

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 27 年 12 月 3 日 (2015.12.3)

【公開番号】特開 2015-88479 (P2015-88479A)

【公開日】平成 27 年 5 月 7 日 (2015.5.7)

【年通号数】公開・登録公報 2015-030

【出願番号】特願 2014-190588 (P2014-190588)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/056 (2010.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/139 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 B 1/06 (2006.01)

H 0 1 B 1/08 (2006.01)

H 0 1 B 1/10 (2006.01)

H 0 1 G 11/56 (2013.01)

C 0 7 C 323/52 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 10/056

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 B 1/06 A

H 0 1 B 1/08

H 0 1 B 1/10

H 0 1 G 11/56

C 0 7 C 323/52

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 10 月 14 日 (2015.10.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期律表第 1 族または第 2 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重合性官能基を 2 つ以上有する化合物とを含有し、該重合性官能基の少なくとも 1 つが、硫黄原子を有する官能基または酸素原子を有する環状官能基である固体電解質組成物。

【請求項 2】

さらに、光もしくは熱重合開始剤を含む請求項 1 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 3】

さらに、リチウム塩および分散媒体を含む請求項 1 または 2 に記載の固体電解質組成物。

【請求項 4】

前記硫黄原子を有する官能基または酸素原子を有する環状官能基が、炭素数が 2 ~ 4 の環状官能基またはメルカプト基である請求項 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】

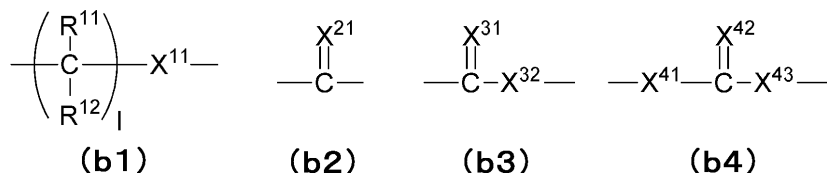
前記硫黄原子を有する官能基または酸素原子を有する環状官能基以外の重合性官能基が重合性不飽和結合を含む基である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 6】

前記重合性官能基を 2 つ以上有する化合物が、下記構造群 (b) における式 (b1)～(b4) のうちの少なくとも 1 つの構造を有している請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【化 1】

構造群(b)



式 (b1)～(b4) において、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} 、 X^{32} および $\text{X}^{41} \sim \text{X}^{43}$ はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 1 は 1～4 の整数を表す。

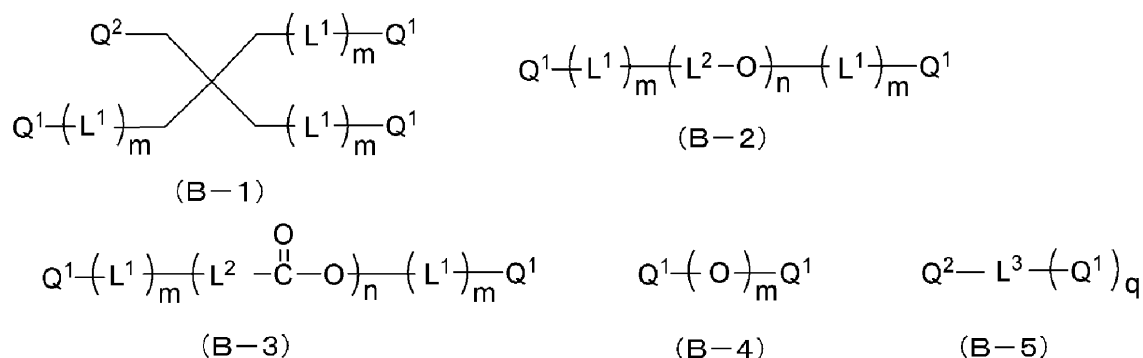
【請求項 7】

さらに、周期律表第 1 族または第 2 族に属する金属イオンの挿入放出が可能な活物質を含む請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 8】

前記重合性官能基を 2 つ以上有する化合物が、下記式 (B-1)～(B-5) のいずれかで表される請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

