

(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
2023年6月15日(15.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/106359 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
C08F 20/18 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
C08L 23/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/045252

(22) 国際出願日: 2022年12月8日(08.12.2022)

(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 2021-199811 2021年12月9日(09.12.2021) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 仲野 朋子 (NAKANO Tomoko); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 斎藤 直彦 (SAITO Naohiko); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLID OR GEL-LIKE ELECTROLYTE, CURABLE COMPOSITION, AND POWER-STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 固体又はゲル状電解質、硬化型組成物及び蓄電デバイス

$$(A) \text{ 成分のエステル基比率 (質量\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_i * x_i)}{CC} \quad (1)$$
$$x = \frac{\text{ビニル単量体のエステル基比率}}{BB} = \frac{\text{ビニル単量体に含まれるエステル基の式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} * 100 \quad (1)$$

AA Proportion of ester groups in component (A) (mass%)
BB Proportion of ester groups in vinyl monomer
CC Formula weight of ester groups included in vinyl monomer
DD Formula weight of vinyl monomer

(57) Abstract: The present invention provides a solid or gel-like electrolyte that exhibits high ionic conductivity at room temperature. This solid or gel-like electrolyte contains component (A) and component (B). The molar concentration of the component (B) with respect to 1 kg of the electrolyte is 2.8 mol/kg or more. Component (A): A vinyl polymer which has a structural unit derived from a vinyl monomer including an ester group, and in which the proportion of ester groups calculated by formula (1) is 32 mass% or more. Component (B): An alkali metal salt (however, i=1, 2, ..., n each represent a different vinyl monomer. Each w represents the mass ratio of a structural unit derived from a corresponding vinyl monomer in component (A), and $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ is true.)

WO 2023/106359 A1

(57) 要約：本発明は、室温において高いイオン伝導性を示す固体又はゲル状電解質を提供する。下記の (A) 成分及び (B) 成分を含有し、かつ、電解質 1 kg に対する前記 (B) 成分のモル濃度が 2.8 モル / kg 以上である、固体又はゲル状電解質。(A) 成分：エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、式 (1) で算出されるエステル基比率が 32 質量%以上である、ビニル系重合体 (B) 成分：アルカリ金属塩 (ただし、 $i = 1, 2, \dots, n$ は、異なるビニル単量体を表す。 w は、(A) 成分における各ビニル単量体に由来する構造単位の質量比を表し、 $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ である。)

明 細 書

発明の名称：

固体又はゲル状電解質、硬化型組成物及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、固体又はゲル状電解質、硬化型組成物及び蓄電デバイスに関し、詳しくは、高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質、並びにその利用に関する。

背景技術

[0002] 蓄電デバイスとしては、ニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池、電気二重層キャパシタなどの様々なデバイスが実用化されている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度や電池容量を有する点において、広範な用途で利用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、負極、正極及び電解質を有し、電解質を介して両極間でリチウムイオンを移動させることによって充放電を行う二次電池である。電解質としては、従来より、有機電解液が主に用いられている。これに対し、近年、電解液の液漏れや、過充電・過放電による電池内部での短絡の懸念を払拭する技術として、有機電解液に代えて固体電解質又はゲル状電解質を用いることが提案されている（例えば、特許文献1及び非特許文献1参照）。

[0004] 特許文献1には、リチウムイオンを配位するカーボネート骨格を有するモノマーを電解質塩の存在下で重合することにより製造される高分子固体電解質が開示されている。また、非特許文献1には、カーボネート骨格を有するモノマーを用いて重合を行うことにより得られた重合体及び電解質塩を溶剤に溶解して製造される高分子固体電解質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平03-156803号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」、
2007年、40巻、p. 7558-7565

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らが検討したところ、特許文献1及び非特許文献1に開示の高分子固体電解質は、室温でのイオン伝導性が十分でなかった。高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質（以下、これらをまとめて「固体又はゲル状電解質」ともいう。）のイオン伝導性は、例えば無機固体電解質と比較して低い傾向があり、固体又はゲル状電解質の実用性を高めるべく、更なる改善の余地がある。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、室温において高いイオン伝導性を示す固体又はゲル状電解質を提供することにある。

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定構造を有するビニル系重合体は、特定濃度以上のアルカリ金属塩を含有できることを見出すとともに、当該ビニル系重合体及び当該アルカリ金属塩を含有する固体又はゲル状電解質が、室温においても高いイオン伝導性を有することを見出し、本発明を完成した。

[0010] 本発明は以下の通りである。

〔1〕 下記の（A）成分及び（B）成分を含有し、かつ、電解質1kgに対する前記（B）成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である、固体又はゲル状電解質。

（A）成分：エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、式（1）で算出されるエステル基比率が32質量%以上である、ビニル系重合体

（B）成分：アルカリ金属塩

[数1]

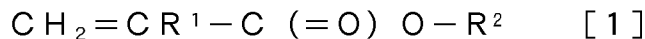
$$(A) \text{ 成分のエステル基比率 (質量\%)} = \sum_{i=1}^n (w_i * x_i) \quad (1)$$

$$x = \frac{\text{ビニル単量体のエステルの式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} = \frac{\text{ビニル単量体に含まれるエステルの式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} * 100$$

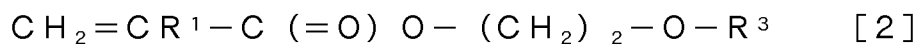
(ただし、 $i = 1, 2, \dots, n$ は、異なるビニル単量体を表す。 w は、(A)成分における各ビニル単量体に由来する構造単位の質量比を表し、 $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ である。)

[2] 前記(A)成分は、(メタ)アクリル系重合体である、[1]に記載の固体又はゲル状電解質。

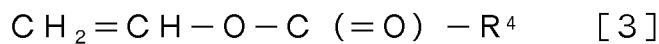
[3] 前記(A)成分は、下記一般式[1]で表される化合物、一般式[2]で表される化合物、一般式[3]で表される化合物、及び一般式[4]で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構造単位を有する、[1]に記載の固体又はゲル状電解質。



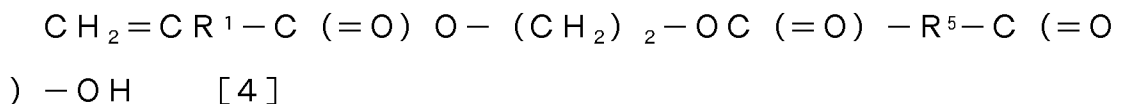
(式[1]中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1~4の飽和有機基を表す。 R^1 と R^2 の炭素数の合計は1~4である。)



(式[2]中、 R^1 及び R^3 は水素原子又はメチル基を表す。)



(式[3]中、 R^4 は炭素数1~4の飽和有機基を表す。)



(式[4]中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素数1~6の有機基を表す。 R^1 と R^5 の炭素数の合計は1~6である。)

[4] 固体又はゲル状電解質の製造に用いられる硬化型組成物であって、

下記の(a)成分及び(b)成分を含有し、かつ、硬化型組成物1kgに対する前記(b)成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である、固体又はゲル状電解質用硬化型組成物。

(a) 成分：エステル基を含むビニル単量体を含有し、かつ、式(2)で算出されるエステル基比率が32質量%以上である、ビニル系単量体成分

(B) 成分：アルカリ金属塩

[数2]

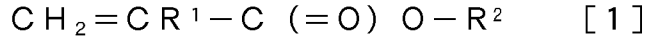
$$(a) \text{ 成分のエステル基比率 (質量\%)} = \sum_{i=1}^n (w_i * x_i) \quad (2)$$

$$x = \frac{\text{ビニル単量体のエステル基比率}}{\text{ビニル単量体の式量}} = \frac{\text{ビニル単量体に含まれるエステル基の式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} * 100$$

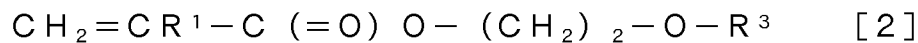
(ただし、 $i = 1, 2, \dots, n$ は、異なるビニル単量体を表す。 w は、(a)成分における各ビニル単量体の質量比を表し、 $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ である。)

[5] 前記(a)成分は、下記一般式[1]で表される化合物、一般式[2]で表される化合物、一般式[3]で表される化合物、及び一般式[4]で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、

