



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I758486 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：107118886

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/056 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)**H01B1/20 (2006.01)**C08L27/16 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**C08K3/20 (2006.01)*

(30)優先權：2017/06/01 日本

2017-109486

2017/06/01 世界智慧財產權組織

PCT/JP2017/020487

(71)申請人：日商昭和電工材料股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：西村勝憲 NISHIMURA, KATSUNORI (JP)；小川信之 OGAWA, NOBUYUKI (JP)；小川秀之 OGAWA, HIDEYUKI (JP)；五行由磨 GOGYO, YUMA (JP)；三國紘揮 MIKUNI, HIROKI (JP)；西村拓也 NISHIMURA, TAKUYA (JP)；高岡謙次 TAKAOKA, KENJI (JP)；室町美雪 MUROMACHI, MIYUKI (JP)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

CN 102754267A

US 2015/0079485A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 77 頁

(54)名稱

電解質組成物、二次電池、及電解質片的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種電解質組成物，其含有：1 種或 2 種以上的聚合物；氧化物粒子；電解質鹽，其選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少 1 種；及，溶劑；其中，在構成 1 種或 2 種以上的聚合物的結構單元之中，包含第 1 結構單元與第 2 結構單元，該第 1 結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第 2 結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；以前述電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，1 種或 2 種以上的聚合物的含量超過 90 質量%；1 種或 2 種以上的聚合物中，第 1 結構單元的含量相對於第 2 結構單元的含量之質量比為 50/50 以上。

無



I758486

【發明摘要】

【中文發明名稱】電解質組成物、二次電池、及電解質片的製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】本發明提供一種電解質組成物，其含有：1種或2種以上的聚合物；氧化物粒子；電解質鹽，其選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少1種；及，溶劑；其中，在構成1種或2種以上的聚合物的結構單元之中，包含第1結構單元與第2結構單元，該第1結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第2結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；以前述電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，1種或2種以上的聚合物的含量超過90質量%；1種或2種以上的聚合物中，第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比為50/50以上。

【英文】無

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】電解質組成物、二次電池、及電解質片的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種電解質組成物、二次電池、及電解質片的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年，因為可攜式電子機器、電動汽車等的普及，所以需要高性能的二次電池。在其中，鋰二次電池由於具有高能量密度，故作為電動汽車用電池、電力儲藏用電池等的電源備受注目。具體而言，作為電動汽車用電池的鋰二次電池，已被採用於未裝載引擎的零排放電動汽車、裝載了引擎及二次電池雙方的油電混合電動汽車、由電力系統直接充電的插電式油電混合電動汽車等電動汽車。又，作為電力儲藏用電池的鋰二次電池，已被用於定置式電力儲藏系統等，該定置式電力儲藏系統是當電力系統被切斷的緊急時刻，供應預先已儲藏好的電力。

【0003】 為了要使用在如此廣泛的用途中，正尋求更高能量密度的鋰二次電池，其開發正在進行中。尤其是對於電動汽車用的鋰二次電池，由於除了高輸出入功率

特性及高能量密度以外，還被要求高安全性，故尋求用以確保安全性的更高端的技術。

【0004】以往，作為提升鋰二次電池的安全性之方法，已知有：藉由添加難燃劑使電解液難燃化之方法、將電解液變更為聚合物電解質或凝膠電解質之方法等。尤其，由於凝膠電解質具有與習知的鋰二次電池所使用的電解液同等的離子導電率，故藉由將電解液變更為凝膠電解質之方法，能夠在不會使電池性能惡化下，經由減少游離的電解液量而抑制電解液的燃燒。

【0005】專利文獻1揭示了一種凝膠狀電解質層，其含有：含有鋰鹽之塑化劑、用以使塑化劑分散之基質高分子、及纖維狀不溶物。在凝膠狀電解質中含有0.1重量%以上且50重量%以下的纖維狀不溶物，藉由將纖維長與纖維徑的比設在10以上且3000以下、纖維長設在10 μm 以上且1cm以下、纖維徑設在0.05 μm 以上且50 μm 以下，來提升電池的循環特性及高溫保存特性。

【0006】專利文獻2揭示了一種凝膠電解質及凝膠電解質電池。凝膠電解質層，是將基質高分子藉由電解液使其膨潤而形成，含有較多低沸點的低黏度溶劑。藉由使用含有較多低沸點的低黏度溶劑之凝膠電解質，可提供一種凝膠電解質電池，其溫度特性、電流特性、容量及在低溫的充放電特性優異。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【 0 0 0 7 】

專利文獻 1：日本特開 2000-164254 號公報

專利文獻 2：日本特開 2007-141467 號公報

【發明內容】**【 0 0 0 8 】 [發明所欲解決的問題]**

然而，對於上述這樣的習知凝膠電解質，仍還有改善的餘地。例如在專利文獻 1 所記載的發明中，要合適地形成電解質片（尤其是要把電解質層作成薄層）及提高導電率是有困難的。又，在專利文獻 2 所記載的發明中，電解質的導電率也不夠充分。

【 0 0 0 9 】 於是，本發明的目的是在於提供一種導電率高的電解質組成物，其能夠獲得一種平滑性優異的電解質片。

[解決問題之技術手段]

【 0 0 1 0 】 本發明的第 1 態樣為一種電解質組成物，其含有：1 種或 2 種以上的聚合物；氧化物粒子；電解質鹽，其選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少 1 種；及，溶劑；其中，在構成 1 種或 2 種以上的聚合物的結構單元之中，包含第 1 結構單元與第 2 結構單元，該第 1 結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第 2 結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；以電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，

1種或2種以上的聚合物的含量超過90質量%；1種或2種以上的聚合物中，第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比為50/50以上。

【0011】 此電解質組成物，可獲得導電率優異、平滑性優異的電解質片。又，此電解質組成物適合調配形成為片狀時的漿料，在將此電解質組成物形成為片狀時，獲得的電解質片其抗張強度優異。若藉由此電解質組成物，能夠製作一種鋰二次電池，其放電率特性優異，而且初始的放電容量（初始容量）盡可能接近設計容量，亦即所謂的初始特性高。

【0012】 聚合物可以是包含第1結構單元與第2結構單元雙方之共聚物。

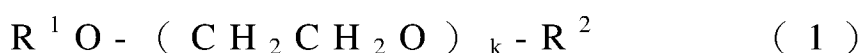
【0013】 聚合物也可以是包含第1結構單元之第1聚合物、與包含第2結構單元之第2聚合物的至少2種聚合物。

【0014】 以電解質組成物總量作為基準計，聚合物的含量較佳為3～50質量%。

【0015】 氧化物粒子較佳為選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及 BaTiO_3 所組成之群組中的至少1種的粒子。

【0016】 以電解質組成物總量作為基準計，氧化物粒子的含量較佳為5～40質量%。

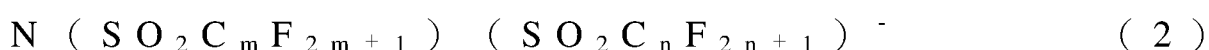
【0017】 溶劑可以是由下述式（1）表示之甘醇二甲醚類（glyme，乙二醇二甲醚類）；



式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數4以下的烷基或碳數4以下的氟烷基， k 表示1～6的整數。

【0018】 溶劑也可以是離子液體。

【0019】 離子液體可以含有選自由鏈狀四級鎘陽離子、哌啶鎘陽離子、吡咯啶鎘陽離子、吡啶鎘陽離子及咪唑鎘陽離子所組成之群組中的至少1種來作為陽離子成分；離子液體可以含有由下述式（2）表示之陰離子成分的至少1種來作為陰離子成分；



m 及 n 各自獨立地表示0～5的整數。

【0020】 以電解質組成物總量作為基準計，電解質鹽與溶劑的合計含量較佳為25～70質量%。

【0021】 電解質組成物也可以形成為片狀。

【0022】 本發明的第2態樣為一種二次電池，其具備：正極；負極；及，設於正極及負極之間的電解質層，其由電解質組成物所構成。

【0023】 本發明的第3態樣為一種電解質片的製造方法，其具備下述步驟：

將漿料配置於基材上之步驟，該漿料含有：1種或2種以上的聚合物；氧化物粒子；電解質鹽，其是選自由

鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少1種；
溶劑；及，分散介質；及

使分散介質揮發並在基材上形成電解質層之步驟；

其中，在構成1種或2種以上的聚合物的結構單元之中，包含第1結構單元與第2結構單元，該第1結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第2結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；

以漿料的固體成分所包含的聚合物總量作為基準計，1種或2種的聚合物的含量超過90質量%；

1種或2種的聚合物中，第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比為50/50以上。

[發明之功效]

【0024】 根據本發明，能夠提供一種電解質組成物，其導電率高，且能夠獲得平滑性優異的電解質片。

【圖式簡單說明】

【0025】

第1圖是顯示第1實施形態之二次電池的斜視圖。

第2圖是顯示在第1圖所示之二次電池中的電極群的一實施形態的分解斜視圖。

第3圖是顯示在第1圖所示之二次電池中的電極群的一實施形態的概略剖面圖。

第4圖（a）是顯示一實施形態之電解質片的概略剖面圖，第4圖（b）是顯示其他實施形態之電解質片的概略剖面圖。

第5圖是顯示第2實施形態之二次電池中的電極群的一實施形態的概略剖面圖。

【實施方式】

【0026】 以下，一邊適當參照圖式，一邊針對本發明的實施形態來說明。但是，本發明並不限定在以下的實施形態。在以下的實施形態中，其構成要素（亦包含步驟等），除了有特別明示的情況外，否則並非必須。各圖中的構成要素的尺寸為概念性的尺寸，構成要素間的尺寸的相對關係並不限定於各圖所示者。

【0027】 本說明書中的數值及其範圍，並非是用來限制本發明。本說明書中使用「～」來表示的數值範圍，是表示包含了將「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值的範圍。在本說明書中階段性地被記載的數值範圍中，在一個數值範圍所記載的上限值或下限值，亦可置換成其他階段性的記載的上限值或下限值。又，在本說明書中所記載的數值範圍中，其數值範圍的上限值或下限值，亦可置換成實施例所顯示的值。

【0028】 〔第1實施形態〕

第1圖顯示第1實施形態之二次電池的斜視圖。如第1圖所示，二次電池1具備電極群2與電池外殼體3，該電

極群2是由正極、負極及電解質層所構成；電池外殼體3為袋狀並容置電極群2。在正極及負極，各自設有正極集電端子4及負極集電端子5。正極集電端子4及負極集電端子5，各自是以正極及負極能夠與二次電池1的外部電性連接的方式，從電池外殼體3的內部突出至外部。

【0029】電池外殼體3，可以使用例如積層薄膜來形成。積層薄膜，例如可以是以下述的順序積層而成的積層薄膜：聚對苯二甲酸乙二酯（PET）薄膜等樹脂薄膜；鋁、銅、不鏽鋼等的金屬箔；聚丙烯等的密封劑層。

【0030】第2圖是顯示在第1圖所示之二次電池1中的電極群2的一實施形態的分解斜視圖。第3圖是顯示在第1圖所示之二次電池1中的電極群2的一實施形態的概略剖面圖。如第2圖及第3圖所示，本實施形態之電極群2A依序具備：正極6、電解質層7、及負極8。正極6具備正極集電體9與正極混合劑層10，該正極混合劑層10設於正極集電體9上。在正極集電體9上，設有正極集電端子4。負極8具備負極集電體11與負極混合劑層12，該負極混合劑層12設於負極集電體11上。在負極集電體11上，設有負極集電端子5。

【0031】正極集電體9可以使用鋁、不鏽鋼、鈦等來形成。正極集電體9具體而言，例如可以是具有孔徑0.1～10mm的孔之鋁製穿孔箔、展成金屬（expanded metal）、發泡金屬板等。正極集電體9除了上述材料以