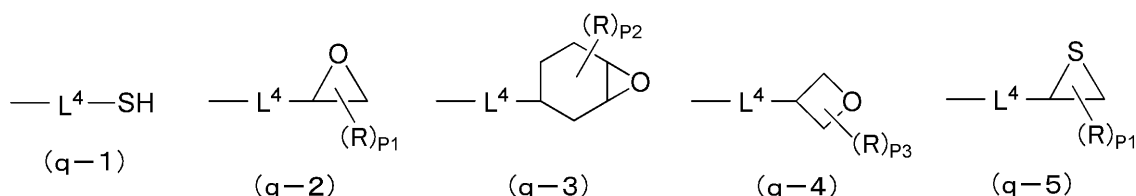
【化 2】



式 (B-1)～(B-5) において、 L^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{N}}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ 、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、炭素数 6～14 のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた連結基を表す。ここで、 R^{N} は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基を表す。 L^2 は、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、炭素数 6～14 のアリーレン基、炭素数 7～15 のアラルキレン基または $-\text{Si}(\text{R}^{\text{Si}})_2-$ を表す。ここで、 R^{Si} は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基または炭素数 6～10 のアリール基を表す。 L^3 は、炭素数 1～12 で $q+1$ 価のアルキル基、炭素数 2～12 で $q+1$ 価のアルケニル基、炭素数 6～14 で $q+1$ 価のアリール基、炭素数 7～15 で $q+1$ 価のアラルキル基または $q+1$ 価のイソシアヌル酸残基を表す。 n は、1～300 の整数を表す。 m は 0～300 の整数を表す。 q は 1～5 の整数を表す。 Q^1 は重合性官能基を有する基を表し、分子中、該重合性官能基を有する基の少なくとも 1 つが、下記式 (q-1)～(q-5) のいずれかである。 Q^2 は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 6～10 のアリール基、ハロゲン原子または $\text{Q}^1-(\text{L}^1)_m-$ を

表す。ただし、 Q^2 が連結基 L^1 となって、二量体化していてもよい。

【化 3】



式 (q-1) ~ (q-5) において、 L^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(C=O)-$ 、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、 $-O-R^L-$ 、 $-CO-R^L-$ 、 $-O(C=O)-R^L-$ または $-(C=O)O-R^L-$ を表す。ここで、 R^L は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。P1 は 0 ~ 3 の整数を表す。P2 は 0 ~ 9 の整数を表す。P3 は 0 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 9】

前記固体電解質 100 質量部に対して、前記重合性官能基を 2 つ以上有する化合物を 0.1 質量部以上 50 質量部以下含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物の膜を金属箔上に有する電池用電極シート。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の固体電解質組成物の重合硬化膜を金属箔上に有する請求項 10 に記載の電池用電極シート。

【請求項 12】

200 1 時間保持前後での質量の減少が 1 % 以下である請求項 10 または 11 に記載の電池用電極シート。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 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配置し、該固体電解質組成物を製膜する電池用電極シートの製造方法。

【請求項 14】

前記製膜時に、前記重合性官能基を 2 つ以上有する化合物を重合させる請求項 13 に記載の電池用電極シートの製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

式 (b1) ~ (b4) において、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} 、 X^{32} および X^{41} ~ X^{43} はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表す。1 は 1 ~ 4 の整数を表す。

〔7〕さらに、周期律表第 1 族または第 2 族に属する金属イオンの挿入放出が可能な活物質を含む〔1〕~〔6〕のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

〔8〕重合性官能基を 2 つ以上有する化合物が、下記式 (B-1) ~ (B-5) のいずれかで表される〔1〕~〔7〕のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

式 (q - 1) ~ (q - 5) において、 L^4 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(C=O)-$ 、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、 $-O-R^L-$ 、 $-CO-R^L-$ 、 $-O(C=O)-R^L-$ または $-(C=O)O-R^L-$ を表す。ここで、 R^L は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。P1 は 0 ~ 3 の整数を表す。P2 は 0 ~ 9 の整数を表す。P3 は 0 ~ 5 の整数を表す。

〔9〕固体電解質 100 質量部に対して、重合性官能基を 2 つ以上有する化合物を 0.1 質量部以上 50 質量部以下含有する〔1〕~〔8〕のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物。

〔10〕〔1〕~〔9〕のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物の膜を金属箔上に有する電池用電極シート。

〔11〕〔1〕~〔9〕のいずれか 1 つに記載の固体電解質組成物の重合硬化膜を金属箔上に有する〔10〕に記載の電池用電極シート。

〔12〕200 1 時間保持前後での質量の減少が 1 % 以下である〔10〕または〔11〕に記載の電池用電極シート。

〔13〕〔1〕~〔9〕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配置し、固体電解質組成物を製膜する電池用電極シートの製造方法。

〔14〕製膜時に、重合性官能基を 2 つ以上有する化合物を重合させる〔13〕に記載の電池用電極シートの製造方法。

〔15〕〔14〕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。