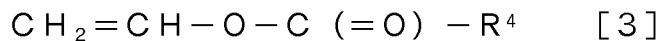
[4]に記載の硬化型組成物。



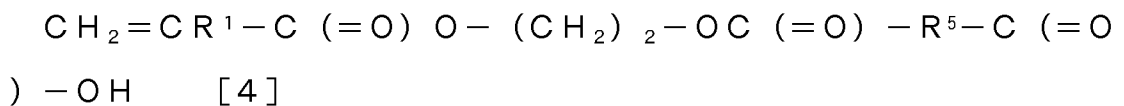
(式[1]中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1~4の飽和有機基を表す。 R^1 と R^2 の炭素数の合計は1~4である。)



(式[2]中、 R^1 及び R^3 は水素原子又はメチル基を表す。)



(式[3]中、 R^4 は炭素数1~4の飽和有機基を表す。)



(式[4]中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素数1~6の有機基を表す。 R^1 と R^5 の炭素数の合計は1~6である。)

[6] 前記組成物は、活性エネルギー線硬化型組成物である、[4]又は[5]に記載の硬化型組成物。

[7] [4] ~ [6]のいずれか一に記載の組成物の硬化物である、固体又

はゲル状電解質。

〔8〕〔1〕～〔3〕及び〔7〕のいずれかーに記載の固体又はゲル状電解質を備える、蓄電デバイス。

発明の効果

[0011] 本発明の固体又はゲル状電解質によれば、室温において高いイオン伝導性を示すことができる。このため、本発明の固体又はゲル状電解質をリチウムイオン二次電池やキャパシタ等の蓄電デバイスの電解質として用いることにより、安全性と電池性能とを両立する蓄電デバイスを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳しく説明する。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

[0013] <<固体又はゲル状電解質>>

本発明の固体又はゲル状電解質は、高分子固体電解質又は高分子ゲル電解質を含むものであり、下記の(A)成分及び(B)成分を含有する。

(A)成分：エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、上記式(1)で算出されるエステル基比率が32質量%以上である、ビニル系重合体

(B)成分：アルカリ金属塩

本開示の固体又はゲル状電解質は、電解質1kgに対する(B)成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である。以下、本発明の固体又はゲル状電解質に含まれる各成分について説明する。

[0014] <(A)成分：ビニル系重合体>

(A)成分であるビニル系重合体(以下、「ビニル系重合体(A)」ともいう。)は、エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、上記式(1)で算出されるエステル基比率が32質量%以上であることで、高濃度でアルカリ金属塩を溶解でき、イオン伝導性(特に、室温でのイオン伝導性)を高くできる。

このメカニズムとしては、本発明の固体又はゲル状電解質は、アルカリ金属塩の動きが重合体鎖の運動性の影響を受けにくく、アルカリ金属塩濃度が高い場合にもその拡散が阻害されないデカップリング系であることに起因するものと推定される。

ビニル系重合体（A）の前記エステル基比率としては、固体又はゲル状電解質中のアルカリ金属塩（B）の含有量を高めることができ、イオン伝導性を更に向上できる点で、34質量%以上であることが好ましく、37質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、45質量%以上であることがより更に好ましく、50質量%以上であることが一層好ましい。

[0015] ビニル系重合体（A）は、エステル基を含み、かつ、上記式（2）で算出されるエステル基比率が32質量%以上であるビニル単量体（以下、「ビニル単量体M」ともいう。）を含むビニル系単量体成分を重合することによって得られる重合体であればよい。

ビニル単量体Mとしては、エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を重合体の側鎖に導入しやすい点及び工業的に製造しやすい点で、（メタ）アクリル系単量体であることが好ましい。この場合、単量体の反応率を容易に上げることができ、重合反応において得られた重合体を精製せずに、そのまま固体又はゲル状電解質として使用することができる。

ビニル系重合体（A）は、（メタ）アクリル系重合体であることが好ましい。ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位のうち、（メタ）アクリル系単量体に由来する構造単位の割合としては、50質量%を超えることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましく、90質量%以上が一層好ましい。

[0016] さらに、ビニル系重合体（A）を構成する単量体のうち、アクリル系単量体の割合は、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。アク

リル系単量体の割合が上記範囲であると、ビニル系重合体（A）のガラス転移温度を十分に低くでき、イオン伝導性がより高い固体又はゲル状電解質を得ることができる点で好適である。

[0017] また例えば、ビニル単量体Mとしては、エステル基を含み、かつ、上記式（2）で算出されるエステル基比率が32質量%以上であれば、特に制限されないが、下記一般式〔1〕で表される化合物、一般式〔2〕で表される化合物、一般式〔3〕で表される化合物、及び一般式〔4〕で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

[0018] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^2$ [1]

（式〔1〕中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1～4の飽和有機基を表す。 R^1 と R^2 の炭素数の合計は1～4である。）

$\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^3$ [2]

（式〔2〕中、 R^1 及び R^3 は水素原子又はメチル基を表す。）

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4$ [3]

（式〔3〕中、 R^4 は炭素数1～4の飽和有機基を表す。）

$\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}^5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ [4]

（式〔4〕中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素数1～6の有機基を表す。 R^1 と R^5 の炭素数の合計は1～6である。）

これらの中でも特に、イオン伝導性（特に、室温でのイオン伝導性）を高くできる点で、上記一般式〔4〕で表される化合物が特に好ましい。

[0019] 上記一般式〔1〕で表される化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル等を；

上記一般式〔2〕で表される化合物の具体例としては、アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等を；

上記一般式〔3〕で表される化合物の具体例としては、酢酸ビニル、プロ

ピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル等を；

上記一般式〔4〕で表される化合物の具体例としては、2-（メタ）アクリロイロキシエチルーコハク酸、2-アクリロイロキシエチルーフタル酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等を、それぞれ挙げる事ができる。ビニル系重合体（A）を構成するビニル単量体Mは、1種単独でもよく、2種以上でもよい。

[0020] 上記一般式〔1〕で表される化合物としては、 R^1 が水素原子かつ R^2 が炭素数1又は2の飽和有機基であることが好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルがより好ましく、アクリル酸メチルが更に好ましい。

上記一般式〔2〕で表される化合物としては、 R^1 が水素原子かつ R^3 がメチル基である化合物（アクリル酸2-メトキシエチル）がより好ましい。

上記一般式〔3〕で表される化合物としては、 R^4 が炭素数1又は2の飽和有機基である化合物が好ましく、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルがより好ましく、酢酸ビニルが更に好ましい。

上記一般式〔4〕で表される化合物としては、 R^1 が水素原子又はメチル基かつ R^5 が炭素数2～6の有機基であって、 R^1 と R^5 の炭素数の合計は2～6である化合物が好ましく、2-（メタ）アクリロイロキシエチルーコハク酸、2-アクリロイロキシエチルーフタル酸がより好ましく、2-（メタ）アクリロイロキシエチルーコハク酸が更に好ましい。

[0021] ビニル系重合体（A）は、ビニル単量体Mに由来する構造単位のみから構成されていてもよいが、更に、ビニル単量体M以外であって、かつビニル単量体Mと共重合可能な単量体（以下、「他の単量体」ともいう。）に由来する構造単位を有していてもよい。

ただし、他の単量体に分類されるビニル単量体であっても、エステル基を含み、かつ、上記式（2）で算出されるエステル基比率が32質量%以上である単量体は、ビニル単量体Mに分類するものとする。

他の単量体としては、例えば、架橋性基を有するビニル単量体（以下、「架橋性単量体」ともいう。）が挙げられる。

ビニル系重合体（A）が、架橋性単量体に由来する構造単位を含む場合、固体又はゲル状電解質を膜状とした場合に強靱な電解質膜を得ることができる点、及び高分子ゲル電解質とした場合に電解液を十分に保持できる点で好適である。

[0022] 架橋性単量体としては、（メタ）アクリロイル基を2個以上有する多官能（メタ）アクリレート化合物を好ましく使用することができる。多官能（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート等のポリオールポリ（メタ）アクリレートのほか、（メタ）アクリロイル基を2個以上有するオリゴマー等が挙げられる。ビニル系重合体（A）を構成する架橋性単量体は、1種単独でもよく、2種以上でもよい。

[0023] ビニル系重合体（A）を構成する単量体は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の単量体として架橋性単量体以外の化合物を含んでもよい。当該化合物としては、エステル基を含み、かつ、上記式（2）で算出されるエステル基比率が32質量%未満であればよく、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物（上記一般式〔1〕で表される化合物以外）、（メタ）アクリル酸の脂環式エステル化合物、（メタ）アクリル酸の芳香族エステル化合物、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル化合物（上記一般式〔2〕で表される化合物以外）、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル化合物、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。他の単量体としては、1種を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。

