二次電池電極シート）、Sがネジである。

固体電解質シートの電極結着性、加圧および非加圧状態でのイオン伝導度の測定結果を表3に示す。このとき加圧状態での測定とは、コイン電池を前記ジグで挟んだ状態で測定した場合であり、非加圧状態での測定は、コイン電池をそのまま測定したことを表す。

[0143] [表1]

No.	線状分子	分子量	環状分子	導入量	反応性基 1	反応性基 2	末端基
B-1	P-1	20000	A-1	17	M-13		有
B-2	P-1	20000	A-1	17	M-13	M-4	有
B-3	P-1	20000	A-1	17	M-13	M-6	有
B-4	P-1	20000	A-1	17	M-13	M-12	有
B-5	P-4	23000	A-2	19	M-13	M-4	有
B-6	P-1	20000	A-1	17	M-13	M-4	無
B-7	P-1	3000	A-1	50	M-13	M-4	有
B-8	P-18	32000	A-8	30	M-4		有
B-9	P-1	20000	A-1	17	M-13	M-7	有

[0144] 導入量：環状分子の導入量・・・線状分子のモノマー単位のモル数を100としたときの環状分子のモル数

末端基は2，4-ジニトロフェニル基とした。

分子量は上記GPC測定により求め1000以下の値は四捨五入した。

[0145]

[表2]

組成物	固体電解質		バインダー		分散媒体
S-1	LLT	97%	B-1	3%	NMP
S-2	LLT	97%	B-2	3%	トルエン
S-3	LLT	97%	B-3	3%	NMP
S-4	LLT	97%	B-4	3%	NMP
S-5	LLT	97%	B-5	3%	トルエン
S-6	LLT	97%	B-6	3%	NMP
S-7	LLT	97%	B-7	3%	NMP
S-8	LLT	97%	B-8	3%	トルエン
S-9	LLZ	97%	B-4	3%	NMP
S-10	LLT	97%	B-9	3%	NMP
T-1	LLT	100%	-	-	NMP
T-2	LLT	97%	PA	3%	NMP
T-3	LLT	97%	HBR	3%	NMP

[0146] <表の注釈>

表中数字は質量比（％）

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

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

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

NMP : N-メチルピロリドン

[0147] PA : 下記の合成方法で得たポリマー粒子

オートクレーブに、アクリル酸n-ブチル700部、スチレン200部、メタクリル酸5部、ジビニルベンゼン10部、乳化剤としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王社製、エマルゲン108、非イオン性界面活性剤、アルキル基の炭素数12、HLB値12.1）25部、イオン交換水1500部、重合開始剤としてのアゾビスブチロニトリル15部を仕込み、十分攪拌した。その後、80℃に加温して重合を行なった。そして、重合開始後、冷却して重合反応を停止することで、ポリマー粒子のラテックスを得た。

[0148] HBR : 下記の合成方法で得たポリマー

オートクレーブにシクロヘキサン30部、ブタジエン10部を加え、n-ブチルリチウム14%テトラヒドロフラン溶液を30部加える。70℃に昇

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

[0149] [表3]

固体電解質シートによる試験結果

No.	電解質層	添加剤	添加量	折り曲げ 耐久性	結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	
						加圧	非加圧
101	S-1			4	4	0.14	0.12
102	S-1	TDI	10	4	5	0.17	0.15
103	S-2	V-601	1	4	5	0.17	0.15
104	S-3	TEGDV	10	5	4	0.16	0.15
105	S-4	TDI	10	5	5	0.18	0.18
106	S-5	V-601	1	4	5	0.16	0.15
107	S-6	V-601	1	4	4	0.15	0.12
108	S-7	V-601	1	4	4	0.14	0.11
109	S-8	V-601	1	3	4	0.14	0.10
110	S-9	TDI	10	5	5	0.17	0.17
111	S-10	TAC	1	4	5	0.16	0.15
112	S-1	ECH	5	4	5	0.17	0.15
c11	T-1			1	1	0.14	0.02
c12	T-2			2	3	0.11	0.07
c13	T-3			3	2	0.09	0.06

[0150] <表の注釈>

化合物の番号は上記例示化合物の例示を参照

TDI : トリレンジイソシアナート

V-601 : ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)

TEGDV : トリエチレングリコールジビニルエーテル

TAC : テレフタル酸クロライド

ECH : エピクロロヒドリン

添加量：添加剤の添加量・・・バインダー重量を１００としたときの質量
%

[0151] [表4]