外，只要是在電池的使用中不產生溶解、氧化等變化，則可以使用任意的材料來形成，而且其形狀、製造方法等亦沒有限制。

【0032】正極集電體9的厚度可以是 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ，就縮小正極整體的體積之觀點而言，較佳為 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ，就形成電池時以小的曲率來捲繞正極之觀點而言，進而較佳為 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

【0033】在一實施形態中，正極混合劑層10含有：正極活性物質、導電劑、與黏結劑。

【0034】正極活性物質可以是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$ （不過， M^1 ＝選自由Co、Ni、Fe、Cr、Zn及Ta所組成之群組中的1種， $a = 0.01 \sim 0.2$ ）、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^2\text{O}_8$ （不過， M^2 ＝選自由Fe、Co、Ni、Cu及Zn所組成之群組中的1種）、 $\text{Li}_{1-b}\text{M}^3_b\text{Mn}_2\text{O}_4$ （不過， M^3 ＝選自由Mg、B、Al、Fe、Co、Ni、Cr、Zn及Ca所組成之群組中的1種， $b = 0.01 \sim 0.1$ ）、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-c}\text{M}^4_c\text{O}_2$ （不過， M^4 ＝選自由Ni、Fe及Mn所組成之群組中的1種， $c = 0.01 \sim 0.2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{M}^5_d\text{O}_2$ （不過， M^5 ＝選自由Mn、Fe、Co、Al、Ga、Ca及Mg所組成之群組中的1種， $d = 0.01 \sim 0.2$ ）、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等。

【0035】 正極活性物質可以是未經造粒的初級粒子，也可以是經造粒的次級粒子。

【0036】 正極活性物質的粒徑是調整到成為正極混合劑層10的厚度以下。當正極活性物質中有著具有正極混合劑層10的厚度以上的粒徑之粗粒子時，藉由篩分級、風流分級等預先除去粗粒子，來篩選具有正極混合劑層10的厚度以下的粒徑之正極活性物質。

【0037】 正極活性物質的平均粒徑，就抑制伴隨粒徑減少而來的正極活性物質的填充性惡化並且提高電解質鹽的保持能力之觀點而言，較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $2\mu\text{m}$ 以上；再者，較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下、 $25\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、或 $8\mu\text{m}$ 以下。正極活性物質的平均粒徑是當相對於正極活性物質整體的體積的比例（體積分率）為50%時的粒徑（ D_{50} ）。正極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ）是使用雷射散射式粒徑測定裝置（例如Microtrac），並藉由雷射散射法來測定懸浮液而獲得，該懸浮液是使正極活性物質懸浮在水中而成。

【0038】 以正極混合劑層總量作為基準計，正極活性物質的含量可以是70質量%以上、80質量%以上、或85質量%以上。以正極混合劑層總量作為基準計，正極活性物質的含量可以是99質量%以下、95質量%以下、92質量%以下、或90質量%以下。

【0039】導電劑可以是碳黑、乙炔黑、石墨、碳纖維、奈米碳管等碳材料。這些導電劑，是單獨使用1種或混合2種以上來使用。

【0040】以正極混合劑層總量作為基準計，導電劑的含量可以是0.1質量%以上、1質量%以上、或3質量%以上。從抑制正極6的體積的增加及其伴隨的二次電池1的能量密度的降低之觀點而言，以正極混合劑層總量作為基準計，導電劑的含量較佳為15質量%以下，進而較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下。

【0041】黏結劑只要是在正極6的表面不會分解者就沒有限制，例如是聚合物。黏結劑可以是羧甲基纖維素、乙酸纖維素、乙基纖維素等纖維素類；含有選自由四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組中的至少1種作為單體單元之聚合物；苯乙烯-丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、異戊二烯橡膠、丙烯酸系橡膠、氟橡膠等橡膠等。黏結劑也可以是聚偏二氟乙烯、聚丙烯酸、聚醯亞胺、聚醯胺等。黏結劑較佳為含有四氟乙烯與偏二氟乙烯作為結構單元之共聚物、含有偏二氟乙烯與六氟丙烯作為結構單元之共聚物。

【0042】以正極混合劑層總量作為基準計，黏結劑的含量可以是0.5質量%以上、1質量%以上、或3質量%以上。以正極混合劑層總量作為基準計，黏結劑的含量可

以是20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下、或7質量%以下。

【0043】正極混合劑層10，亦可進一步含有後述的離子液體。在那種情況下，以正極混合劑層總量作為基準計，離子液體的含量較佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上；再者，較佳為30質量%以下，進而較佳為25質量%以下，更佳為20質量%以下。

【0044】從更加提升導電率之觀點而言，正極混合劑層10的厚度是正極活性物質的平均粒徑以上的厚度，具體而言，較佳為5 μm 以上，進而較佳為10 μm 以上，更佳為15 μm 以上，特佳為20 μm 以上。正極混合劑層10的厚度，較佳為100 μm 以下，進而較佳為80 μm 以下，更佳為70 μm 以下，特佳為50 μm 以下。藉由將正極混合劑層10的厚度設為100 μm 以下，能夠抑制充放電的偏差，該偏差是起因於正極混合劑層10的表面附近及正極集電體9的表面附近的正極活性物質的充電水準的不均而致。

【0045】就使導電劑與正極活性物質互相密合來降低正極混合劑層10的電阻之觀點而言，正極混合劑層10的混合劑密度較佳為2 g/cm^3 以上。

【0046】負極集電體11可由鋁、銅、不鏽鋼、鈦、鎳、此等的合金等形成。負極集電體11具體而言可以是壓延銅箔，例如具有孔徑0.1~10mm的孔之銅製穿孔

箔；展成金屬、發泡金屬板等。負極集電體 11 也可以由上述以外的任意材料形成，再者，其形狀、製造方法等亦沒有限制。

【0047】 負極集電體 11 的厚度可以是 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ，就縮小負極整體的體積之觀點而言，較佳為 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ，就形成電池時以較小的曲率捲繞負極之觀點而言，進而較佳為 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

【0048】 負極混合劑層 12 在一實施形態中，含有負極活性物質與黏結劑。

【0049】 負極活性物質能夠使用常用於能源元件領域者。作為負極活性物質，具體而言，例如可舉出：金屬鋰、鋰合金或其他的金屬化合物、碳材料、金屬錯合物及有機高分子化合物。負極活性物質可以單獨使用上述之中的 1 種，也可以組合 2 種以上來使用。負極活性物質較佳為碳材料。作為碳材料可舉出：天然石墨（鱗片狀石墨等）、人造石墨等石墨；非晶質碳、碳纖維；及，乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、爐法碳黑、燈黑、熱裂碳黑等碳黑等。負極活性物質就獲得更大的理論容量（例如 $500 \sim 1500 \text{ Ah/kg}$ ）之觀點而言，也可以是矽、錫或包含此等元素之化合物（氧化物、氮化物、與其他金屬的合金）。若使用容量較大的材料，能夠薄化負極混合劑層 12 的厚度，而能夠增加二次電池 1 之中可容置的電極面積。其結果，使二次電池 1 的電阻降低而能成為高

輸出，並且同時比起使用石墨負極時還能夠更提高二次電池1的容量。

【0050】負極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ），就獲得經抑制伴隨粒徑減少而來的不可逆容量的增加並且提高電解質鹽的保持能力之平衡性佳的負極8之觀點而言，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上；再者，較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $40\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。負極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ），是藉由與正極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ）相同的方法來測定。

【0051】黏結劑及其含量，可以與上述的正極混合劑層10中的黏結劑及其含量相同。

【0052】負極混合劑層12就更加降低負極8的電阻之觀點而言，也可以進一步含有導電劑。負極混合劑層12也可以進一步含有離子液體。導電劑及離子液體的種類及含量，可與上述的正極混合劑層10中的導電劑及離子液體的種類及含量相同。

【0053】就更加提升導電率之觀點而言，負極混合劑層12的厚度是負極活性物質的平均粒徑以上，具體而言較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $15\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以上。負極混合劑層12的厚度較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $70\mu\text{m}$ 以下、 $50\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、或 $30\mu\text{m}$ 以下。藉由將負極混合劑層12的厚度設在 $100\mu\text{m}$ 以下，能夠抑制充放電的偏差，該偏差是起因於

負極混合劑層 12 的表面附近及負極集電體 11 的表面附近的正極活性物質的充電水準的不均而致。

【0054】負極混合劑層 12 的混合劑密度，就使導電劑與負極活性物質互相密合來降低負極混合劑層 12 的電阻之觀點而言，較佳為 1 g/cm^3 以上。

【0055】電解質層 7 是由電解質組成物所構成。電解質組成物含有：1 種或 2 種以上的聚合物；氧化物粒子；電解質鹽，其選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少 1 種；及，溶劑。在本說明書中，會將電解質鹽及溶劑合稱為「電解質」，將電解質除外的電解質組成物之成分合稱為「電解質支持材料」。

【0056】在構成 1 種或 2 種以上的聚合物的結構單元（單體單元）之中，包含第 1 結構單元（單體單元）與第 2 結構單元（單體單元），該第 1 結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第 2 結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組。

【0057】第 1 結構單元及第 2 結構單元也可以包含在 1 種聚合物中來構成共聚物。亦即，電解質組成物在一實施形態中，至少含有 1 種共聚物，該共聚物包含第 1 結構單元與第 2 結構單元雙方。共聚物可以是偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物、偏二氟乙烯與馬來酸的共聚物、偏二氟乙烯與甲基丙烯酸甲酯的共聚物等。共聚物也可以僅由第 1 結構單元及第 2 結構單元所構成，也可以進一步

含有第1結構單元及第2結構單元以外的結構單元。當電解質組成物含有共聚物時，也可以僅含有包含第1結構單元及第2結構單元之共聚物，也可以進一步含有其他的聚合物。

【0058】 第1結構單元及第2結構單元也可以分別被包含在別的聚合物中，構成具有第1結構單元之第1聚合物、與具有第2結構單元之第2聚合物的至少2種聚合物。亦即，電解質組成物在一實施形態中，含有包含第1結構單元之第1聚合物、與包含第2結構單元之第2聚合物的至少2種以上的聚合物。當電解質組成物含有第1聚合物及第2聚合物時，可以僅含有第1聚合物及第2聚合物，也可以進一步含有其他聚合物。

【0059】 第1聚合物可以是僅由第1結構單元所構成的聚合物，也可以是第1結構單元以外再進一步具有其他結構單元的聚合物。其他的結構單元可以是氧化乙烯（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、羧酸酯（ $-\text{CH}_2\text{COO}-$ ）等含氧烴結構。第1聚合物可以是在聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯、或此等的分子結構的内部導入前述含氧烴結構而成的聚合物。

【0060】 第2聚合物可以是僅由第2結構單元所構成的聚合物，也可以是第2結構單元以外再進一步具有其他結構單元的聚合物。其他的結構單元可以是氧化乙烯（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、羧酸酯（ $-\text{CH}_2\text{COO}-$ ）等含氧烴結構。

【0061】 作為第1聚合物與第2聚合物的組合，可舉出：聚偏二氟乙烯與聚丙烯酸、聚四氟乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯等。

【0062】 就抑制電解質組成物的凝膠化並抑制當電解質組成物形成為片狀時發生凹凸之觀點而言，1種或2種以上的聚合物，較佳是不含丙烯腈及氯乙烯的其中一方或雙方作為結構單元（單體單元）。亦即，電解質組成物可以不含一種聚合物，該聚合物包含丙烯腈及氯乙烯的其中一方或雙方作為結構單元（單體單元）。當電解質組成物含有包含第1結構單元及第2結構單元之共聚物時，共聚物可以不含丙烯腈及氯乙烯的其中一方或雙方作為結構單元（單體單元）。當電解質組成物含有2種以上的聚合物時，第1聚合物及第2聚合物可以不含丙烯腈及氯乙烯的其中一方或雙方作為結構單元（單體單元），又，第1聚合物及第2聚合物以外的其他聚合物可以不含丙烯腈及氯乙烯的其中一方或雙方作為結構單元（單體單元）。