- [0024] ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位のうち、ビニル単量体Mに由来する構造単位の割合は、イオン伝導性（特に、室温でのイオン伝導性）に優れた電解質を得る観点から、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。ビニル系重合体（A）において、ビニル単量体Mに由来する構造単位の割合の上限は特に限定されない。架橋構造を十分に形成させる観点から、ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位のうち、ビニル単量体Mに由来する構造単位の割合は、例えば99質量%以下であり、97質量%以下が好ましい。
- [0025] ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位のうち、架橋性単量体に由来する構造単位の割合は、架橋構造を十分に形成させる観点、及び膜状の電解質とした場合に強靱性を付与する観点から、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましい。ビニル系重合体（A）において、架橋性単量体に由来する構造単位の割合の上限については、ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位に対し、電解質の柔軟性を確保する観点から、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。
- [0026] また、ビニル系重合体（A）の全構造単位に対する、架橋性単量体に由来する構造単位の割合の範囲については、上述した上限及び下限を適宜組み合わせることにより設定することができる。具体的には、ビニル系重合体（A）を構成する単量体に由来する全構造単位に対し、架橋性単量体に由来する構造単位の割合の範囲は、1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、3～20質量%が更に好ましく、3～15質量%がより更に好ましい。
- [0027] ビニル系重合体（A）のガラス転移温度（ T_g ）は、100℃以下が好ましく、75℃以下がより好ましく、50℃以下が更に好ましく、25℃以下が一層好ましく、5℃以下がより一層好ましい。ビニル系重合体（A）の T_g の下限については特に限定されないが、例えば-70℃以上である。ビニ

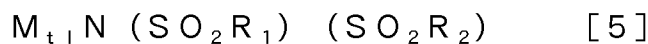
ル系重合体（A）のT_gが上記範囲にあると、電解質のイオン伝導性をより高くできる点で好適である。なお、本明細書において、重合体のT_gは、示差走査熱量測定（DSC）により測定される値である。

[0028] <（B）成分：アルカリ金属塩>

（B）成分であるアルカリ金属塩は、特に限定されず、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられ、リチウム、ナトリウム、カリウムであることが好ましく、リチウムであることがより好ましい。

アルカリ金属塩としては、LiFSO₃等のフルオロスルホン酸のアルカリ金属塩；LiCF₃SO₃等のトリフロロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩；LiN(FSO₂)₂等のイミド系アルカリ金属塩；LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルカンスルホニルメチドのアルカリ金属塩；LiPF_a(C_mF_{2m+1})_{6-a}（0 ≤ a ≤ 6、1 ≤ m ≤ 2）等のフルオロリン酸塩；LiClO₄等の過塩素酸アルカリ金属塩；LiBF_b(C_nF_{2n+1})_{4-b}（0 ≤ b ≤ 4、1 ≤ n ≤ 2）等のフルオロホウ酸塩；LiBOB等のオキサトボレートアルカリ金属塩；リチウムテトラシアノボレート等のシアノホウ酸塩；LiAsF₆、LiI、LiSbF₆等のアルカリ金属塩等が挙げられる。

[0029] これらの中でも、イミド系アルカリ金属塩が好ましく、下記一般式〔5〕で表される化合物がより好ましい。



（式中、M_{t1}は、アルカリ金属イオンを表す。R₁及びR₂は、同一又は異なって、フッ素原子又は炭素数1～3のフルオロアルキル基を表す。）

M_{t1}におけるアルカリ金属としては、前記の通りである。

R₁及びR₂における炭素数1～3のフルオロアルキル基としては、炭素数1～3の炭化水素基が有する水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換されたものであればよく、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基及びペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

R_1 及び R_2 としては、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

上記一般式〔5〕で表されるイミド系アルカリ金属塩としては、 M_{t1} がリチウムかつ R_1 及び R_2 がフッ素原子である「リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド」、 M_{t1} がリチウムかつ、 R_1 がフッ素原子であって R_2 がトリフルオロメチル基である「リチウム（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド」が特に好ましい。

[0030] 本発明の固体又はゲル状電解質は、アルカリ金属塩と共に、高分子成分として、エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、上記式（1）で算出されるエステル基比率が32質量%以上である、ビニル系重合体（A）を含有する。この場合、固体又はゲル状電解質におけるアルカリ金属塩濃度を高くした場合にもアルカリ金属塩の析出が生じにくく、イオン伝導性の高い固体又はゲル状電解質とすることができる。

[0031] 具体的には、固体又はゲル状電解質における（B）成分のモル濃度は、電解質1kgに対して、2.8モル/kg以上である。（B）成分のモル濃度が2.8モル/kg未満であると、電解質のイオン伝導性が十分でなく、リチウムイオン二次電池の高分子固体電解質又は高分子ゲル電解質に適用した場合に高い出力を実現できないことが懸念される。こうした観点から、（B）成分のモル濃度は、電解質1kgに対して、2.9モル/kg以上が好ましく、3.0モル/kg以上がより好ましく、3.2モル/kg以上が更に好ましく、3.3モル/kg以上がより更に好ましい。なお、固体又はゲル状電解質における（B）成分のモル濃度 D_b 〔モル/kg〕は下記式（3）で表される。

$$D_b = (M_b / WL) \quad (3)$$

ただし、 M_b は、固体又はゲル状電解質に含まれる（B）成分のモル数（単位：mol）であり、 WL は、固体又はゲル状電解質の質量（単位：kg）である。

[0032] 本発明の固体又はゲル状電解質における（B）成分のモル濃度の上限については、目的物が高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質のいずれであるかに応じて適宜設定することができる。例えば、高分子固体電解質の場合、高分子固体電解質における（B）成分のモル濃度は、電解質1kgに対して、4.5モル/kg以下が好ましく、4.2モル/kg以下がより好ましい。高分子ゲル電解質の場合、高分子ゲル電解質における（B）成分のモル濃度は、電解質1kgに対して、5.0モル/kg以下が好ましく、4.5モル/kg以下がより好ましい。電解質中の（B）成分の濃度を上記範囲とすることにより、アルカリ金属塩が局所的に析出したり、粘度が高くなることによってハンドリング性が低下したりすることを抑制することができる。

[0033] <その他の成分>

本発明の固体又はゲル状電解質は、上述した（A）成分及び（B）成分のほか、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。

[0034] [(C)成分：電解液]

本発明の固体又はゲル状電解質として高分子ゲル電解質を製造する場合、更に電解液（（C）成分）を含むものとすることができる。高分子ゲル電解質は、ポリマー成分が電解液により膨潤した状態であるため、電解質を含みながら液漏れを抑制でき、また電解液の揮発量を低減できる等、安全性の向上に有効である。電解液としては、高分子ゲル電解質の電解液として公知の溶媒を適宜使用することができる。

[0035] （C）成分の具体例としては、例えば、鎖状カーボネート類、環状カーボネート類、環状エステル類、エーテル類、ピロリドン類、アセトニトリル、スルホラン系化合物、リン酸類、リン酸エステル等が挙げられる。これらの具体例としては、鎖状カーボネート類としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等が挙げられる。環状カーボネート類として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、炭酸ビニレン等が挙げられる。環状エステル類としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられ

る。エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン等が挙げられる。電解液としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0036] 高分子ゲル電解質のイオン伝導性をより良好にできる点において、電解液は中でも、環状カーボネート類、環状エステル類及び環状エーテル類よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、環状カーボネート類が特に好ましい。

[0037] 高分子ゲル電解質における電解液の含有量は、高分子ゲル電解質の全量に対して、通常、25～99質量%であり、好ましくは30～90質量%である。

[0038] [(D)成分：無機化合物]

本発明の固体又はゲル状電解質として高分子ゲル電解質を製造する場合、更に無機化合物（(D)成分）を含むものとすることができる。

(D)成分としては、珪素、アルミニウム、チタン、バリウム、カルシウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム、ニオブ、タンタル、タングステン、アンチモン、スズ、ホウ素、イットリウム、ジルコニウム、セリウム、リン等の金属元素又は非金属元素を含有する「無機酸化物、無機酸化窒化物、無機硫化物、無機窒化物、無機酸化炭化物、無機酸化炭化窒化物」等が挙げられ、大気下での取り扱いが容易である点から、当該無機酸化物が好ましい。

[0039] 上記無機酸化物の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化アンチモン等が挙げられる。

上記無機酸化物としては、酸化物系無機固体電解質として機能するものでもよく、例えば、 $LiZr_2(PO_4)_3$ （以下、「LZP」ともいう。）、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 等が挙げら