二次電池用電極シートによる試験結果

No.	セル構成			添加剤	添加量	折り曲げ 耐久性	結着性	イオン伝導度 (mS/cm)	
	正極層	電解質層	負極層					加圧	非加圧
201	LMO S-1	S-1	黒鉛 S-1	TDI	10	4	5	0.12	0.11
202	LMO S-2	S-2	LTO S-2	V-601	1	4	5	0.13	0.12
203	LCO S-2	S-2	黒鉛 S-2	V-601	1	4	5	0.13	0.12
204	NMC S-3	S-4	黒鉛 S-3	TDI	10	5	5	0.13	0.13
205	NMC S-4	S-8	LTO S-4	V-601	1	3	4	0.11	0.09

[0152] <表の注釈>

LMO： LiMn_2O_4 マンガン酸リチウム

LTO： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ チタン酸リチウム

(商品名「エナマイトLT-106」、石原産業株式会社製)

LCO： LiCoO_2 コバルト酸リチウム

NMC： $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

ニッケル、マンガン、コバルト酸リチウム

黒鉛：日本黒鉛工業製の球状化黒鉛粉末

添加量：添加剤の添加量・・・バインダー重量を１００としたときの質量%

[0153] 上記の試験１０２で使用したポリロタキサン化合物B-1に代え、下記の化合物を合成して使用した。その結果、折り曲げ耐久性、結着性、イオン伝導度ともに、c11～c13よりも良好な性能が得られることを確認した。

[0154]

[表5]

No.	線状分子	分子量	環状分子	導入量	反応性基	末端基
B-11	P-6	22000	A-1	15	M-4	有
B-12	P-9	25000	A-1	14	M-4	有
B-13	P-15	21000	A-3	12	M-4	有
B-14	P-19	20000	A-12	18	M-4	有
B-15	P-20	23000	A-9	15	M-4	有
B-16	P-1	21000	A-14	10	M-4	有
B-17	P-21	20000	A-1	12	M-4	有

導入量：環状分子の導入量・・・線状分子のモノマー単位のモル数を100としたときの環状分子のモル数

分子量は上記GPC測定により求め1000以下の値は四捨五入した。

末端基：2,4-ジニトロフェニル基

[0155] 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する。

[0156] 本願は、2014年3月28日に日本国で特許出願された特願2014-070095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

- [0157] 1 負極集電体
 2 負極活物質層
 3 無機固体電解質層
 4 正極活物質層
 5 正極集電体
 6 作動部位
 10 全固体二次電池
 11 上部支持板
 12 下部支持板
 13 コイン電池（全固体二次電池）

1 4 コインケース

1 5 電極シート

S ネジ

2 0 ポリロタキサン化合物

2 1 線状分子

2 2 環状分子

2 3 架橋鎖（反応性基による連結鎖）

2 4 末端置換基

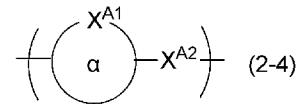
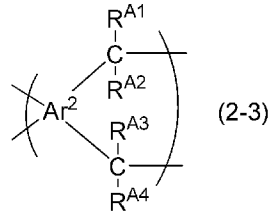
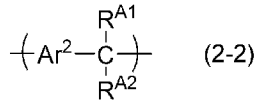
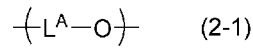
2 0 0 ポリロタキサン化合物の架橋物

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質層と負極活物質層と固体電解質層とを具備する全固体二次電池であって、上記正極活物質層、負極活物質層、および固体電解質層の少なくともいずれかが周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質とバインダーとを含み、上記バインダーが環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を含む全固体二次電池。
- [請求項2] 上記環状分子がシクロデキストリンまたはその誘導体である請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 上記線状分子がポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリウレア、ヘテロ環を主鎖に有するポリマー、又はポリエーテル構造を含む化合物である請求項1または2に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 上記線状分子の分子量が10,000以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 上記環状分子または線状分子が下記反応性置換基（A）および下記反応性連結基（B）の少なくともいずれか1つ又はその反応性置換基もしくは反応性連結基を介した架橋構造を有する請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- 反応性置換基（A）
- アミノ基、チオール基、テトラヒドロフリル基、オキセタン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基
- 反応性連結基（B）
- イミノ基、アルケニル基含有基
- [請求項6] 上記線状分子の末端にかさ高い置換基を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項7] 上記環状分子が下記式（2-1）～（2-4）のいずれかで表され

る構造を有する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

[化1]



L^Aは先の連結基である。

Ar²は環状構造基である。

R^{A1}～R^{A4}は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、シアノ基、またはヒドロキシル基である。