【0063】 就更加提升將電解質組成物作成片狀時的強度之觀點而言，以第1結構單元及第2結構單元的合計含量作為基準計，第1結構單元的含量較佳為50質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、或95質量%以上。就更加提升電解質組成物含有溶劑時與溶劑的親和性之觀點而言，以第1結構單元及第2結構單元的合計含量作為基準計，第1結構單元的含量較佳為

99 質量 % 以下、98 質量 % 以下、97 質量 % 以下、或 96 質量 % 以下。

【0064】 就更加提升將電解質組成物作成片狀時的強度之觀點而言，以構成聚合物的結構單元總量作為基準計，第1結構單元的含量較佳為5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、50質量%以上、70質量%以上、或90質量%以上。就更加提升電解質組成物含有溶劑時與溶劑的親和性之觀點而言，以構成聚合物的結構單元總量作為基準計，第1結構單元的含量較佳為98質量%以下、95質量%以下、或90質量%以下。

【0065】 就更加提升電解質組成物含有溶劑時與溶劑的親和性之觀點而言，以第1結構單元及第2結構單元的合計含量作為基準計，第2結構單元的含量較佳為1質量%以上、3質量%以上、或4質量%以上。就更加提升將電解質組成物作成片狀時的強度之觀點而言，以第1結構單元及第2結構單元的合計含量作為基準計，第2結構單元的含量較佳為50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、或5質量%以下。

【0066】 就更加提升電解質組成物含有溶劑時與溶劑的親和性之觀點而言，以構成聚合物的結構單元總量作為基準計，第2結構單元的含量較佳為1質量%以上、3質量%以上、或5質量%以上。就更加提升將電解質組成物作成片狀時的強度之觀點而言，以構成聚合物的結構

單元總量作為基準計，第2結構單元的含量較佳為50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、或10質量%以下。

【0067】 在1種或2種的聚合物中，第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比（第1結構單元的含量（質量）/第2結構單元的含量（質量））為50/50以上。第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比，較佳為60/40以上、70/30以上、80/20以上、85/15以上、90/10以上、93/7以上、或95/5以上。第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比可以是99/1以下、97/3以下、或95/5以下。

【0068】 就提升電解質組成物的導電率之觀點而言，以電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，1種或2種以上的聚合物的含量超過90質量%。以電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，1種或2種以上的聚合物的含量較佳為92質量%以上，進而較佳為94質量%以上，更佳為96質量%以上。電解質組成物所包含的聚合物也可以僅由1種或2種以上的聚合物所構成。

【0069】 就更加提升將電解質組成物作成片狀時的強度之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，聚合物的含量較佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，特佳為20質量%以上，最佳為25質量%以上。就更加提升導電率之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，聚合物的含量較佳為60質

量 % 以下，進而較佳為 50 質量 %，更佳為 40 質量 % 以下，特佳為 30 質量 % 以下，最佳為 28 質量 % 以下。

【0070】 就將電解質組成物作成片狀時要兼顧強度與導電率之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，聚合物的含量較佳為 3 ~ 60 質量 %、3 ~ 50 質量 %、3 ~ 40 質量 %、3 ~ 30 質量 %、3 ~ 28 質量 %、5 ~ 60 質量 %、5 ~ 50 質量 %、5 ~ 40 質量 %、5 ~ 30 質量 %、5 ~ 28 質量 %、10 ~ 60 質量 %、10 ~ 50 質量 %、10 ~ 40 質量 %、10 ~ 30 質量 %、10 ~ 28 質量 %、20 ~ 60 質量 %、20 ~ 50 質量 %、20 ~ 40 質量 %、20 ~ 30 質量 %、20 ~ 28 質量 %、25 ~ 60 質量 %、25 ~ 50 質量 %、25 ~ 40 質量 %、25 ~ 30 質量 %、或 25 ~ 28 質量 %。

【0071】 本實施形態之聚合物，由於與電解質組成物所包含的溶劑的親和性優異，故會保持溶劑中的電解質。藉此，可以抑制當對電解質組成物施加負載時溶劑的漏液。

【0072】 氧化物粒子為例如無機氧化物的粒子。無機氧化物，例如可以是包含 Li、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Zr、La、Na、K、Ba、Sr、V、Nb、B、Ge 等作為構成元素之無機氧化物。氧化物粒子較佳為選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及 BaTiO_3 所組成之群組中的至少 1 種的粒子。由於氧化物粒子具有極性，故會促進電解質層 7 中的電解質的解離，能夠提高電池特性。

【0073】 氧化物粒子也可以是稀土類金屬的氧化物。氧化物粒子具體而言，可以是氧化釷、氧化鈮、氧化鏷、氧化鉈、氧化釷、氧化鐳、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷、氧化釷等。

【0074】氧化物粒子的比表面積可以是 $2 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或 $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若比表面積為 $2 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ，使用了含有這樣的氧化物粒子的電解質組成物之二次電池，有放電特性優異的傾向。就同樣的觀點而言，氧化物粒子的比表面積也可以是 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、或 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，也可以是 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、或 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。氧化物粒子的比表面積是意謂著包含初級粒子及次級粒子的氧化物粒子整體的比表面積，是藉由 BET 法來測定。

【0075】就更加提升導電率之觀點而言，氧化物粒子的平均初級粒徑（初級粒子的平均粒徑）較佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ （ $5\ \text{nm}$ ）以上，進而較佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ （ $10\ \text{nm}$ ）以上，更佳為 $0.015\ \mu\text{m}$ （ $15\ \text{nm}$ ）以上。從薄化電解質層7之觀點而言，氧化物粒子的平均初級粒徑較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下。氧化物粒子的平均初級粒徑，能夠在使粒子充分地粉碎或分散了的狀態，藉由與正極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ）相同的方法來測定。在難以使粒子

粉碎或分散的情況，也可以使用掃描式電子顯微鏡觀察氧化物粒子，並藉由影像分析來測定平均初級粒徑。

【0076】就提高將電解質組成物形成為片狀時的抗張強度之觀點而言，氧化物粒子的平均初級粒徑較佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ （ $50\ \text{nm}$ ）以上，進而較佳為 $0.07\ \mu\text{m}$ （ $70\ \text{nm}$ ）以上，更佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，特佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上；再者，較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $4\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以下。

【0077】就擴大電解質的陽離子成分所擴散的截面積來更加提升導電率之觀點而言，氧化物粒子的平均粒徑（ D_{50} ）較佳為 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上，特佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上。氧化物粒子的平均粒徑較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $6\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3\ \mu\text{m}$ 以下，特佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以下。當氧化物粒子的平均粒徑為 $6\ \mu\text{m}$ 以下時，能夠合適地薄化電解質層7。亦即，此時氧化物粒子變得不易凝集，其結果是能夠抑制氧化物粒子從電解質層7突出而使得正極6及負極8的表面受到損傷。再加上，由於變得較易於確保電解質層7的厚度，能夠抑制電解質層7的機械性強度的降低。氧化物粒子的平均粒徑，就抑制鋰離子的擴散來更加提升導電率之觀點、將電解質組成物薄層化之觀點及抑制氧化物粒子從電解質組成物表面突出之觀點而言，較佳為 $0.001 \sim 10\ \mu\text{m}$ ；就將電解質層更合適地薄層化之觀點

而言，進而較佳為 $0.001 \sim 6 \mu\text{m}$ ；就防止漏液之觀點而言，更佳為 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 或 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 。氧化物粒子的平均粒徑（ D_{50} ）是藉由與正極活性物質的平均粒徑（ D_{50} ）相同的方法來測定。

【0078】 氧化物粒子的形狀可以是例如塊狀或略球狀。氧化物粒子的長寬比，就易於進行電解質層7的薄層化之觀點而言，較佳為10以下，進而較佳為5以下，更佳為2以下。長寬比，是定義成從氧化物粒子的掃描式電子顯微鏡相片所算出的粒子的長軸方向的長度（粒子的最大長度）、與粒子的短軸方向的長度（粒子的最小長度）之比。粒子的長度，是使用市售的影像處理軟體（例如，旭化成Engineering股份有限公司製造的影像分析軟體亦即A像君（註冊商標）），將前述相片進行統計性地計算來求得。

【0079】 氧化物粒子也可以利用含矽化合物進行表面處理。亦即，氧化物粒子也可以是氧化物粒子的表面與含矽化合物的矽原子經由氧原子鍵結在一起。含矽化合物較佳為選自由烷氧矽烷、含環氧基矽烷、含胺基矽烷、矽氮烷及矽氧烷所組成之群組中的至少1種。

【0080】 烷氧矽烷可以是甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷等。

【0081】 含環氧基矽烷可以是2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等。

【0082】 含胺基矽烷可以是N-2-（胺乙基）-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺乙基）-3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺丙基三甲氧基矽烷等。

【0083】 矽氮烷可以是六甲基二矽氮烷等。矽氧烷可以是二甲基矽氧油等。在這些化合物的單末端或雙末端可以具有反應性官能基（例如，羧基等）。

【0084】 經表面處理過的氧化物粒子，可以使用藉由公知的方法所製造者，也可以使用市售品。

【0085】 就促進電解質鹽解離之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，氧化物粒子的含量較佳為5質量%以上、10質量%以上、15質量%以上、20質量%以上。就更加提升導電率之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，氧化物粒子的含量較佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下。就促進電解質鹽解離之觀點及更加提升導電率之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，氧化物粒子的含量較佳為5～50質量%、5～40質量%、10～50質量%、10～40質量%、

15 ~ 50 質量 % 、 15 ~ 40 質量 % 、 20 ~ 50 質量 % 、 或 20 ~ 40 質量 % 。

【0086】 聚合物的含量相對於氧化物粒子的含量的質量比（聚合物的含量 / 氧化物粒子的含量），例如可以是 2/3 以上、1/1 以上、或 3/2 以上，可以是 4/1 以下、3/1 以下、或 2/1 以下。

【0087】 電解質鹽是選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少 1 種。電解質鹽是為了在正極 6 與負極 8 之間供給及接收陽離子所使用的化合物。上述的電解質鹽，由於在低溫下解離度低且在溶劑中易於擴散，再加上不會因高溫而熱分解，故在二次電池能夠使用的環境溫度廣泛這點較佳。電解質鹽可以是能用在氟離子電池中的電解質鹽。

【0088】 電解質鹽的陰離子可以是鹵化物離子（ I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等）、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B(O_2C_2H_4)_2^-$ 、 $C(SO_2F)_3^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ 等。陰離子較佳為 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ 、或 ClO_4^- 。

【0089】 另外，在以下會有使用下述的簡稱的情況。

[FSI] $^-$ ： $N(SO_2F)_2^-$ ，雙（氟磺醯）亞胺陰離子

$[\text{TFSI}]^- : \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ，雙(三氟甲磺醯)亞胺陰離子

$[\text{BOB}]^- : \text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ ，雙草酸硼酸陰離子

$[\text{f3C}]^- : \text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ ，參(氟磺醯基)碳陰離子

【0090】 鋰鹽可以是選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 LiCF_3COO 及 LiRCOO (R 為碳數 1~4 的烷基、苯基、或萘基) 所組成之群組中的至少 1 種。

【0091】 鈉鹽可以是選自由 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Na}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Na}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Na}[\text{BOB}]$ 、 NaClO_4 、 $\text{NaBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{NaBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{NaBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{NaBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 NaCF_3COO 及 NaRCOO (R 為碳數 1~4 的烷基、苯基、或萘基) 所組成之群組中的至少 1 種。

【0092】 鈣鹽可以是選自由 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_2$ 、 Ca

(CF_3COO)₂ 及 $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ (R 為碳數 1 ~ 4 的烷基、苯基、或萘基) 所組成之群組中的至少 1 種。