れる。

(D) 成分は、これらの1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。

高分子ゲル電解質における無機化合物の含有量は、高分子固体又はゲル電解質の全量に対して、通常、1～50質量%であり、好ましくは3～30質量%である。

[0040] 本発明の固体又はゲル状電解質が含有していてもよいその他の成分としては、上記(D)成分のほか、例えば(D)成分以外の充填剤、レベリング剤等が挙げられる。その他の成分の含有量は、電解質の性能低下を生じない範囲内において、各化合物に応じて適宜設定することができる。

高分子固体電解質では、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の合計の質量割合が95質量%以上であることが好ましい。また、高分子ゲル電解質では、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計の質量割合が95質量%以上であることが好ましい。

[0041] <<固体又はゲル状電解質の製造>>

本発明の固体又はゲル状電解質の製造方法は特段制約されるものではない。本発明の固体又はゲル状電解質を製造する方法としては、以下の方法1及び方法2が挙げられる。

[方法1] (a)成分である単量体成分及び上記(B)成分を含有し、かつ、硬化型組成物1kgに対する(B)成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である硬化型組成物(すなわち、固体又はゲル状電解質用硬化型組成物)を硬化させる方法。

[方法2] 上記の(A)成分及び(B)成分、並びに溶剤を含有し、かつ、硬化型組成物1kgに対する(B)成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である重合体組成物を塗工し、溶剤を蒸発させる方法。

[0042] <固体又はゲル状電解質用硬化型組成物>

固体又はゲル状電解質用硬化型組成物(以下、単に「硬化型組成物」ともいう。)は、例えば熱又は活性エネルギー線によって硬化反応が進行するこ

とにより、高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質を形成可能な硬化型組成物である。すなわち、硬化型組成物は、熱硬化型組成物として使用されてもよく、活性エネルギー線硬化型組成物として使用されてもよい。これらのうち、硬化型組成物を電極に含浸させた後セル内で硬化させることができる点で、熱硬化型組成物であることが好ましく、硬化反応を簡便にかつ十分に進行させることができる点で、活性エネルギー線硬化型組成物であることが好ましい。

[0043] 本発明の硬化型組成物は、アルカリ金属塩である（B）成分と共に、高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質の高分子成分を構成することとなるビニル単量体として、以下の（a）成分を含有する。

（a）成分：エステル基を含むビニル単量体を含有し、かつ、上記式（2）で算出されるエステル基比率が32質量%以上である、ビニル系単量体成分

[0044] （a）成分は、（a）成分及び（B）成分を含む硬化型組成物を硬化することにより、上述したビニル系重合体（A）を得ることができる単量体組成であればよい。具体的には、（a）成分は、ビニル単量体Mを含み、また必要に応じて、ビニル単量体Mと共に、架橋性単量体及び架橋性単量体以外の他の単量体を含んでいてもよい。ビニル単量体M、架橋性単量体及び架橋性単量体以外の他の単量体の例示及び好ましい例については、ビニル系重合体（A）を構成する単量体として例示した化合物及び好ましい例として示した化合物と同様の化合物が挙げられる。また、硬化型組成物中のビニル単量体M及び架橋性単量体の質量割合については、ビニル系重合体（A）の全構造単位に対するビニル単量体M及び架橋性単量体の質量割合と同等である。なお、（a）成分は、ビニル単量体を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0045] 硬化型組成物は、上述した（a）成分及び（B）成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、上述した電解液のほか、重合開始剤等が挙げられる。

[0046] 電解液は、本発明の硬化型組成物を用いて高分子ゲル電解質を製造する場合に硬化型組成物に配合される。硬化型組成物に配合する電解液の具体例としては、固体又はゲル状電解質の説明において例示した電解液と同様のものが挙げられる。硬化型組成物に電解液を配合する場合、電解液の配合割合は、硬化型組成物の全量100質量部に対して、好ましくは25質量部以上であり、より好ましくは30質量部以上である。電解液の配合割合の上限については、硬化型組成物の全量100質量部に対して、好ましくは95質量部以下であり、より好ましくは90質量部以下である。

[0047] 重合開始剤は、重合反応を十分に進行させること等を目的として、(a)成分及び(B)成分と共に硬化型組成物に配合される。重合開始剤としては、重合開始の手段に応じて、熱分解型及び光開始型等の公知の重合開始剤を用いることができる。硬化型組成物が含有する重合開始剤は、好ましくは、光開始型の重合開始剤(光重合開始剤)である。光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾイン及びそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類、 α -ヒドロキシケトン類等が挙げられる。ビニル系重合体(A)を得るために照射する活性エネルギー線による感度を向上させるために、必要に応じて、安息香酸系やアミン系の光増感剤を併用してもよい。

[0048] 硬化型組成物に重合開始剤を配合する場合、硬化型組成物における重合開始剤の含有量は、硬化型組成物100質量部に対して、例えば0.1質量部以上15質量部以下とすることができる。重合開始剤の含有量は、重合反応を十分に進行させる観点から、硬化型組成物の全量100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上であり、より好ましくは1質量部以上である。重合開始剤の含有量の上限については、高分子ゲル電解質を得る場合、ゲル化を適度に生じさせる観点から、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは5質量部以下である。高分子固体電解質を得る場合には、好ましくは12質量部以下であり、より好ましくは10質量部以下である。

[0049] なお、硬化型組成物において、重合開始剤として熱重合開始剤と光重合開始剤とを併用し、活性エネルギー線による硬化反応を行った後、更に反応率を向上させる目的で熱硬化を行うことにより固体又はゲル状電解質を製造してもよい。

[0050] 硬化型組成物は、上述した（a）成分及び（B）成分、並びに必要に応じて配合されるその他の成分を混合することにより得ることができる。硬化型組成物を構成する各成分を混合する場合、必要に応じて加熱しながら攪拌してもよい。加熱しながら攪拌及び混合する場合の温度は、40～90℃の範囲とすることが好ましい。ただし、硬化型組成物に熱重合開始剤を配合する場合には、硬化型組成物の製造時に重合が進行することを抑制するために、熱重合開始剤が熱分解しない温度、例えば30℃以下で行うことが好ましい。

[0051] なお、有機溶媒等の溶剤を含まない無溶剤型の硬化型組成物は、当該硬化型組成物を用いて膜状の固体又はゲル状電解質を製造する場合に膜厚の調整（例えば厚膜化）を容易に行うことができる点で好適である。

また、有機溶媒等の溶剤を含む硬化型組成物は、（B）成分を高濃度で含有する硬化型組成物を容易に製造できる点（この場合、「当該溶剤を（B）成分の溶解促進剤」という。）、及び、当該溶剤を含んだ状態で硬化型組成物を硬化させて硬化物を得た後、加熱及び／又は減圧処理によって、当該硬化物から当該溶剤を除去することで、（B）成分を高濃度で含む固体又はゲル状電解質を容易に製造できる点で好適である。

[0052] <硬化型組成物による固体又はゲル状電解質の製造>

硬化型組成物を用いて固体又はゲル状電解質を製造する場合の方法は特に限定されない。例えば、本発明の硬化型組成物を基材又は電極（正極、負極）に塗工し、次いで、活性エネルギー線の照射及び熱付与のうち一方又は両方を行い、基材又は電極（正極、負極）に塗工した硬化型組成物を硬化させることにより、高分子固体電解質又は高分子ゲル電解質を製造することができる。

[0053] 基材としては、用途に応じて適宜選択することができるが、中でも樹脂フィルムを好ましく用いることができる。樹脂フィルムを構成する樹脂材料としては、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等）、ポリエーテルスルホン系樹脂、アセテート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。硬化型組成物を塗工する基材における塗工面には剥離処理が施されていてもよい。剥離処理としては、例えば、シリコーン処理、長鎖アルキル処理及びフッ素処理等が挙げられる。塗工面に剥離処理が施された基材を用いることで、その塗工面に形成した固体又はゲル状電解質を基材から容易に剥がすことができる。

[0054] また例えば、硬化型組成物及び熱重合開始剤、必要に応じてビニレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネート等のSEI形成用添加剤を含む硬化型組成物を、正極と負極、セパレータを組み込んだパウチセルに注入後、硬化型組成物を熱硬化させることにより、固体またはゲル電解質を製造することができる。

また例えば、セパレータ（多孔質フィルム）に硬化型組成物を含浸させ、必要に応じてPETフィルム等のフィルムで挟んで活性エネルギー線を照射して、重合した後に当該フィルムを除去して電極間の固体またはゲル電解質としてもよい。