環αはX^{A1}を一つ以上含む環状構造基あり、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはこれらの組み合わせで環構造を形成している。

X^{A1}、X^{A2}はそれぞれ独立にヘテロ原子含有連結基を表す。

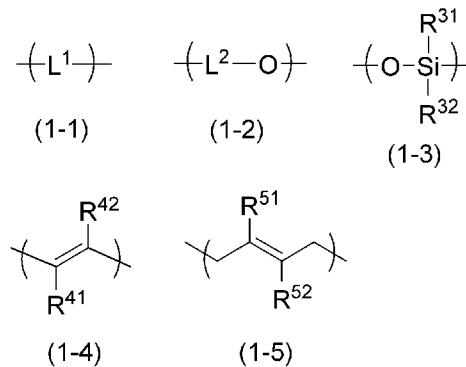
[請求項8]

上記環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物において、上記線状分子が複数の単量体を有する高分子化合物であり、線状分子と環状分子の割合が、線状分子を構成する単量体単位の数：環状分子の数の比で、100：0、1～100：70である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

[請求項9]

上記線状分子が下記式 (1-1) ～ (1-5) のいずれかで表される構造を含む化合物である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の全固体二次電池。

[化2]



L¹はアルキレン基またはアルケニレン基である。L²は、連結基である。R³¹およびR³²はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基である。R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。分子内に複数あるL¹、L²、R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²は互いに同じでも異なってもよい。

[請求項10] 上記反応性置換基(A)が下記官能基の少なくともいずれか1つである請求項5に記載の全固体二次電池。

官能基

チオール基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基

[請求項11] 上記バインダーを上記無機固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた請求項1～10のいずれか1項に記載の全固体二次電池。

[請求項12] 上記反応性置換基(A)が下記官能基の少なくともいずれか1つである請求項10に記載の全固体二次電池。

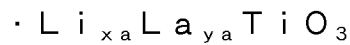
官能基

カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基

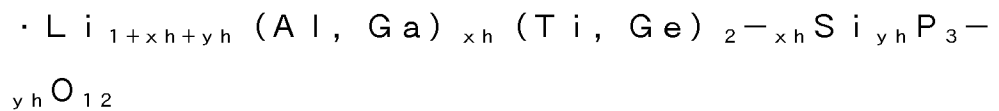
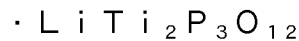
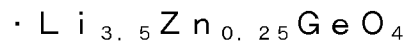
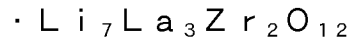
[請求項13] 上記無機固体電解質が酸化物系の無機固体電解質である請求項1～

12のいずれか1項に記載の全固体二次電池。

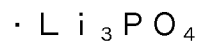
[請求項14] 上記無機固体電解質が下記式の化合物から選ばれる請求項13に記載の全固体二次電池。



$$x_a = 0.3 \sim 0.7, y_a = 0.3 \sim 0.7$$



$$0 \leq x_h \leq 1, 0 \leq y_h \leq 1$$



D¹は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及びAuから選ばれた少なくとも1種



A¹は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種

[請求項15] 全固体二次電池用の固体電解質組成物であって、周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの伝導性を有する無機固体電解質と環状分子に線状分子が貫通した構造を有する化合物を含むバインダーを含む固体電解質組成物。

[請求項16] さらに分散媒体を含有する請求項15に記載の固体電解質組成物。

[請求項17] 上記分散媒体が、アルコール化合物溶媒、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、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒、およびニトリル化合物溶媒から選ばれる請求項16に記載の

固体電解質組成物。

[請求項18] さらにラジカル重合開始剤および／または架橋剤を含む請求項15～17のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項19] 上記バインダーを上記無機固体電解質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で含有させた請求項15～18のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項20] 上記環状分子がシクロデキストリンまたはその誘導体である請求項15～19のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項21] 上記線状分子がポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリウレア、ヘテロ環を主鎖に有するポリマー又はポリエン構造を含む化合物である請求項15～20のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項22] 上記環状分子または線状分子が下記反応性置換基（A）および下記反応性連結基（B）の少なくともいずれか1つ又はその反応性置換基を介した架橋構造を有する請求項15～21のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

反応性置換基（A）

アミノ基、チオール基、テトラヒドロフリル基、オキセタン基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸、アルケニル基含有基