【0093】 鎂鹽可以是選自由 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 及 $\text{Mg}(\text{RCOO})_2$ (R 為碳數 1 ~ 4 的烷基、苯基、或萘基) 所組成之群組中的至少 1 種。

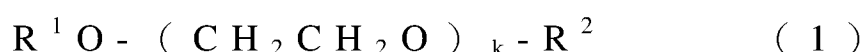
【0094】 此等之中，就解離性及電化學的穩定性之觀點而言，電解質鹽較佳為選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 LiCF_3COO 及 LiRCOO (R 為碳數 1 ~ 4 的烷基、苯基、或萘基) 所組成之群組中的至少 1 種，進而較佳為選自由 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 及 LiClO_4 所組成之群組中的至少 1 種，更佳為選自由 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 和 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 所組成之群組中的 1 種。

【0095】 為了合適地製作電解質層 7，以電解質組成物總量作為基準計，電解質鹽的含量可以是 10 質量% 以上且 60 質量% 以下。就更進一步提高電解質層的導電率

之觀點而言，電解質鹽的含量較佳為20質量%以上，就使鋰二次電池能在高負載率下進行充放電之觀點而言，進而較佳為30質量%以上。

【0096】 溶劑較佳為蒸氣壓低且難以燃燒者。

【0097】 溶劑可以是由下述式(1)表示之甘醇二甲醚類。



【0098】 式(1)中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數4以下的烷基或碳數4以下的氟烷基， k 表示1~6的整數。 R^1 及 R^2 較佳是各自獨立地為甲基或乙基。

【0099】 甘醇二甲醚類具體而言可以是單甘醇二甲醚($k=1$)、二甘醇二甲醚($k=2$)、三甘醇二甲醚($k=3$)、四甘醇二甲醚($k=4$)、五甘醇二甲醚($k=5$)、六甘醇二甲醚($k=6$)。

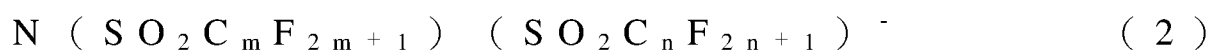
【0100】 當電解質組成物含有甘醇二甲醚類作為溶劑時，一部分或全部的甘醇二甲醚類可以與電解質鹽形成錯合物。

【0101】 溶劑也可以是離子液體。離子液體含有以下的陰離子成分及陽離子成分。另外，本實施形態中的離子液體是在-20℃以上為液狀的物質。

【0102】 離子液體的陰離子成分沒有特別限定，可以是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等鹵素的陰離子； BF_4^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 等無機陰離子； $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(C_4F_9SO_2)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 N

($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$) $_2^-$ 等有機陰離子等。離子液體的陰離子成分較佳是含有選自由 B (C_6H_5) $_4^-$ 、 CH_3SO_3^- 、N ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$) $_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、N (SO_2F) $_2^-$ 、N (SO_2CF_3) $_2^-$ 及 N ($\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5$) $_2^-$ 所組成之群組中的至少 1 種，就以較低黏度來更進一步提升離子傳導度並且還更進一步提升充放電特性之觀點而言，進而較佳是含有選自由 N ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) $_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、N (SO_2F) $_2^-$ 、N (SO_2CF_3) $_2^-$ 及 N ($\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) $_2^-$ 所組成之群組中的至少 1 種，更佳是含有 N (SO_2F) $_2^-$ 。

【0103】離子液體的陰離子成分，也可以含有由下述式 (2) 表示之陰離子成分的至少 1 種。

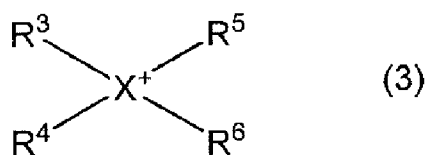


m 及 n 各自獨立地表示 0 ~ 5 的整數。m 及 n 可以彼此相同也可以彼此不同，較佳為彼此相同。

【0104】作為以式 (2) 表示之陰離子成分，例如可舉出：N ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$) $_2^-$ 、N (SO_2F) $_2^-$ 、N (SO_2CF_3) $_2^-$ 及 N ($\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5$) $_2^-$ 。

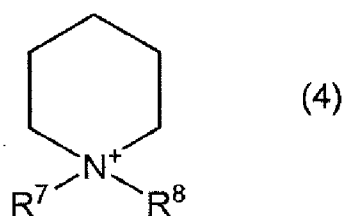
【0105】離子液體的陽離子成分沒有特別限定，較佳為選自由鏈狀四級鎗陽離子、哌啶鎗陽離子、吡咯啶鎗陽離子、吡啶鎗陽離子及咪唑鎗陽離子所組成之群組中的至少 1 種。

【0106】鏈狀四級鎗陽離子是例如由下述式 (3) 表示之化合物。



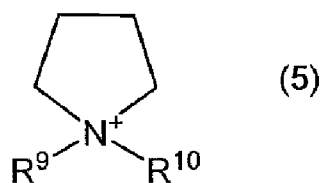
式 (3) 中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 各自獨立地表示碳數為 1 ~ 20 的鏈狀烷基或由 $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 表示之鏈狀烷氧烷基（ R 表示甲基或乙基， n 表示 1 ~ 4 的整數）， X 表示氮原子或磷原子。由 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 表示之烷基的碳數較佳為 1 ~ 20，進而較佳為 1 ~ 10，更佳為 1 ~ 5。

【0107】 哌啶鎬陽離子是例如由下述式 (4) 表示之含氮的六員環環狀化合物。



式 (4) 中， R^7 及 R^8 各自獨立地表示碳數為 1 ~ 20 的烷基或由 $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 表示之烷氧烷基（ R 表示甲基或乙基， n 表示 1 ~ 4 的整數）。由 R^7 及 R^8 表示之烷基的碳數較佳為 1 ~ 20，進而較佳為 1 ~ 10，更佳為 1 ~ 5。

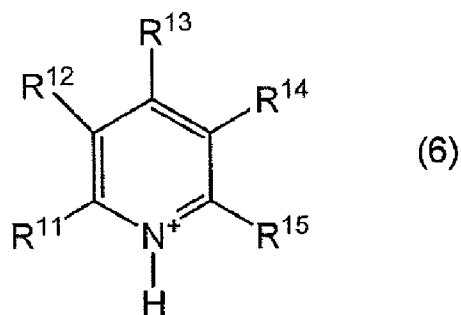
【0108】 吡咯啶鎬陽離子是例如由下述式 (5) 表示之五員環環狀化合物。



式 (5) 中， R^9 及 R^{10} 各自獨立地表示碳數為 1 ~ 20 的烷基或由 $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 表示之烷氧烷基（ R 表示甲

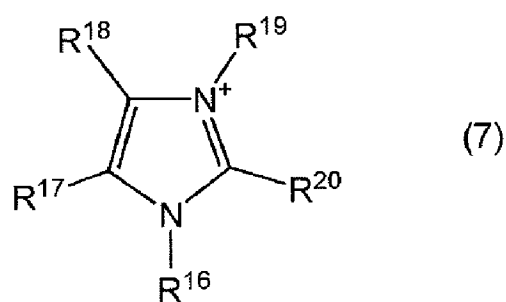
基或乙基， n 表示1～4的整數）。由 R^9 及 R^{10} 表示之烷基的碳數較佳為1～20，進而較佳為1～10，更佳為1～5。

【0109】吡啶鎬陽離子是例如由下述式（6）表示之化合物。



式（6）中， $R^{11} \sim R^{15}$ 各自獨立地表示碳數為1～20的烷基、由 $R-O-(CH_2)_n-$ 表示之烷氧烷基（ R 表示甲基或乙基， n 表示1～4的整數）、或氫原子。由 $R^{11} \sim R^{15}$ 表示之烷基的碳數較佳為1～20，進而較佳為1～10，更佳為1～5。

【0110】咪唑鎬陽離子是例如由下述式（7）表示之化合物。



式（7）中， $R^{16} \sim R^{20}$ 各自獨立地表示碳數為1～20的烷基、由 $R-O-(CH_2)_n-$ 表示之烷氧烷基（ R 表示甲基或乙基， n 表示1～4的整數）、或氫原子。由

$R^{16} \sim R^{20}$ 表示之烷基的碳數較佳為 1 ~ 20，進而較佳為 1 ~ 10，更佳為 1 ~ 5。

【0111】更具體而言，離子液體可以是 N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)鉍-雙(三氟甲磺醯)亞胺 (DEME-TFSI)、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)鉍-雙(氟磺醯)亞胺 (DEME-FSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎧-雙(三氟甲磺醯)亞胺 (EMI-TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎧-雙(氟磺醯)亞胺 (EMI-FSI)、N-甲基-N-丙基吡咯啶鎧-雙(三氟甲磺醯)亞胺 (Py13-TFSI)、N-甲基-N-丙基吡咯啶鎧-雙(氟磺醯)亞胺 (Py13-FSI)、N-乙基-N-甲基吡咯啶鎧-雙(三氟甲磺醯)亞胺 (Py12-TFSI)、N-乙基-N-甲基吡咯啶鎧-雙(氟磺醯)亞胺 (Py12-FSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎧二氟亞胺 (EMI-DCA)。

【0112】以更進一步提升導電率為目的，電解質組成物也可以更進一步含有：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲乙烯酯、 γ -丁內酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧乙烷、2-甲基四氫呋喃、二甲基亞砷、1,3-二氧戊環、甲醯胺、二甲基甲醯胺、丙酸甲酯、丙酸乙酯、磷酸三酯、三甲氧甲烷、二氧戊環 (dioxolane)、乙醚、環丁砷、3-甲基-2-噁唑啶酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、四氫呋喃、1,2-二乙氧乙烷、碳酸氯仲乙酯、碳酸氯仲丙酯等非水溶劑來

作為溶劑。就提升安全性之觀點而言，電解質組成物較佳是僅含有選自由上述的甘醇二甲醚類及離子液體中的至少1種來作為溶劑。

【0113】就合適地製作電解質層之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，溶劑的含量可以是10～80質量%、或10～60質量%以下。就抑制電解質層的強度降低之觀點而言，以電解質層總量作為基準計，溶劑的含量較佳為80質量%以下。就藉由增加電解質鹽的含量使電解質膜的導電率增加而讓鋰二次電池能以高負載率來充放電之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，溶劑的含量也可以是40質量%以下、或30質量%以下。

【0114】就更進一步提升導電率並抑制二次電池的容量降低之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，電解質鹽與溶劑（例如四甘醇二甲醚等甘醇二甲醚類或離子液體）的合計含量較佳為10質量%以上，進而較佳為25質量%以上，更佳為40質量%以上。就抑制電解質組成物的強度降低之觀點而言，電解質鹽與溶劑的合計含量較佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。就更進一步提升導電率並抑制二次電池的容量降低之觀點及抑制電解質組成物的強度降低之觀點而言，以電解質組成物總量作為基準計，電解質鹽與溶劑的合計含量較佳為10～80質量%、10～70質量%、25～80質量%、25～70質量%、40～80質量%、或40～70質量%。

【0115】就更進一步提升充放電特性之觀點而言，在電解質組成物中，溶劑每單位體積的電解質鹽的濃度較佳為 0.5 mol/L 以上，進而較佳為 0.7 mol/L 以上，更佳為 0.8 mol/L 以上；再者，較佳為 2.0 mol/L 以下，進而較佳為 1.8 mol/L 以下，更佳為 1.5 mol/L 以下。

【0116】就抑制電解質組成物的漏液之觀點而言，電解質的含量相對於電解質支持材料的含量之質量比（電解質的含量/電解質支持材料的含量）可以是 $1/4$ 以上、或 $2/3$ 以上；可以是 $3/1$ 以下、 $3/2$ 以下、或 $1/1$ 以下。