セパレータの材質としては、PE（ポリエチレン。中でも超高分子量ポリエチレンが好ましい。）、PP（ポリプロピレン）、ポリイミド、ガラス不織布等が挙げられる。

[0055] また例えば、本発明の硬化型組成物に電極（正極、負極）作製用組成物を混合した硬化型組成物を、集電体に塗工後、硬化することで、電極活物質間に固体又はゲル電解質を含む電極を作製してもよい。

[0056] 塗工方法は、塗工対象や目的に応じて適宜設定することができる。塗工方法としては、例えば、バーコーター、アプリケーションター、ドクターブレード、ディップコーター、ロールコーター、スピンコーター、フローコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター、ダイコーター、リップ

コーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、インジェット等の塗工方法が挙げられる。硬化型組成物の塗工量としては、活性エネルギー線の照射によって得られる硬化物の膜厚が所望の範囲内になるように、使用する用途等に応じて適宜選択することができる。

[0057] 活性エネルギー線の照射により硬化反応を行う場合、硬化型組成物に照射する活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、電子線等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは紫外線又は電子線である。基材又は電極に塗工した硬化型組成物に対し、活性エネルギーを照射する態様は特に限定されない。例えば、硬化型組成物を基材に塗工した場合、活性エネルギーの照射は、硬化型組成物を塗工した基材における一方の面のみに対して行ってもよいし、両方の面に対して行ってもよい。照射エネルギーは、活性エネルギー線の種類や硬化型組成物の配合組成等に応じて適宜設定することができる。

[0058] 具体的には、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、その波長は、例えば250～400nmである。紫外線照射装置としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線無電極ランプ、紫外線発光ダイオード（UV-LED）等が挙げられる。積算光量は、500mJ/cm²以上が好ましく、1,000mJ/cm²以上がより好ましく、1,500mJ/cm²以上が更に好ましい。積算光量の上限については、硬化型組成物中の各成分に与える影響をできるだけ抑制する観点及びエネルギー低減の観点から、25,000mJ/cm²以下が好ましく、20,000mJ/cm²以下がより好ましい。

[0059] また、紫外線の照度及び照射時間は、積算光量が所望の量になるように適宜設定することができる。例えば照度は、0.5mW/cm²以上が好ましく、1.0mW/cm²以上がより好ましく、2.0mW/cm²以上が更に好ましい。また、照度の上限については、100mW/cm²以下が好ましく、80mW/cm²以下がより好ましく、50mW/cm²以下が更に好ましい。

[0060] 活性エネルギー線として電子線を用いる場合、電子線照射装置としては特に限定されないが、例えばコッククロフト・ワルトン型、バンデグラーフ型及び共振変圧器型の装置等が挙げられる。電子線の吸収線量としては、1～200 kGyが好ましく、10～100 kGyがより好ましい。電子線の加速電圧は、基材等の塗工対象の厚みに応じて80～300 kVの範囲で適宜設定すればよい。電子線照射雰囲気中の酸素濃度は、500 ppm以下が好ましく、300 ppm以下がより好ましい。

[0061] 熱により硬化反応を進行させる場合、加熱温度及び加熱時間は、通常のラジカル熱重合の常套手段に従い、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定することができる。熱硬化の加熱温度としては、硬化型組成物をセル内に注入してから熱硬化反応を進行させる場合、パウチセル材質の耐熱性の観点から、30～120℃が好ましく、40～80℃が好ましい。熱硬化の加熱時間は重合開始剤の種類等に応じて適宜設定することができる。

[0062] 本発明の硬化型組成物により固体又はゲル状電解質膜を得る場合、その膜厚は、用途等に応じて適宜設定することができる。固体又はゲル状電解質の膜厚は、例えば10 μm以上5,000 μm以下であり、50 μm以上3,000 μm以下であることが好ましい。

[0063] <重合体組成物>

方法2において用いる重合体組成物は、(A)成分であるビニル系重合体(A)、及び(B)成分である特定のアルカリ金属塩を溶剤に溶解又は分散させることにより得ることができる。溶剤としては有機溶媒を好ましく使用できる。有機溶媒の具体例としては、例えば、非プロトン性極性溶媒、フェノール系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、これらの1種でもよく、2種以上の混合溶媒であってもよい。また、高分子ゲル電解質を製造する場合、溶剤の少なくとも一部として電解液を用いてもよい。

[0064] 重合体組成物に配合するビニル系重合体(A)を製造する方法は特に限定されない。例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合等の公

知の重合方法を採用して、ビニル単量体Mを含む単量体成分を重合することによりビニル系重合体（A）を製造してもよい。あるいは、ビニル単量体Mを含む単量体成分と重合開始剤との混合物を、熱又は活性エネルギー線により硬化させることによりビニル系重合体（A）を製造してもよい。

[0065] 重合体組成物における固形分濃度（すなわち、重合体組成物の全体質量に対する、重合体組成物中の溶剤以外の成分の質量の割合）は、特に限定されないが、好ましくは10～70質量%である。固形分濃度を10質量%以上とすることにより、十分な厚みを有する電解質膜を形成することができる。固形分濃度が70質量%以下であると、良好な塗工性を確保でき、また均一な厚みの電解質膜を形成しやすい。重合体組成物における固形分濃度は、より好ましくは15～60質量%、更に好ましくは20～50質量%である。

[0066] 重合体組成物を用いて高分子固体電解質を製造するには、まず、重合体組成物を公知の塗工方法により基材又は電極（正極、負極）に塗布し、加熱や減圧等の乾燥処理により溶剤を除去することにより、基材又は電極に高分子固体電解質を形成することができる。また、重合体組成物を用いて高分子ゲル電解質を製造する場合、例えば、高分子固体電解質と同様にして電解質を形成した後、電解液と接触させて高分子成分を膨潤させる方法；電解液を更に含むゾル状の重合体組成物をゲル化させる方法；等により高分子ゲル電解質を製造することができる。

[0067] ≪固体又はゲル状電解質の特性≫

本発明の固体又はゲル状電解質は、室温（30℃）でも十分なイオン伝導性を示す。具体的には、固体又はゲル状電解質のイオン伝導度は、30℃において、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより更に好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが一層好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより一層好ましい。なお、本明細書において、固体又はゲル状電解質のイオン伝導度は、固体又はゲル状電解質を一

対のステンレス板で挟み、ステンレス板間のインピーダンスを測定することにより算出された値である。イオン伝導度の測定方法の詳細については、後述する実施例の記載に従う。

[0068] 《蓄電デバイス》

本発明の蓄電デバイス（以下、「本デバイス」ともいう。）は固体又はゲル状電解質を備える。本デバイスとしては、二次電池、キャパシタ等が挙げられる。本デバイスが二次電池である場合、その一態様はゲル電池であり、イオン伝導性に優れる点でリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池が好ましい。

[0069] 本開示のリチウムイオン二次電池は、上述した本発明の固体又はゲル状電解質を備える。リチウムイオン二次電池の一態様は、正極と、負極と、固体又はゲル状電解質とを備え、正極と負極との間に、電解質として固体又はゲル状電解質が配置されることにより形成されている。正極及び負極を構成する材料は特に限定されず、リチウムイオン二次電池の電極材料として公知のものから適宜選択して使用することができる。

本発明の固体又はゲル状電解質をリチウムイオン二次電池の電解質として用いた場合、室温でも高いイオン伝導性を示す。したがって、電池性能に優れ、かつ安全性が高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、固体又はゲル状電解質として一般に知られている、ポリエチレンオキシド系重合体を用いた固体又はゲル状電解質は、アルカリ金属塩濃度が高くなるほど、固体又はゲル状電解質の T_g が上昇し柔軟性を失う傾向がある。これに対し、本発明の固体又はゲル状電解質はアルカリ金属塩濃度が 2.8 モル/kg 以上と高いにもかかわらず、固体又はゲル状電解質の柔軟性が高く、よってフレキシブルな二次電池を作製する場合にも有用である。

[0070] また、本デバイスはキャパシタであってもよい。キャパシタの一態様としては、陽極体と陰極体との固体又はゲル状電解質とを備え、固体電解質と電極とが接するように陽極体と陰極体との間に固体又はゲル状電解質が配置された構成が挙げられる。

[0071] 本発明の固体又はゲル状電解質を備える蓄電デバイスは種々の用途に適用することができる。具体的には、例えば、携帯電話機やパソコン、スマートフォン、ゲーム機器、ウェアラブル端末等の各種モバイル機器；電気自動車やハイブリッド車、ロボット、ドローン等の各種移動体；デジタルカメラ、ビデオカメラ、音楽プレーヤー、電動工具、家電製品等の各種電気・電子機器；等における動力源として使用することができる。