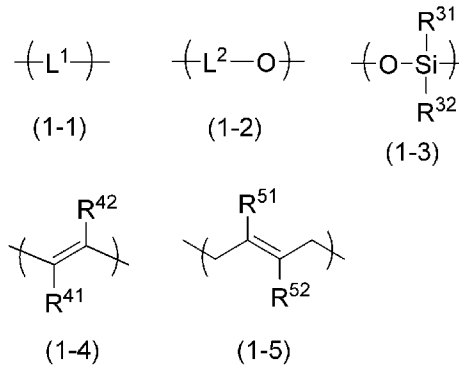
反応性連結基（B）

イミノ基、アルケニレン基含有基

[請求項23] 上記線状分子の末端にかさ高い置換基を有する請求項15～22のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[請求項24] 上記線状分子が下記式（1-1）～（1-5）のいずれかで表される構造を含む化合物である請求項15～23のいずれか1項に記載の固体電解質組成物。

[化3]



L¹はアルキレン基またはアルケニレン基である。L²は、連結基である。R³¹およびR³²はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基である。R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。分子内に複数あるL¹、L²、R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁵¹、R⁵²は互いに同じでも異なってもよい。

[請求項25] 上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである請求項22に記載の固体電解質組成物。

官能基

チオール基、エポキシ基、ヒドロキシル基、イソシアナート基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルケニル基含有基

[請求項26] 上記反応性置換基（A）が下記官能基の少なくともいずれか1つである請求項25に記載の固体電解質組成物。

官能基

カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基

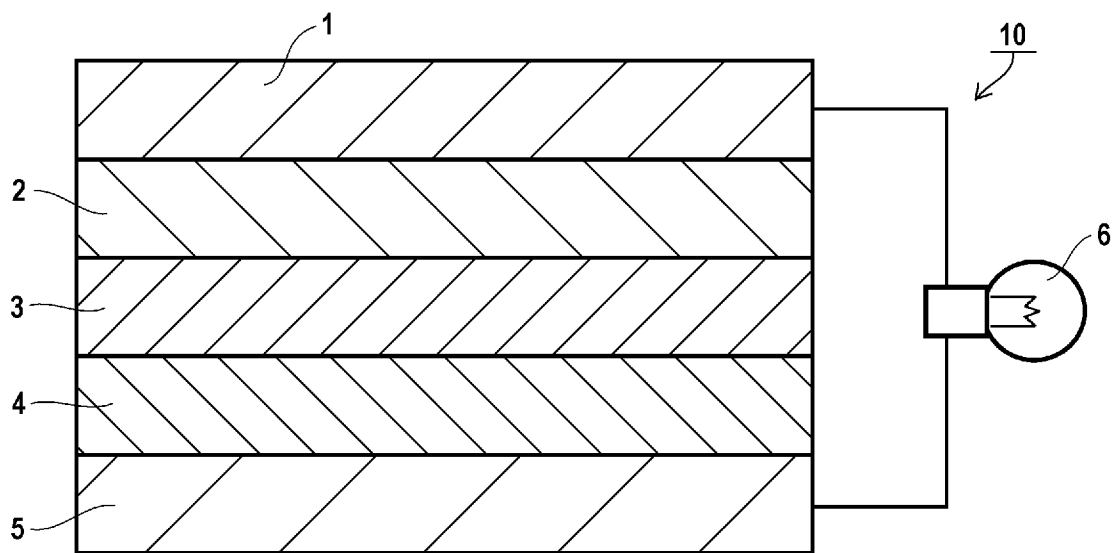
[請求項27] 請求項15～26のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜した電池用電極シート。