【0117】就提高導電率並提升強度之觀點而言，電解質層7的厚度較佳為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上。就抑制電解質層7的電阻之觀點而言，電解質層7的厚度較佳為 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【0118】接下來，針對上述的二次電池1的製造方法來說明。本實施形態之二次電池1的製造方法，其具備下述步驟：第1步驟，其在正極集電體9上形成正極混合劑層10來獲得正極6；第2步驟，其在負極集電體11上形成負極混合劑層12來獲得負極8；及第3步驟，其在正極6與負極8之間設置電解質層7。

【0119】在第1步驟，正極6是藉由例如下述方法來獲得：使用混練機、分散機等使正極混合劑層所使用的材料分散於分散介質而獲得了漿料狀的正極混合劑後，將此正極混合劑藉由刮刀法(doctor blade method)、

浸漬法、噴塗法等塗佈在正極集電體9上，之後使分散介質揮發而獲得正極6。使分散介質揮發之後，視需要也可以設置藉由輥壓所實行的壓縮成型步驟。正極混合劑層10，也可以藉由多次進行上述之從正極混合劑的塗佈到分散介質的揮發為止的步驟，來形成為多層結構的正極混合劑層。

【0120】 在第1步驟中所使用的分散介質可以是水、1-甲基-2-吡咯啉酮（以下，也稱為NMP）等。另外，分散介質是上述的溶劑以外的化合物。

【0121】 當正極混合劑層10中，包含正極活性物質、導電劑、黏結劑、電解質鹽及溶劑時，正極活性物質、導電劑、黏結劑及溶解了電解質鹽之溶劑的混合比可以是例如正極活性物質：導電劑：黏結劑：溶解了電解質鹽之溶劑＝69～82：0.1～10：1～12：10～17（質量比）。不過，並不一定限定在此範圍。

【0122】 在第2步驟中，在負極集電體11形成負極混合劑層12的方法，可以是與上述的第1步驟相同的方法。

【0123】 當負極混合劑層12中，包含負極活性物質、導電劑、黏結劑、電解質鹽及溶劑時，負極活性物質、導電劑、黏結劑及溶解了電解質鹽之溶劑的混合比可以是例如負極活性物質：導電劑：黏結劑：溶解了電解質鹽之離子液體＝69～82：0.1～10：1～12：10～17（質量比）。不過，並不一定限定在此範圍。

【0124】 在第3步驟，在一實施形態中，電解質層7是藉由例如製作在基材上已具備了電解質組成物之電解質片來形成。第4圖（a）是顯示一實施形態之電解質片的概略剖面圖。如第4圖（a）所示，電解質片13A具有：基材14、與設置在基材14上的電解質層7。

【0125】 電解質片13A是藉由例如使電解質層7所使用的材料（固體成分）分散於分散介質而獲得了漿料之後，將此漿料塗佈在基材14上後使分散介質揮發來製作。分散介質較佳為水、NMP、甲苯等。

【0126】 基材14具有能夠耐受使分散介質揮發時的加熱之耐熱性，只要是不會與電解質組成物反應且不會因電解質組成物而膨潤者則沒有限制，例如藉由樹脂來形成。具體而言基材14可以是由聚對苯二甲酸乙二酯、聚四氟乙烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚醚酮等樹脂（泛用的工程塑膠）所構成的薄膜。

【0127】 基材14只要具有在製造電解質層的過程中能夠耐受使分散介質揮發的處理溫度之耐熱溫度即可。當基材14是藉由樹脂來形成時，耐熱溫度是指在基材14的軟化點（開始塑性變形（*plastic deformation*）的溫度）或熔點之中的較低的溫度。就與電解質層7所使用的溶劑的適應性之觀點而言，基材14的耐熱溫度較佳為50℃以上，進而較佳為100℃以上，更佳為150℃以上；再者，例如可以是400℃以下。若使用具有上述的

耐熱溫度之基材，就能夠合適地使用如經上述的分散介質（NMP、甲苯等）。

【0128】 基材14的厚度，較佳是維持能夠耐受在塗佈裝置的拉扯力之強度並且盡可能地薄。就縮小電解質片13A整體的體積並且在將電解質組成物塗佈於基材14時確保強度之觀點而言，基材14的厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $25\mu\text{m}$ 以上；再者，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $40\mu\text{m}$ 以下。

【0129】 電解質片也能夠一邊捲繞成捲筒狀一邊連續地製造。在那種情況下，由於電解質層7的表面接觸基材14的背面而一部分的電解質層7會黏貼到基材14上，導致電解質層7有破損的情形。為了防止這樣的事態，作為其他的實施形態，電解質片也可以在電解質層7的與基材14相反的一側上設置保護材料。第4圖（b）是顯示其他實施形態之電解質片的概略剖面圖。如第4圖（b）所示，電解質片13B在電解質層7的與基材14相反的一側上進一步具備保護材料15。

【0130】 保護材料15只要是能輕易地從電解質層7剝離者即可，較佳為聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等無極性的樹脂薄膜。若使用無極性的樹脂薄膜，電解質層7與保護材料15不會互相黏貼，並能夠輕易地剝離保護材料15。

【0131】就縮小電解質片13B整體的體積並確保強度之觀點而言，保護材料15的厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $10\mu\text{m}$ ；再者，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。

【0132】就抑制在低溫環境的劣化並且抑制在高溫環境下的軟化之觀點而言，保護材料15的耐熱溫度較佳為 -30°C 以上，進而較佳為 0°C 以上；再者，較佳為 100°C 以下，進而較佳為 50°C 以下。當設有保護材料15時，由於不需要上述的分散介質的揮發步驟，故沒必要提高耐熱溫度。

【0133】作為使用電解質片13A在正極6與負極8之間設置電解質層7之方法，例如，從電解質片13A剝離基材14，並例如藉由疊層來將正極6、電解質層7及負極8進行積層而獲得電池1。此時，電解質層7是以位於正極6的正極混合劑層10側且位於負極8的負極混合劑層12側的方式，亦即，是以依序配置正極集電體9、正極混合劑層10、電解質層7、負極混合劑層12及負極集電體11的方式進行積層。

【0134】〔第2實施形態〕

其次，針對第2實施形態之二次電池來說明。第5圖是顯示第2實施形態之二次電池中的電極群的一實施形態的概略剖面圖。如第5圖所示，第2實施形態中的二次電池與第1實施形態中的二次電池的不同點，是電極群2B具備了雙極電極16這一點。亦即，電極群2B依序具

備：正極 6、第 1 電解質層 7、雙極電極 16、第 2 電解質層 7、及負極 8。

【0135】 雙極電極 16 具備：雙極電極集電體 17；正極混合劑層 10，其被設置在雙極電極集電體 17 的負極 8 側的面（正極面）上；及負極混合劑層 12，其被設置在雙極電極集電體 17 的正極 6 側的面（負極面）上。

【0136】 在雙極電極集電體 17 中，正極面較佳是可以使用耐氧化性優異的材料來形成，可以使用鋁、不鏽鋼、鈦等來形成。使用了石墨或合金來作為負極活性物質的雙極電極集電體 17 中的負極面，可以使用不會與鋰形成合金的材料來形成，具體而言可以使用不鏽鋼、鎳、鐵、鈦等來形成。當正極面與負極面使用了不同種的金屬時，雙極電極集電體 17 可以是積層了不同種金屬箔而成的被覆材料。不過，使用像是鈦酸鋰這類以不會與鋰形成合金之電位進行運作的負極 8 時，則沒有上述的限制，負極面可以是與正極集電體 9 相同的材料。在那種情況下，雙極電極集電體 17 可以是單一的金屬箔。作為單一的金屬箔的雙極電極集電體 17，可以是具有孔徑 $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ 的孔之鋁製穿孔箔、展成金屬、發泡金屬板等。雙極電極集電體 17 除了上述材料以外，只要是在電池的使用中不產生溶解、氧化等變化，則可以使用任意的材料來形成，而且其形狀、製造方法等亦沒有限制。

【0137】 雙極電極集電體17的厚度，可以是 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，就縮小正極整體的體積之觀點而言，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，就形成電池時以小的曲率來捲繞雙極電極之觀點而言，進而較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

【0138】 接下來，針對第2實施形態之二次電池的製造方法來說明。本實施形態之二次電池的製造方法，其具備下述步驟：第1步驟，其在正極集電體9上形成正極混合劑層10來獲得正極6；第2步驟，其在負極集電體11上形成負極混合劑層12來獲得負極8；第3步驟，其在雙極電極集電體17的其中一側的面上形成正極混合劑層10，並在另一側的面上形成負極混合劑層12來獲得雙極電極16；及第4步驟，其在正極6與雙極電極16之間及在負極8與雙極電極16之間設置電解質層7。

【0139】 第1步驟及第2步驟，可以是與第1實施形態中的第1步驟及第2步驟相同的方法。

【0140】 在第3步驟中，在雙極電極集電體17的其中一側的面上形成正極混合劑層10的方法，可以是與第1實施形態中的第1步驟相同的方法。在雙極電極集電體17的另一側的面上形成負極混合劑層12的方法，可以是與第1實施形態中的第2步驟相同的方法。

【0141】 作為第4步驟之中在正極6與雙極電極16之間設置電解質層7的方法，在一實施形態中，電解質層7是藉由例如製造在基材上具備有電解質組成物之電解質片

來形成。電解質片的製造方法可以是與第1實施形態中的電解質片13A、13B的製造方法相同的方法。

【0142】 在第4步驟中，在負極8與雙極電極16之間設置電解質層7的方法，可以是與上述的在正極6與雙極電極16之間設置電解質層7的方法相同的方法。

[實施例]

【0143】 以下藉由實施例來更具體地說明本發明，但本發明並不限定於這些實施例中。

【0144】 <試驗例1>

(實施例1-1)

使26質量%的聚合物也就是偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物（偏二氟乙烯/六氟丙烯（質量比）=95/5；以下，亦稱為PVDF-HFP）、13質量%的氧化物粒子也就是SiO₂粒子（平均粒徑0.1 μm）、34.5質量%的電解質鹽也就是雙（氟磺鹽）亞胺鋰（Li〔FSI〕）、及26.5質量%的溶劑也就是四甘醇二甲醚分散於分散介質也就是NMP中，調配成包含電解質組成物的漿料。藉由將獲得的漿料塗佈在聚對苯二甲酸乙二酯製的基材上，進行加熱使分散介質揮發來獲得電解質片。獲得的電解質片中的電解質層的厚度是 $25 \pm 2 \mu\text{m}$ 。

【0145】 （實施例1-2～1-4）

針對實施例1的電解質片，除了將各材料的含量變更為表1所示之含量以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。

【0146】 （實施例1-5）

針對實施例1的電解質片，除了增加氧化物粒子的含量，並減少電解質鹽與溶劑的合計含量（表1中的（A）+（B））以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。

【0147】 （實施例1-6～1-13）

針對實施例1的電解質片，除了將氧化物粒子的種類變更為表1～表2所示的粒子以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。

【0148】 （實施例1-14～1-16）

針對實施例1的電解質片，除了將氧化物粒子也就是 SiO_2 粒子的平均粒徑變更為表2所示的平均粒徑以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。

【0149】 （實施例1-17～1-18）

針對實施例1的電解質片，除了將聚合物中的六氟丙烯的含量變更為表2所示的含量以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。

【0150】 （實施例1-19～1-22）

針對實施例1的電解質片，除了將溶劑變更為表2～表3所示的溶劑以外，是藉由與實施例1相同的方法製作成電解質片。在表3中，實施例1-21的EMI-TFSI（EMI-BTI）是表示1-乙基-3-甲基咪唑鎧-雙（三氟甲磺醯）亞胺〔CAS編號：174899-82-2〕，實施例

1-22 的 EMI-DCA 是表示 1-乙基-3-甲基咪唑鎗二氰亞胺〔CAS 編號：370865-89-7〕。

【0151】（實施例 1-23～1-30）

針對實施例 1 的電解質片，除了將聚合物的種類變更為表 3 所示的聚合物以外，是藉由與實施例 1 相同的方法製作成電解質片。在表 3 中，聚合物的簡稱如以下所示，聚合物的混合比是指質量比。