実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

[0073] 以下の例において、ビニル単量体の反応率の測定及びイオン伝導度の測定は、以下の方法により行った。

<ビニル単量体の反応率測定>

活性エネルギー線硬化によるアクリル系単量体の反応率は、赤外線吸収スペクトル測定装置（パーキンエルマージャパン社製 Spectrum 100）を用いて、マイクロATR法により測定することにより求めた。具体的には、得られた赤外線吸収スペクトルを使用して、下記式（4）によりアクリロイル基の反応率を算出した。

$$\text{アクリロイル基の反応率} = \{ 1 - (B_2/A_2) / (B_1/A_1) \} \times 100 \quad (4)$$

A_1 ：硬化型組成物の「 $-C=O$ 」に由来する 1730 cm^{-1} のピーク高さ

B_1 ：硬化型組成物の「 $-CH=CH_2$ 」に由来する 810 cm^{-1} のピーク高さ

A_2 ：硬化物の「 $-C=O$ 」に由来する 1730 cm^{-1} のピーク高さ

B_2 ：硬化物の「 $-CH=CH_2$ 」に由来する 810 cm^{-1} のピーク高さ

[0074] また、活性エネルギー線硬化による一般式 [3] で表される化合物の反応率は、赤外線吸収スペクトル測定装置（パーキンエルマージャパン社製 Spectrum 100）を用いて、マイクロATR法により測定することによ

り求めた。具体的には、得られた赤外線吸収スペクトルを使用して、下記式（５）によりビニル基の反応率を算出した。

$$\text{ビニル基の反応率} = \{1 - (B'_{2}/A'_{2}) / (B'_{1}/A'_{1})\} \times 100 \quad (5)$$

A'_{1} : 硬化型組成物の「 $-C=O$ 」に由来する 1730 cm^{-1} のピーク高さ

B'_{1} : 硬化型組成物の「 $-CH=CH_2$ 」に由来する 940 cm^{-1} のピーク高さ

A'_{2} : 硬化物の「 $-C=O$ 」に由来する 1730 cm^{-1} のピーク高さ

B'_{2} : 硬化物の「 $-CH=CH_2$ 」に由来する 940 cm^{-1} のピーク高さ

[0075] <イオン伝導度測定>

得られた高分子固体電解質を直径 6 mm の円形に切り抜き、電極として２枚のステンレス板で挟み、ステンレス板間のインピーダンスを 30°C で測定した。

測定には、電極間に交流（印加電圧は 10 mV ）を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて、得られたコール・コールプロットの実数インピーダンス切片よりイオン伝導度を算出した。なお、測定にはインピーダンス・アナライザ（E4990A Keysight社製）を用いた。

以上の操作全てについて、露点 -60°C のドライルームで行った。

イオン伝導度（ σ ）は、下記式（６）により求めた。

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (6)$$

（式（６）中、 σ はイオン伝導度（単位： $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）、 R は抵抗（単位： Ω ）、 S は高分子固体電解質膜又は高分子ゲル電解質膜の測定時の断面積（単位： cm^2 ）、 L は電極間距離（単位： cm ）を示す。）

[0076] [製造例 1]

<リン酸ジルコニウムリチウム（ $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ）の製造方法>

量比が、 $\text{Li} : \text{Zr} : \text{P} = 1.00 : 2.00 : 3.00$ となるように、

層状リン酸ジルコニウム ($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$) を 4.762 g、酸化ジルコニウムを 0.778 g、炭酸リチウムを 0.389 g、各々秤量し、各試料を乳鉢に投入して、純水 25 g を加えて湿式混合を行い、混合物を得た。得られた混合物を、100℃で2時間乾燥した後、アルミナるつぼ（容量 30 mL）に移し、5.5時間かけて1,100℃まで昇温して5時間保持して、第1仮焼成を行った。その後、室温まで放冷して、第1仮焼成物を得た。

得られた第1仮焼成物を乳鉢で粉砕し、得られた第1仮焼成物の粉砕物 0.3 g を、直径 1.2 cm の金型に入れ、油圧プレスで 1 t の荷重をかけてコイン状に成型した。得られた成型物を白金板に載せ、30分かけて800℃まで昇温した後、更に、2時間かけて1,300℃まで昇温して6時間保持して、本焼成を行った。その後、室温まで放冷して得た酸化物を乳鉢で粉砕して $LiZr_2(PO_4)_3$ (LZP) の粉末を得た。

[0077] 1. 固体又はゲル状電解質の製造及び評価

(1) 硬化型組成物を用いた固体又はゲル状電解質の製造（方法1）

〔実施例1〕

ビニル単量体としてアクリル酸メチル（以下、「MA」ともいう。）（10 g）に、アルカリ金属塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（16.84 g）、光重合開始剤としてジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド（以下、「TPO」ともいう。）（0.5 g）を溶解させ、固体電解質用硬化型組成物を得た（上記式（2）で算出されるMAのエステル基比率：51質量%）。ただし、MAは、モレキュラーシーブで脱水処理をしたものを用いた。

続いて、20 mm 四方の重剥離タイプの離型PETフィルムの上に、15 mm 四方の開口部を有する厚み 300 μm のシリコンゴムシートを置き、上記組成物を流し込み、上から軽剥離タイプの離型PETフィルムでラミネートした。

両面が離型PETフィルムで挟まれた組成物に対し、紫外線照射装置（三

永電機製作所製紫外硬化装置、水銀キセノンランプ、ランプ高さ10mm)を用いて、波長365nmの紫外線(照度56mW/cm²)を軽剥離フィルム側及び重剥離フィルム側のそれぞれから各30秒照射することを2回繰り返し(積算光量として6,720mJ/cm²)、活性エネルギー線硬化物として、上記式(1)で算出されるエステル基比率が51質量%であるポリメチルアクリレート(以下、「pMA」ともいう。)を含有する高分子固体電解質(厚み300μm)を得た。照度の測定には、紫外線積算光量計(EIT社製UV Power Puck II(受光部の中心波長:355nm))を使用した。MAの反応率は、>96%であった。

なお、吸湿を抑制するため、以上の操作のうち、ビニル単量体の反応率の測定以外の操作全てについて、露点-60℃のドライルームで行った。

得られた高分子固体電解質膜は、電解質1kgに対する(B)成分のモル濃度が3.3mol/kgであり、高分子固体電解質のイオン伝導度を測定した結果、 $1.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。

[0078] [実施例2~15及び比較例1、2]

原料の種類及び仕込み量を表1及び表2に記載したとおり変更して固体又はゲル状電解質用硬化型組成物を調製した以外は、実施例1と同様の操作を行い、高分子固体電解質又は高分子ゲル電解質を得た。イオン伝導度の測定結果を表1及び表2に示す。

[0079] [実施例16]

ビニル単量体としてMA(10g)と有機溶剤としてアセトニトリル(3g)の混合液に、アルカリ金属塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(28.06g)、光重合開始剤としてTPO(0.5g)を溶解させ、固体電解質用硬化型組成物を得た。ただし、有機溶剤はアルカリ金属塩の溶解促進剤として配合し、MAとアセトニトリルはモレキュラーシーブで脱水処理をしたものを用いた。

続いて、実施例1と同様の操作を行い、高分子ゲル電解質を得た。その後、60℃72時間真空乾燥することで、硬化物中の溶剤を除去して高分子固

体電解質を得た。イオン伝導度の測定結果を表1に示す。

[0080] [実施例17]

ビニル単量体としてMA (10 g) と有機溶剤としてアセトニトリル (6 g) の混合液に、アルカリ金属塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (28.06 g)、光重合開始剤としてTPO (0.5 g) を溶解させ、固体電解質用硬化型組成物を得た。ただし、有機溶剤はアルカリ金属塩の溶解促進剤として配合し、MAとアセトニトリルはモレキュラーシーブで脱水処理をしたものを用いた。

続いて、実施例1と同様の操作を行い、高分子ゲル電解質を得た。その後、60℃72時間真空乾燥することで、硬化物中の溶剤を除去して高分子固体電解質を得た。イオン伝導度の測定結果を表1に示す。

[0081] (2) 溶液キャスト法による固体又はゲル状電解質の製造 (方法2)

[実施例18]

ビニル単量体としてMA (10 g) に、光重合開始剤としてTPO (0.5 g) を溶解させた混合物を調製した(上記式(2)で算出されるMAのエステル基比率: 51質量%)。MAは、モレキュラーシーブで脱水処理をしたものを用いた。