[請求項28] 請求項15～27のいずれか1項に記載の固体電解質組成物を金属箔上に製膜する電池用電極シートの製造方法。

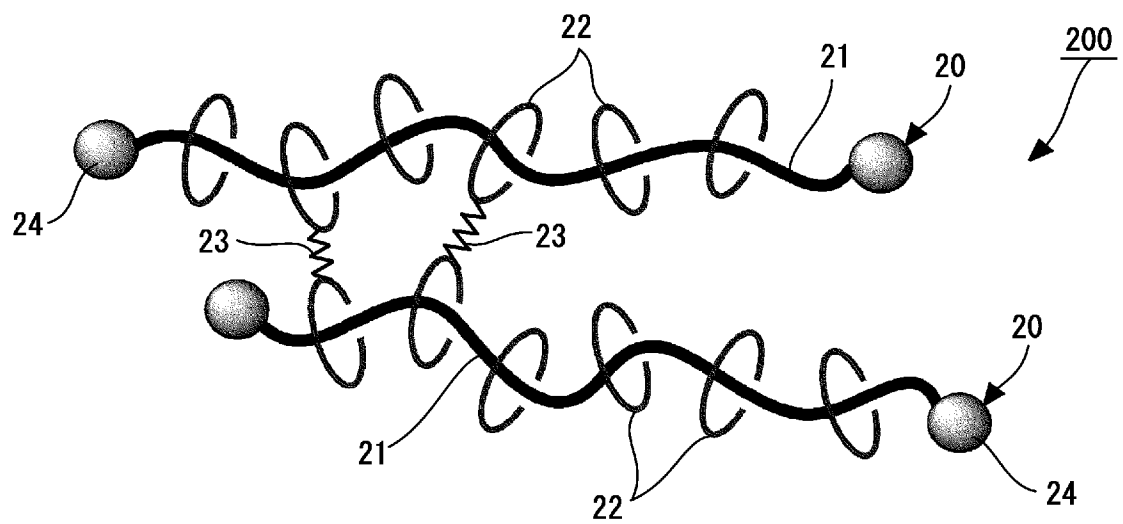
[請求項29] 上記製膜した固体電解質組成物を80℃以上で加熱する請求項28に記載の電池用電極シートの製造方法。

[請求項30] 請求項28または請求項29に記載の電池用電極シートの製造方法を介して、全固体二次電池を製造する全固体二次電池の製造方法。

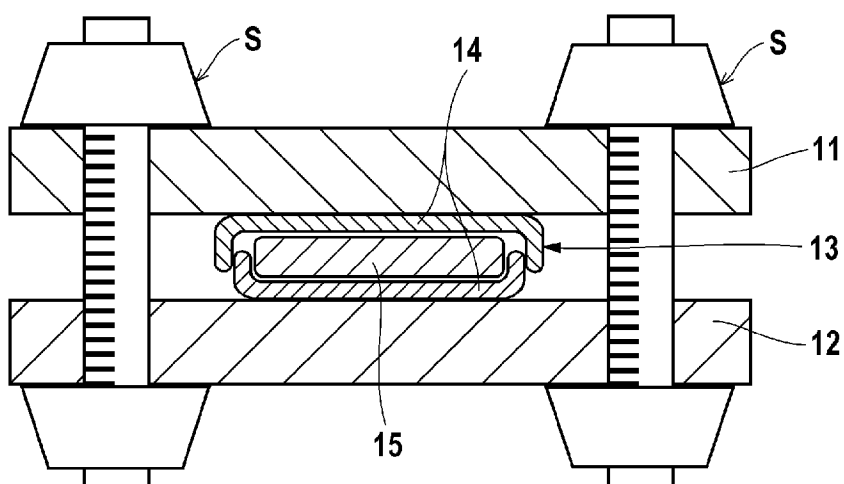
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, C08L101/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/05(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, C08L101/02, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/05

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-257236 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 September 2003 (12.09.2003), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0010] to [0041]; examples 1, 2 (Family: none)	1-30
Y	JP 05-298915 A (Nikko Kyodo Co., Ltd.), 12 November 1993 (12.11.1993), claims 1 to 2; paragraphs [0001] to [0009], [0013]; examples; comparative examples (Family: none)	1-30
A	JP 2011-086558 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-30

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June 2015 (22.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/099224 A1 (Yamaguchi University), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP 2010-086864 A (Japan Aviation Electronics Industry Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP 2006-241396 A (Kaneka Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP 11-507467 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text; all drawings & WO 1996/000968 A1 & US 5531871 A & US 5538655 A & EP 767963 A1	1-30

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C08L101/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/05(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, C08L101/02, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-257236 A（日本ゼオン株式会社）2003.09.12, 請求項 1-3, 段落[0001], [0010]-[0041], 実施例 1, 2 （ファミリーなし）	1-30
Y	JP 05-298915 A（株式会社日鉱共石）1993.11.12, 請求項 1-2, 段落[0001]-[0009], [0013], 実施例, 比較例 （ファミリーなし）	1-30

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮田 透

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

4 X

4 8 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-086558 A (日本板硝子株式会社) 2011. 04. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-30
A	WO 2013/099224 A1 (国立大学法人山口大学) 2013. 07. 04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2010-086864 A (日本航空電子工業株式会社) 2010. 04. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2006-241396 A (株式会社カネカ) 2006. 09. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 11-507467 A (三菱化学株式会社) 1999. 06. 29, 全文, 全図 & WO 1996/000968 A1 & US 5531871 A & US 5538655 A & EP 767963 A1	1-30