PVDF + PA：聚偏二氟乙烯與聚丙烯酸的混合物

PVDF-MA：偏二氟乙烯與馬來酸的共聚物

PTFE + PMMA：聚四氟乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯的混合物

PVDF + PMMA：聚偏二氟乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯的混合物

PVDF-HFP + PMMA：偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物、和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物

PVDF-HFP + PAN：偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物、和聚丙烯腈的混合物

PVDF-HFP + PVC：偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物、和聚氯乙烯的混合物

【0152】（比較例 1-1）

針對實施例 1-1 的電解質片，除了未使用氧化物粒子以外，是藉由與實施例 1 相同的方法製作成電解質片。

【0153】（比較例 1-2～1-8）

針對實施例 1 - 1 的電解質片，除了將聚合物的種類及 / 或混合比變更為表 4 所示的種類及 / 或混合比以外，是藉由與實施例 1 相同的方法製作成電解質片。在表 4 中，聚合物的簡稱如以下所示，聚合物的混合比是指質量比。

P V D F：聚偏二氟乙烯

P V D F - H F P + P A N + P V C：偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物、聚丙烯腈、和聚氯乙烯的混合物

【0154】〔表1〕

	聚合物			氧化物粒子		電解質鹽 含量 (質量%) (A)	溶劑		(A)+(B)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	聚合物的 混合比	含量 (質量%)	粒子種類 (平均粒徑 μm)	含量 (質量%)		溶劑種類	含量 (質量%) (B)	
實施例 1-1	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-2	PVDF-HFP (95/5)	-	30	SiO ₂ (0.1)	15	31.1	四甘醇 二甲醚	23.9	55
實施例 1-3	PVDF-HFP (95/5)	-	36	SiO ₂ (0.1)	18	26	四甘醇 二甲醚	20	46
實施例 1-4	PVDF-HFP (95/5)	-	13	SiO ₂ (0.1)	26	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-5	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (0.1)	18	31.6	四甘醇 二甲醚	24.4	56
實施例 1-6	PVDF-HFP (95/5)	-	26	Al ₂ O ₃ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-7	PVDF-HFP (95/5)	-	26	AlOOH (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-8	PVDF-HFP (95/5)	-	26	MgO(0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-9	PVDF-HFP (95/5)	-	26	CaO(0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-10	PVDF-HFP (95/5)	-	26	ZrO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61

【0155】 [表 2]

	聚合物			氯化物粒子		電解質鹽 含量 (質量%) (A)	溶劑		(A)+(B)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	聚合物的 混合比	含量 (質量%)	粒子種類 (平均粒徑 μm)	含量 (質量%)		溶劑種類	含量 (質量%) (B)	
實施例 1-11	PVDF-HFP (95/5)	-	26	TiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-12	PVDF-HFP (95/5)	-	26	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-13	PVDF-HFP (95/5)	-	26	BaTiO ₃ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-14	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-15	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (3)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-16	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (6)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-17	PVDF-HFP (98/2)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-18	PVDF-HFP (97/3)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-19	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	三甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-20	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	三甘醇 二甲醚	26.5	61

【0156】 [表 3]

	聚合物			氧化物粒子		電解質鹽 含量 (質量%) (A)	溶劑		(A)+(B)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	聚合物的 混合比	含量 (質量%)	粒子種類 (平均粒徑 μm)	含量 (質量%)		溶劑種類	含量 (質量%) (B)	
實施例 1-21	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO2(0.1)	13	34.5	EMI-TFSI	26.5	61
實施例 1-22	PVDF-HFP (95/5)	-	26	SiO2(0.1)	13	34.5	EMI-DCA	26.5	61
實施例 1-23	PVDF+PA	95/5	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-24	PVDF-MA (95/5)	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-25	PTFE+PMMA	90/10	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-26	PVDF+PMMA	95/5	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-27	PVDF-HFP (98/2) +PMMA	98/2	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-28	PVDF-HFP (98/2) +PMMA	50/50	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-29	PVDF-HFP (95/5) +PAN	91/9	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
實施例 1-30	PVDF-HFP (95/5) +PVC	91/9	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61

【0157】〔表4〕

	聚合物			氧化物粒子		電解質鹽 含量 (質量%) (A)	溶劑		(A)+(B)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	聚合物的 混合比	含量 (質量%)	粒子種類 (平均粒徑 μm)	含量 (質量%)		溶劑種類	含量 (質量%) (B)	
比較例 1-1	PVDF-HFP (95/5)	-	39	-	-	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-2	PVDF	-	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-3	PVDF-HFP (95/5) +PAN	90/10	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-4	PVDF-HFP (95/5) +PVC	70/30	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-5	PVDF-HFP (95/5) +PAN+PVC	90/7/3	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-6	PVDF-HFP (95/5) +PAN	50/50	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-7	PVDF-HFP (95/5) +PAN+PVC	33/50/17	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61
比較例 1-8	PVDF-HFP (95/5) +PMMA	40/60	26	SiO ₂ (0.1)	13	34.5	四甘醇 二甲醚	26.5	61

【0158】〔電解質片的評估〕

針對實施例及比較例之電解質片的特性，評估了以下的項目。結果顯示於表5。

【0159】（導電率）

在電解質片的調配步驟中的漿料放入市售的導電率計，在25℃的條件下測定導電率。

【0160】（漿料的性狀）

針對電解質片的調配步驟中的漿料的性狀，以目視確認有無凝膠化。在製作漿料後，將漿料放置在乾燥室內，經過5小時後，至少一部分的漿料尚未固化（凝膠化）時，就判定為未凝膠化，只要至少一部分固化的話，就判定為已凝膠化。漿料的凝膠化，會發生在當聚合物、電解質鹽、及溶劑對於分散介質的彼此的溶解性低的情況。由於一旦發生凝膠化就會變得難以將電解質片薄層化，故不發生凝膠化為宜。在表5中，已凝膠化標示為+，未凝膠化標示為-。

【0161】（電解質組成物的表面性狀）

針對電解質片，以目視確認電解質組成物的表面性狀。電解質組成物的表面，較佳是平滑且沒有凹凸及缺損部分。在表5中，有凹凸標示為+，沒有凹凸標示為-。

【0162】（有無斷裂）

針對電解質片，以目視評估當電解質層的端部從基材剝離時有無斷裂。在表 5 中，有發生斷裂標示為 +，未發生斷裂標示為 -。

【0163】（有無漏液）

評估對電解質片施加負載時有無溶劑造成的漏液。一邊施加 2 kg/cm^2 的負載一邊將樹脂薄膜（厚度 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜）按壓在經切斷的電解質片。此時，以目視評估有無附著液狀的電解質組成物。在表 5 中，有發生漏液標示為 +，未發生漏液標示為 -。

【 0 1 6 4 】 [表 5]

	導電率 (mS/cm)	有無漿料 的凝膠化	有無 凹凸	剝離時 有無斷裂	有無 漏液
實施例 1-1	0.8	-	-	-	-
實施例 1-2	0.2	-	-	-	-
實施例 1-3	0.1	-	-	-	-
實施例 1-4	0.85	-	-	+	+
實施例 1-5	0.4	-	-	-	-
實施例 1-6	0.7	-	-	-	-
實施例 1-7	0.7	-	-	-	-
實施例 1-8	0.6	-	-	-	-
實施例 1-9	0.6	-	-	-	-
實施例 1-10	0.7	-	-	-	-
實施例 1-11	0.7	-	-	-	-
實施例 1-12	0.9	-	-	-	-
實施例 1-13	0.6	-	-	-	-
實施例 1-14	1	-	-	-	-
實施例 1-15	0.7	-	-	-	-
實施例 1-16	0.5	-	-	-	-
實施例 1-17	0.4	-	-	-	-
實施例 1-18	0.6	-	-	-	-
實施例 1-19	0.7	-	-	-	-
實施例 1-20	0.6	-	-	-	-
實施例 1-21	1.2	-	-	-	-
實施例 1-22	1.5	-	-	-	-
實施例 1-23	0.5	-	-	-	-
實施例 1-24	0.6	-	-	-	-
實施例 1-25	0.6	-	-	-	-
實施例 1-26	0.7	-	-	-	-
實施例 1-27	1	-	-	-	-
實施例 1-28	1.1	-	-	-	-
實施例 1-29	0.08	-	-	-	-
實施例 1-30	0.1	-	-	-	-
比較例 1-1	0.03	-	-	+	+
比較例 1-2	0.03	+	+	+	+
比較例 1-3	0.02	+	+	+	-
比較例 1-4	0.01	+	+	+	-
比較例 1-5	0.03	+	+	+	-
比較例 1-6	0.008	+	+	+	+
比較例 1-7	0.007	+	+	+	+
比較例 1-8	-	-	+	+	+

【0165】 若比較改變了各材料的含量之實施例1-1～1-4中的導電率，電解質鹽與溶劑的合計含量（（A）+（B））越多，亦即電解質鹽的添加量越多，導電率有越增加的傾向。

【0166】 實施例1-5相對於實施例1-1增加了氧化物粒子的含量並減少了（A）+（B）的含量，而與實施例1-1相比由於減少了電解質鹽的含量故導電率有稍微下降，但導電量卻高於含有幾乎同量的電解質鹽之實施例1-2。亦即，可知藉由增加氧化物粒子的含量，會更進一步提升導電性。

【0167】 變更了氧化物粒子的種類之實施例1-6～1-13，不管是使用了哪一種氧化物粒子，都具有0.6 mS/cm以上的導電率。

【0168】 針對改變了氧化物粒子的平均粒徑之實施例1-14～1-16，若將實施例1-1包含在內進行比較，可看到氧化物粒子的平均粒徑為0.1 μm至3 μm的實施例1-14與實施例1-15顯示出幾乎同等的導電率，而平均粒徑為6 μm的實施例1-16的導電率有稍微下降的傾向。由此結果可知，藉由使用平均粒徑至6 μm左右的氧化物粒子能夠獲得強度與導電性優異的電解質片，但為了更進一步提升導電率較佳是將平均粒徑設為1 μm以下。

【0169】 針對改變了聚合物中的六氟丙烯的含量之實施例1-17～1-18，若將實施例1-1包含在內進行比較，六氟丙烯的含量越多，導電率有越增加的傾向。

【0170】 變更了溶劑的種類之實施例1-19～1-22之中，在實施例1-21及1-22其導電率超過了1 mS/cm。

【0171】 針對變更了聚合物的種類之實施例1-23～1-30，在使用了由第1結構單元及第2結構單元所構成的3種類的聚合物之實施例1-28中，導電率為最高。

【0172】 不含氧化物粒子之比較例1-1的導電率，比實施例1-1～1-30還要差。

【0173】 使用了不含第2結構單元的聚合物之比較例1-2、和包含第1結構單元及第2結構單元之聚合物的含量以聚合物總量作為基準計在90質量%以下之比較例1-3～1-7的導電率，比實施例1-1～1-30還要差。又，比較例1-2～1-7中的漿料凝膠化，而在電解質組成物的表面產生了凹凸。關於漏液，含有第1結構單元的聚合物（PVDF-HFP）的含量越多越難以漏液，但若像比較例1-6其含量變少就會發生漏液。在第1結構單元的含量相對於第2結構單元的含量之質量比小於50/50之比較例1-8中，在電解質組成物的表面產生了凹凸。

【0174】 <試驗例2>

（實施例2-1）

〔電解質片的製作〕

使21質量%的PVDF-HFP（偏二氟乙烯/六氟丙烯（質量比）=95/5）、14質量%的氧化物粒子也就是SiO₂粒子（平均粒徑0.1 μm）、及65質量%的電解質溶液分散於分散介質也就是NMP中，調配成包含電解質