続いて、20mm四方の重剥離タイプの離型PETフィルムの上に、15mm四方の開口部を有する厚み300 μ mのシリコンゴムシートを置き、上記混合物を流し込み、上から軽剥離タイプの離型PETフィルムでラミネートした。両面が離型PETフィルムで挟まれた組成物に対し、紫外線照射装置(三永電機製作所製紫外硬化装置、水銀キセノンランプ、ランプ高さ10mm)を用いて、波長365nmの紫外線(照度56mW/cm²)を軽剥離フィルム側及び重剥離フィルム側のそれぞれから各30秒照射することを2回繰り返し(積算光量として6,720mJ/cm²)、硬化物として、上記式(1)で算出されるエステル基比率が51質量%であるpMAを得た。照度の測定には、紫外線積算光量計(EIT社製UV Power Puck 11(受光部の中心波長: 355nm))を使用した。MAの反応率は、>

96%であった。

(A) 成分として上記で得られた pMAO、1 g と、アルカリ金属塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(0.168 g) とを、N,N-ジメチルホルムアミド 0.3 g に溶解させた。

この組成物を重剥離タイプの離型PETフィルムに滴下し、100°Cで真空乾燥させることで、N,N-ジメチルホルムアミドを除去し、高分子固体電解質を得た(厚み200 μm)。

なお、吸湿を抑制するため、以上の操作のうち、ビニル単量体の反応率の測定以外の操作全てについて、露点-60°Cのドライルームで行った。

得られた高分子固体電解質膜は、電解質1 kg に対する(B)成分のモル濃度が3.3 mol/kg であり、そのイオン伝導度を実施例1と同様にして測定した結果、 $2.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。

[0082]

[表1]

実施例No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 16	実施例 17
固体又はゲル状電解質用硬化型組成物(但し、溶剤を除く)	(a)成分(部)	MA 100	EA 100	BA 100	C-1 100	VAC 100	HOA-MS(N) 100				
	単量体成分のエステル基比率	51%	44%	34%	34%	51%	41%	51%	51%	51%	51%
	(B)成分(部)	168.4	149.7	130.9	224.5	187.1	168.4	224.5	116.0	280.6	374.1
	その他の成分	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(B)成分のモル濃度(mol/kg)	3.3	3.1	3.0	3.6	3.4	3.3	3.6	2.8	3.9	4.2
評価結果(種別)	イオン伝導率@30℃	1.2×10^{-7}	2.9×10^{-7}	9.3×10^{-7}	1.1×10^{-6}	2.2×10^{-6}	1.7×10^{-5}	3.5×10^{-7}	1.5×10^{-8}	1.0×10^{-6}	2.5×10^{-5}

[0083]

[表2]

実施例・比較例No.		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	
固体又は ガル状 電解質用 酸化型 組成物 (但し、溶剤 を除く)	(a)成分	MA 95	50	100	100	100	50	40			
		EA									
		BA									
		C-1									
		VAc									
		HOA-MS(N)	50								
		M-309	5.0					10.0			
		BMA							100	100	
		単量体成分のエステル基比率	51%	46%	51%	51%	51%	51%	50%	31%	31%
	(B)成分	アルカリ金属塩	168.4	168.4	168.4	168.4	168.4	168.4	168.4	130.9	112.2
	LiFSI			284.5							
	LiTFSI										
その他の成分	光重合開始剤(部)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.5	2.5	10.0	10.0	
	電解液(部)						50				
	PC							50			
	BaTiO ₃				68.3						
(D)成分	無機化合物					54.7					
	LZP										
	(B)成分のモル濃度(mol/kg)	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	3.3	3.3	2.9	2.7	
評価結果(電解質)	イオン伝導率@30℃	2.0×10 ⁻⁷	7.1×10 ⁻⁷	1.1×10 ⁻⁷	2.1×10 ⁻⁶	9.5×10 ⁻⁷	1.3×10 ⁻⁴	6.9×10 ⁻⁵	溶解せず	1.4×10 ⁻¹⁰	

[0084] 表1及び表2において用いた化合物の詳細を以下に示す。

- ・ MA : アクリル酸メチル〔東亜合成社製〕
- ・ EA : アクリル酸エチル〔東亜合成社製〕

- ・BA：アクリル酸n-ブチル〔東亜合成社製〕
- ・C-1：アクリル酸2-メトキシエチル〔東亜合成社製 アクリックス（登録商標）C-1〕
- ・VAc：酢酸ビニル〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・HOA-MS（N）：2-アクリロイロキシエチルーコハク酸〔共栄社化学社製 HOA-MS（N）〕
- ・BMA：メタクリル酸n-ブチル〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・M-309：トリメチロールプロパントリアクリレート〔東亜合成社製 アロニックス（登録商標）M-309〕
- ・TPO：ジフェニル（2，4，6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド〔IGM Resins社製 Omirad TPO H〕
- ・LiFSI：リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・LiFTFSI：（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド=リチウム〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・EC：エチレンカーボネート〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・PC：プロピレンカーボネート〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・BaTiO₃：チタン酸バリウム〔富士フィルム和光純薬社製〕
- ・LZP：製造例1で製造したリン酸ジルコニウムリチウム

[0085] 〔実施例19〕

《負極極板の作製》

人造黒鉛（昭和電工社製 商品名「SCMG-CF」）、SiO（大阪チタニウムテクノロジーズ社製 5 μm）を活物質として用いた。また、バインダーとしては、スチレン/ブタジエン系ラテックス（SBR）及びカルボキシメチルセルロース（CMC）の混合物を用いた。水を希釈溶媒として、人造黒鉛：SiO：SBR：CMC=77.6：19.4：3.0：1.0（固形分）の質量比でプラネタリーミキサー（プライミクス社製 ハイビスミックス2P-03型）を用いて混合し、固形分50%の負極合剤スラリー

を調製した。上記負極合剤スラリーを銅箔（厚さ $16.5\mu\text{m}$ ）の片面に塗布し、乾燥することにより合剤層を形成した。その後、片面当たりの合剤層の厚みが $50\pm 5\mu\text{m}$ 、合剤密度が $1.60\pm 0.10\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延した後、 3cm 正方形に打ち抜いて負極極板を得た。

《正極極板の作製》

N-メチルピロリドン（NMP）溶媒中、正極活物質としてNMC532（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）と、炭素導電剤であるアセチレンブラックと、平均分子量が110万のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、100：2：4の質量比で負極と同様に混合機を用いて混合し、固形分50%の正極合剤スラリーを調整した。調製したスラリーをアルミニウム箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）の片面に塗布し、乾燥後、片面当たりの合剤層の厚みが $125\mu\text{m}$ 、充填密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ になるよう圧延した後、 3cm 正方形に打ち抜いて正極極板を得た。

《電池の作製》

電池の構成は、正極、負極それぞれにリード端子を取り付けたものを用い、セパレータ（ポリエチレン製：膜厚 $20\mu\text{m}$ 、空孔率48% 中国Shenzhen Senior Technology Material Co., Ltd. 製）を両極間に両極の合材層をセパレータ側に向けて挟み、電池外装体としてアルミニウムラミネートを用いたものに入れて、実施例12で調製した固体電解質用硬化型組成物を注液し、ヒートシールにより封止後、 25°C で24時間放置して、当該硬化型組成物の電極への浸透を促した。

その後、 60°C の恒温槽中に48時間放置して（a）成分を重合し、試験用電池（パウチ型電池）とした。

なお、本電池の設計容量は 49mAh である。電池の設計容量としては、 4.2V までの充電終止電圧を基準にして設計を行った。

＜充放電試験＞

作製したパウチ型電池を 45°C 恒温槽内にセットし、充放電試験（Bio

Logic社製充放電試験機VMP-3)を実施した。初回は49mAhに対し0.01Cのレートに相当する0.49mAでCC充電を行い、4.2V到達後にCV充電に切り替え、電流値が0.1mAまで低下したら、充電を停止し、48時間放置してSEIの形成を促した。その後0.01Cで終止電圧2.5Vまで放電を行った。2回目は不可逆容量を考慮して容量を40mAhとして、定電流充放電時の電流値0.4mA(0.01Cに相当)で充放電を行った。

充電は4.2VまでCC充電実施後、CV充電に切り替え、電流値が0.1mAまで下がったところで充電を止めた。30分間放置後、0.01Cで終止電圧2.5Vの条件で放電を行った。

[0086] 2. 評価結果

実施例1~18の結果から明らかなように、(A)成分のエステル基比率が32質量%以上、かつ、電解質1kgに対する(B)成分のモル濃度が2.8モル/kg以上である実施例1~13、16及び17の高分子固体電解質、並びに、実施例14及び15の高分子ゲル電解質は、30℃において高いイオン伝導性を示した。

これらの中でも、(a)成分のビニル単量体が同じ場合(実施例1、7、8、16、17)で比較すると、電解質1kgに対する(B)成分のモル濃度が高いほど(実施例17)、より良好なイオン伝導性を示した。

また、実施例19で作製した電池は作動した。

[0087] これに対し、(A)成分のエステル基比率が32質量%未満である場合、電解質1kgに対する(B)成分をモル濃度2.8モル/kg以上に溶解させることができず、電解質を得ることができなかった(比較例1)。また、電解質1kgに対する(B)成分のモル濃度が2.8モル/kg未満である場合(比較例2)、30℃におけるイオン伝導性は実施例1~14よりも低く、実用性に劣る結果であった。

[0088] 以上の結果から、本発明の高分子固体電解質及び高分子ゲル電解質は、室温においても高いイオン伝導性を示すことが明らかとなった。

請求の範囲

[請求項1] 下記の (A) 成分及び (B) 成分を含有し、かつ、電解質 1 kg に対する前記 (B) 成分のモル濃度が 2.8 モル/kg 以上である、固体又はゲル状電解質。

(A) 成分：エステル基を含むビニル単量体に由来する構造単位を有し、かつ、式 (1) で算出されるエステル基比率が 32 質量%以上である、ビニル系重合体

(B) 成分：アルカリ金属塩

[数1]

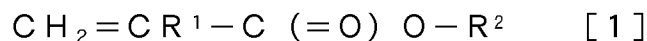
$$(A) \text{ 成分のエステル基比率 (質量\%)} = \sum_{i=1}^n (w_i * x_i) \quad (1)$$

$$x = \frac{\text{ビニル単量体のエステル基比率}}{\text{エステル基比率}} = \frac{\text{ビニル単量体に含まれるエステル基の式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} * 100$$

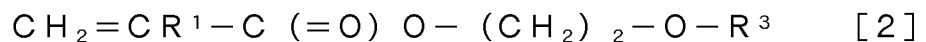
(ただし、 $i = 1, 2, \dots, n$ は、異なるビニル単量体を表す。 w は、(A) 成分における各ビニル単量体に由来する構造単位の質量比を表し、 $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ である。)

[請求項2] 前記 (A) 成分は、(メタ) アクリル系重合体である、請求項 1 に記載の固体又はゲル状電解質。

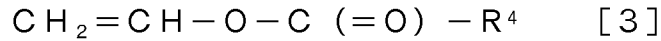
[請求項3] 前記 (A) 成分は、下記一般式 [1] で表される化合物、一般式 [2] で表される化合物、一般式 [3] で表される化合物、及び一般式 [4] で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構造単位を有する、請求項 1 に記載の固体又はゲル状電解質。



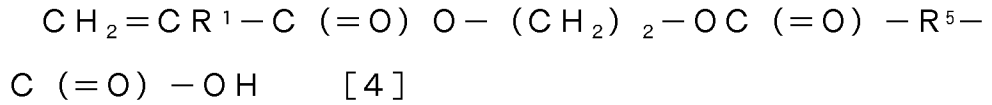
(式 [1] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 4 の飽和有機基を表す。 R^1 と R^2 の炭素数の合計は 1 ~ 4 である。)



(式 [2] 中、 R^1 及び R^3 は水素原子又はメチル基を表す。)



(式 [3] 中、 R^4 は炭素数 1～4 の飽和有機基を表す。)



(式 [4] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素数 1～6 の有機基を表す。 R^1 と R^5 の炭素数の合計は 1～6 である。)

[請求項4]

固体又はゲル状電解質の製造に用いられる硬化型組成物であって、下記の (a) 成分及び (B) 成分を含有し、かつ、硬化型組成物 1 kg に対する前記 (B) 成分のモル濃度が 2.8 モル/kg 以上である、固体又はゲル状電解質用硬化型組成物。

(a) 成分：エステル基を含むビニル単量体を含有し、かつ、式 (2) で算出されるエステル基比率が 32 質量%以上である、ビニル系単量体成分

(B) 成分：アルカリ金属塩

[数2]

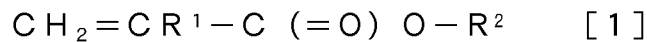
$$(a) \text{ 成分のエステル基比率 (質量\%)} = \sum_{i=1}^n (w_i * x_i) \quad (2)$$

$$x = \frac{\text{ビニル単量体のエステル基比率}}{\text{ビニル単量体の式量}} = \frac{\text{ビニル単量体に含まれるエステル基の式量}}{\text{ビニル単量体の式量}} * 100$$

(ただし、 $i = 1, 2, \dots, n$ は、異なるビニル単量体を表す。 w は、(a) 成分における各ビニル単量体の質量比を表し、 $w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1$ である。)

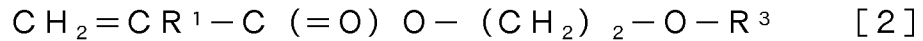
[請求項5]

前記 (a) 成分は、下記一般式 [1] で表される化合物、一般式 [2] で表される化合物、一般式 [3] で表される化合物、及び一般式 [4] で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 4 に記載の硬化型組成物。

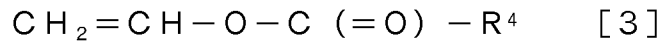


(式 [1] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1～4 の飽和有機基を表す。 R^1 と R^2 の炭素数の合計は 1～4 である)

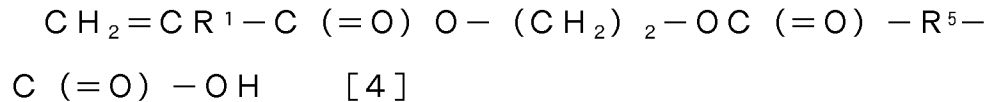
。)



(式 [2] 中、 R^1 及び R^3 は水素原子又はメチル基を表す。)



(式 [3] 中、 R^4 は炭素数 1～4 の飽和有機基を表す。)



(式 [4] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素数 1～6 の有機基を表す。 R^1 と R^5 の炭素数の合計は 1～6 である。)

- [請求項6] 前記組成物は、活性エネルギー線硬化型組成物である、請求項4又は5に記載の硬化型組成物。
- [請求項7] 請求項4～6のいずれか一項に記載の組成物の硬化物である、固体又はゲル状電解質。
- [請求項8] 請求項1～3及び7のいずれか一項に記載の固体又はゲル状電解質を備える、蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/045252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 20/18</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0565</i> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; C08F20/18; H01M10/0565; H01M10/052; C08L23/00		
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) H01B1/06; C08F20/18; C08L23/00; H01M10/052; H01M10/0565		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	WO 2019/004011 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) paragraphs [0001]-[0122], fig. 1-2	1-8
Y		1-8
Y	JP 2000-149992 A (SONY CORP) 30 May 2000 (2000-05-30) paragraphs [0003]-[0005]	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 February 2023		Date of mailing of the international search report 21 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/045252

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/004011 A1	03 January 2019	US 2021/0135283 A1 paragraphs [0001]-[0189], fig. 1-2 EP 3648226 A1 CN 110770959 A KR 10-2020-0020814 A CA 3067984 A1	
JP 2000-149992 A	30 May 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/06(2006.01)i; C08F 20/18(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i FI: H01B1/06 A; C08F20/18; H01M10/0565; H01M10/052; C08L23/00		
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（IPC）） H01B1/06; C08F20/18; C08L23/00; H01M10/052; H01M10/0565 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
X	WO 2019/004011 A1 (株式会社日本触媒) 03.01.2019 (2019 - 01 - 03) 段落[0001]-[0122], 図1-2	1-8
Y		1-8
Y	JP 2000-149992 A (ソニー株式会社) 30.05.2000 (2000 - 05 - 30) 段落[0003]-[0005]	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	07.02.2023	国際調査報告の発送日 21.02.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 大輔 5G 5582 電話番号 03-3581-1101 内線 3526	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/045252

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/004011	A1	03.01.2019	US	2021/0135283	A1	
					段落[0001]-[0189], 図1-2		
				EP	3648226	A1	
				CN	110770959	A	
				KR	10-2020-0020814	A	
				CA	3067984	A1	
<hr/>							
JP	2000-149992	A	30.05.2000	(ファミリーなし)			
<hr/>							