組成物的漿料；該電解質溶液是將電解質鹽也就是雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰（ $\text{Li}[\text{TFSI}]$ ），以電解質鹽成為 1.5 mol/L 的濃度的方式溶解在離子液體（ N,N -二乙基- N -甲基- N -（2-甲氧基乙基）鉅-雙（三氟甲磺醯）亞胺（ DEME-TFSI ））中而成。藉由將獲得的漿料塗佈在聚對苯二甲酸乙二酯製的基材上，進行加熱使分散介質揮發來獲得電解質片。獲得的電解質片中的電解質層的厚度是 $25 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ 。以下，當要表示溶解了電解質鹽的離子液體的組成時，會像「鋰鹽的濃度/鋰鹽的種類/離子液體的種類」這樣來記載。

【0175】〔鋰離子二次電池的製作〕

混合78.5質量份的層狀型鋰、鎳、錳、鈷複合氧化物（正極活性物質）、5質量份的乙炔黑（導電劑，產品名：HS-100，平均粒徑 48 nm ，Denka股份有限公司製造）、2.5質量份的偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物溶液（固體成分12質量%）、及14質量份的溶解了電解質鹽的離子液體（ $1.5\text{ mol/L/Li}[\text{FSI}]/\text{Py13-FSI}$ ），調配成正極混合劑漿料。藉由將此正極混合劑漿料以 125 g/m^2 的塗佈量塗佈到正極集電體（厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的鋁箔）上，於 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 進行加熱使其乾燥，形成了混合劑密度為 2.7 g/cm^3 的正極混合劑層。將此正極混合劑層切斷成寬 30 mm 、長 45 mm 作為正極板，如第2圖所示般在此正極板上安裝了正極集電端子。

【0176】 混合78質量份的石墨1（負極活性物質，日立化成股份有限公司製造）、2.4質量份的石墨2（Nippon Graphite Industries股份有限公司製造）、0.6質量份的碳纖維（導電劑，產品名：VGCF-H，昭和電工股份有限公司製造）、5質量份的偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物溶液（固體成分12質量%）、14質量份的溶解了電解質鹽的離子液體（1.5M/Li〔FSI〕/Py13-FSI），調配成負極混合劑漿料。藉由將此負極混合劑漿料以 60 g/m^2 的塗佈量塗佈到集電體（厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的銅箔）上，於 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 進行加熱使其乾燥，形成了混合劑密度為 1.8 g/cm^3 的負極混合劑層。將此負極混合劑層切斷成寬 31 mm 、長 46 mm 作為負極板，如第2圖所示般在此負極板上安裝了負極集電端子。

【0177】 從電解質片剝離基材後配置在製作成的正極板與負極板之間，製作成積層狀的電極群。

【0178】 如第1圖所示，將上述電極群容置在使用鋁製的積層薄膜所構成的電池外殼體內。在此電池外殼體內，將上述的正極集電端子與負極集電端子取出到外部並將電池容器的開口部進行封口，製作出實施例2-1的鋰離子二次電池。另外，鋁製的積層薄膜，是聚對苯二甲酸乙二酯（PET）薄膜/鋁箔/密封劑層（聚丙烯等）的積層體。製作出的鋰離子二次電池的設計容量為 20 mAh 。

【0179】 （實施例2-2～2-3）

針對電解質片，除了將電解質（電解質鹽及溶劑）的含量相對於電解質支持材料（電解質鹽及溶劑以外的材料）的含量之質量比（電解質的含量/電解質支持材料的含量）變更為表6所示的質量比以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0180】 （實施例2-4～2-5）

針對電解質片，除了將電解質中的電解質鹽的濃度變更為表6所示的濃度以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0181】 （實施例2-6～2-7）

針對電解質片，除了將電解質中的電解質鹽及溶劑變更為表6所示的電解質鹽及溶劑以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0182】 （實施例2-8）

針對電解質片，除了將氧化物粒子的平均粒徑變更為表6所示的平均粒徑以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0183】 （實施例2-9～2-10）

針對電解質片，除了將聚合物的含量相對於氧化物粒子的含量之質量比（聚合物的含量/氧化物粒子的含量）變更為表6所示的質量比以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0184】 （實施例2-11～2-12）

針對電解質片，除了將聚合物中的結構單元的質量比變更為表7所示的質量比以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0185】 （實施例2-13）

針對電解質片，除了將氧化物粒子的平均粒徑、電解質鹽的種類、溶劑的種類及電解質的含量/電解質支持材料的含量變更為表7所示者以外，是藉由與實施例2-1相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0186】 （實施例2-14）

針對電解質片，除了將氧化物粒子的平均粒徑變更為表7所示的平均粒徑以外，是藉由與實施例2-13相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0187】 （實施例2-15）

針對電解質片，除了將電解質的含量/電解質支持材料的含量（質量比）變更為表7所示的質量比以外，是藉由與實施例2-13相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0188】 （實施例2-16～2-17）

針對電解質片，除了將聚合物的含量/氧化物粒子的含量（質量比）及電解質的含量/電解質支持材料的含量（質量比）變更為表7所示的質量比以外，是藉由與實施例2-13相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0189】 （實施例2-18）

針對電解質片，除了將離子液體的種類變更為表7所示的種類以外，是藉由與實施例2-13相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0190】（實施例2-19）

針對電解質片，除了將氧化物粒子的平均粒徑變更為表7所示的平均粒徑以外，是藉由與實施例2-18相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0191】（實施例2-20）

針對電解質片，除了將電解質的含量/電解質支持材料的含量變更為表7所示的含量以外，是藉由與實施例2-18相同的方法製作成鋰離子二次電池。

【0192】 [表 6]

	電解質支持材料			電解質			電解質含量/ 電解質支持材料 含量 (質量比)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	氧化物粒子 (平均粒徑 μm)	聚合物含量 /氧化物 粒子含量 (質量比)	電解質鹽 的種類	電解質鹽 的濃度 (mol/L)	溶劑種類	
實施例 2-1	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-2	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	42.5/57.5
實施例 2-3	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	50/50
實施例 2-4	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[TFSI]	2	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-5	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-6	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[FSI]	1.5	EMI-FSI	35/65
實施例 2-7	PVDF-HFP (95/5)	0.1	3/2	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	35/65
實施例 2-8	PVDF-HFP (95/5)	1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-9	PVDF-HFP (95/5)	0.1	2/1	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-10	PVDF-HFP (95/5)	0.1	1/1	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65

【0193】 [表 7]

	電解質支持材料			電解質			電解質含量/ 電解質支持材料 含量 (質量比)
	聚合物的種類 (結構單元的 質量比)	氧化物粒子 (平均粒徑 μm)	聚合物含量 /氧化物 粒子含量 (質量比)	電解質鹽 的種類	電解質鹽 的濃度 (mol/L)	溶劑種類	
實施例 2-11	PVDF-HFP (97/3)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-12	PVDF-HFP (93/7)	0.1	3/2	Li[TFSI]	1.5	DEME-TFSI	35/65
實施例 2-13	PVDF-HFP (95/5)	0.04	3/2	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	57/43
實施例 2-14	PVDF-HFP (95/5)	0.01	3/2	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	57/43
實施例 2-15	PVDF-HFP (95/5)	0.04	3/2	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	50/50
實施例 2-16	PVDF-HFP (95/5)	0.04	3/1	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	51/49
實施例 2-17	PVDF-HFP (95/5)	0.04	1/1	Li[FSI]	1.5	Py13-FSI	62/38
實施例 2-18	PVDF-HFP (95/5)	0.04	3/2	Li[FSI]	1.5	EMI-FSI	57/43
實施例 2-19	PVDF-HFP (95/5)	0.01	3/2	Li[FSI]	1.5	EMI-FSI	57/43
實施例 2-20	PVDF-HFP (95/5)	0.04	3/2	Li[FSI]	1.5	EMI-FSI	50/50

【0194】〔電解質片的評估〕

針對在實施例 2-1 ~ 2-20 中所製作成的電解質片，藉由與試驗例 1 相同的方法，評估導電率、漿料的性狀、電解質組成物的表面性狀及有無漏液。結果顯示於表 8。

【0195】〔鋰離子二次電池的初始特性的評估〕

將上述的實施例 2-1 ~ 2-20 之鋰離子二次電池，使用充放電裝置（BATTERY TEST UNIT，IEM 股份有限公司製造），於 25℃ 以電流值 0.2C、充電終止電壓 4.2V 進行了定電流充電。停止 15 分鐘後，以電流值 0.2C、放電終止電壓 2.7V 進行了定電流放電。以上述的充放電條件反覆進行 3 次充放電，測定第 3 次的放電容量（初始容量）。從以下的算式（9）算出鋰離子二次電池的初始特性。結果顯示於表 8。

$$\text{初始特性}(\%) = (\text{初始容量} / \text{設計容量}) \times 100 \quad (9)$$

【 0 1 9 6 】 [表 8]

	導電率 (mS/cm)	有無漿料 的凝膠化	有無 凹凸	漏液	初始特性 (%)
實施例 2-1	0.21	-	-	-	98
實施例 2-2	0.15	-	-	-	99
實施例 2-3	0.10	-	-	-	98
實施例 2-4	0.18	-	-	-	96
實施例 2-5	0.25	-	-	-	99
實施例 2-6	1.02	-	-	-	97
實施例 2-7	0.51	-	-	-	97
實施例 2-8	0.20	-	-	-	97
實施例 2-9	0.15	-	-	-	90
實施例 2-10	0.22	-	-	-	98
實施例 2-11	0.17	-	-	-	96
實施例 2-12	0.23	-	-	-	95
實施例 2-13	0.48	-	-	-	100
實施例 2-14	0.56	-	-	-	100
實施例 2-15	0.93	-	-	-	100
實施例 2-16	1.12	-	-	-	100
實施例 2-17	1.84	-	-	-	100
實施例 2-18	2.51	-	-	-	100
實施例 2-19	2.73	-	-	-	100
實施例 2-20	2.12	-	-	-	100

【 0 1 9 7 】 < 試驗例 3 (參考) >

為了調查電解質組成物所包含的氧化物粒子的平均初級粒徑、與形成為片狀的電解質組成物的抗張強度及放電率特性之關係，實施了下述的試驗。

【 0 1 9 8 】 (參考例 3 - 1)

〔 電解質片的製作 〕

使 P V D F - H F P (偏二氟乙烯 / 六氟丙烯 (質量比) = 9 5 / 5) 、 氧化物粒子也就是 SiO₂ 粒子 (平均初級粒徑約 1 μm , 產品名 : A E R O S I L S O - C 4 , 日本

AEROSIL 股份有限公司製造)、及電解質溶液分散於分散介質也就是 NMP 中,調配成包含電解質組成物的漿料;該電解質溶液是將經在乾燥氬氣氛下乾燥的雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰(LiTFSI),以電解質鹽成為 2.3 mol/L 的濃度的方式溶解在四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚, G4)中而成。在此漿料中更進一步添加電解質溶液並混合,將聚合物、氧化物粒子、與電解質溶液的質量比設為聚合物:氧化物粒子:電解質溶液 = 30:20:50。之後,更進一步加入 NMP 來調整黏度,使用塗佈機將此漿料塗佈到聚對苯二甲酸乙二酯製的基材(產品名:Teonex R-Q51, 帝人杜邦薄膜股份有限公司製造,厚度 38 μm)上。藉由將塗佈後的漿料在 100℃ 加熱乾燥 2 小時,使分散介質揮發來獲得電解質片。

【0199】 [評估用硬幣型電池的製作]

使用包含 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 作為正極活性物質的正極、電解質片、包含天然石墨作為負極活性物質的負極製作成評估用硬幣型電池。依序重疊正極、從電解質片剝離基材而獲得的電解質層、負極,並配置到 CR2016 型的硬幣電池容器內後,少量添加與製作電解質片所使用的漿料相同組成的液體(電解液),經由絕緣性的墊片將電池容器上部斂縫(填隙)來密閉。另外,電解液是添加到成為正極和負極的空隙體積的 130~200%。電極混合劑層的空隙體積,是在測定了排除集

電體的電極混合劑層之表觀體積（面積×厚度）後，分別依據下列算式計算出來。

正極混合劑層的空隙體積 = 正極混合劑層之表觀體積 - (正極活性物質的質量 / 正極活性物質的真密度) - (導電劑的質量 / 導電劑的真密度) - (黏結劑的質量 / 黏結劑的真密度)

負極混合劑層的空隙體積 = 負極混合劑層之表觀體積 - (負極活性物質的質量 / 負極活性物質的真密度) - (導電劑的質量 / 導電劑的真密度) - (黏結劑的質量 / 黏結劑的真密度)

【0200】

（參考例3-2）

針對電解質片，除了氧化物粒子是使用經過了表面處理（苯胺基矽烷處理）的 SiO_2 粒子（平均初級粒徑約 $1\mu\text{m}$ ，產品名：AEROSIL SX-C7，日本AEROSIL股份有限公司製）以外，是藉由與實施例3-1相同的方法製作成評估用硬幣型電池。

【0201】

（參考例3-3）

針對電解質片，除了氧化物粒子是使用平均初級粒徑不同的 SiO_2 粒子（平均初級粒徑約 $2\mu\text{m}$ ，產品名：AEROSIL SO-C6，日本AEROSIL股份有限公司製）以外，是藉由與實施例3-1相同的方法製作成評估用硬幣型電池。

【0202】

（參考例3-4）

針對電解質片，除了氧化物粒子是使用平均初級粒徑不同的 SiO_2 粒子（平均初級粒徑約 $0.04\mu\text{m}$ ，產品名：AEROSIL OX-10，日本AEROSIL股份有限公司製）以外，是藉由與實施例3-1相同的方法製作成評估用硬幣型電池。

【0203】

〔電解質片的評估〕

（抗張強度）

將獲得的電解質片切成寬 5mm ，用夾具夾住後以長度成為 20mm 的方式用膠帶固定在台座上。然後，藉由使用測力計（NIDEC-SHIMPO股份有限公司製造，FGP-5）來拉扯電解質片，測定電解質片斷裂時的強度。結果顯示於表9。

【0204】

〔評估用硬幣型電池的放電率特性的評估〕

針對獲得的硬幣型電池，使用充放電裝置（東洋SYSTEM股份有限公司製造）並在以下的充放電條件之下測定於 25°C 的放電率特性。

（1）進行下述循環2個循環：以終止電壓 4.2V 、 0.05C 進行了定電流定電壓（CCCV）充電後，以 0.05C 到終止電壓 2.7V 為止進行定電流（CC）放電之

循環。另外，所謂的C的意思是「電流值（A）/電池容量（Ah）」。

（2）然後，進行下述循環1個循環：以終止電壓4.2V、0.05C進行了定電流定電壓（CCCV）充電後，以0.1C到終止電壓2.7V為止進行定電流（CC）放電之循環。並且每1個循環將定電流（CC）放電的放電率改變為0.2、0.3、0.5、1.0C來評估放電率特性。0.2C相對於0.05C之放電率特性顯示於表9。

【0205】〔表9〕

	氧化物粒子的 平均一次粒徑 (μm)	氧化物粒子的 表面處理	抗張強度 (MPa)	放電率特性 (%)
參考例 3-1	1	-	2.4	92.2
參考例 3-2	1	苯胺基 矽烷處理	3.4	92.3
參考例 3-3	2	-	2.7	93.2
參考例 3-4	0.04	-	1.7	93.4

【符號說明】

【0206】

- 1 二次電池
- 2, 2A, 2B 電極群
- 3 電池外殼體
- 4 正極集電端子
- 5 負極集電端子

- 6 正 極
- 7 電 解 質 層
- 8 負 極
- 9 正 極 集 電 體
- 1 0 正 極 混 合 劑 層
- 1 1 負 極 集 電 體
- 1 2 負 極 混 合 劑 層
- 1 3 A , 1 3 B 電 解 質 片
- 1 4 基 材
- 1 5 保 護 材 料
- 1 6 雙 極 電 極
- 1 7 雙 極 電 極 集 電 體

【生物材料寄存】

【 0 2 0 7 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 2 0 8 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種漿料狀的電解質組成物，其含有：

1種或2種以上的聚合物；

無機氧化物粒子；

電解質鹽，其選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少1種；及，

溶劑，其選自由由下述式（1）表示之甘醇二甲醚類及離子液體所組成之群組中的至少1種；

其中，在構成前述1種或2種以上的聚合物的結構單元之中，包含第1結構單元與第2結構單元，該第1結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第2結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；

以前述電解質組成物所包含的聚合物總量作為基準計，前述1種或2種以上的聚合物的含量超過90質量%；

前述1種或2種以上的聚合物中，前述第1結構單元的含量相對於前述第2結構單元的含量之質量比為50/50以上；



式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數4以下的烷基或碳數4以下的氟烷基， k 表示1～6的整數。

【第2項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，含有下述共聚物來作為前述聚合物，該共聚物包含前述第1結構單元與前述第2結構單元雙方。

【第3項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，至少含有下述2種聚合物來作為前述聚合物，該2種聚合物為：包含前述第1結構單元之第1聚合物、與包含前述第2結構單元之第2聚合物。

【第4項】如請求項1～3中任一項所述之漿料狀的電解質組成物，其中，以前述電解質組成物總量作為基準計，前述聚合物的含量為3～50質量%。

【第5項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，前述無機氧化物粒子是選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及 BaTiO_3 所組成之群組中的至少1種的粒子。

【第6項】如請求項1或5所述之漿料狀的電解質組成物，其中，以前述電解質組成物總量作為基準計，前述無機氧化物粒子的含量為5～40質量%。

【第7項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，前述溶劑為由前述式(1)表示之甘醇二甲醚類。

【第8項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，前述溶劑為前述離子液體。

【第9項】如請求項1或8所述之漿料狀的電解質組成物，其中，前述離子液體含有選自由鏈狀四級鎢陽離子、哌啶鎢陽離子、吡咯啶鎢陽離子、吡啶鎢陽離子及咪唑鎢陽離子所組成之群組中的至少1種來作為陽離子成分；

前述離子液體含有由下述式(2)表示之陰離子成分的至少1種來作為陰離子成分；



m及n各自獨立地表示0~5的整數。

【第10項】如請求項1所述之漿料狀的電解質組成物，其中，以前述電解質組成物總量作為基準計，前述電解質鹽與前述溶劑的合計含量為25~70質量%。

【第11項】一種電解質片，其是由請求項1~10中任一項所述之漿料狀的電解質組成物所形成。

【第12項】一種二次電池，其具備：

正極；

負極；及，

設於前述正極及前述負極之間的電解質層，其由請求項1~10中任一項所述之漿料狀的電解質組成物所形成。

【第13項】一種電解質片的製造方法，其具備下述步驟：

將漿料配置於基材上之步驟，該漿料含有：1種或

2 種以上的聚合物；無機氧化物粒子；電解質鹽，其是選自由鋰鹽、鈉鹽、鈣鹽及鎂鹽所組成之群組中的至少 1 種；溶劑，其選自由由下述式（1）表示之甘醇二甲醚類及離子液體所組成之群組中的至少 1 種；及，分散介質；以及，

使前述分散介質揮發並在前述基材上形成電解質層之步驟；

其中，在構成前述 1 種或 2 種以上的聚合物的結構單元之中，包含第 1 結構單元與第 2 結構單元，該第 1 結構單元選自由四氟乙烯及偏二氟乙烯所組成之群組，該第 2 結構單元選自由六氟丙烯、丙烯酸、馬來酸、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸甲酯所組成之群組；

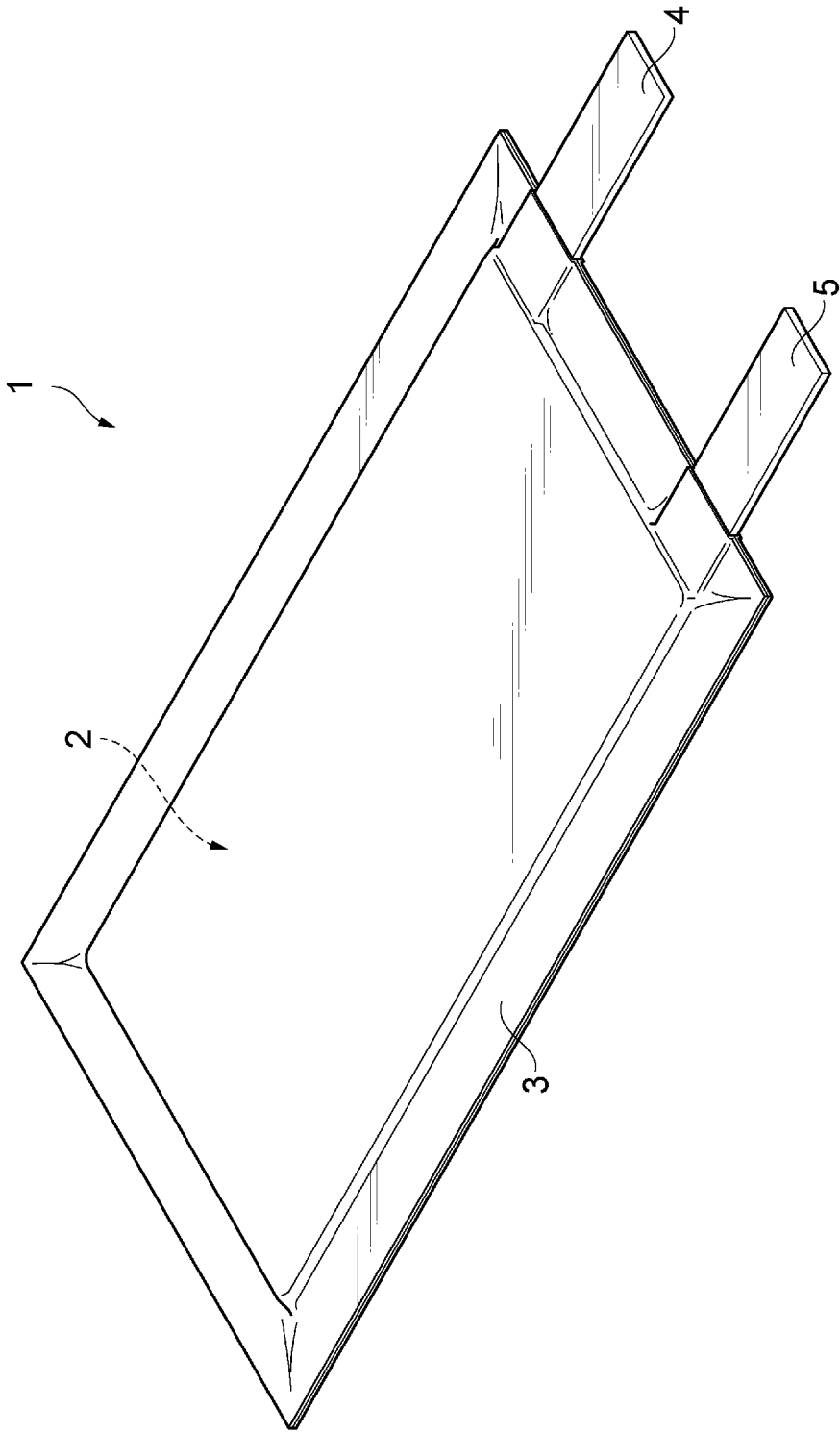
以前述漿料的固體成分所包含的聚合物總量作為基準計，前述 1 種或 2 種以上的聚合物的含量超過 90 質量 %；

前述 1 種或 2 種以上的聚合物中，前述第 1 結構單元的含量相對於前述第 2 結構單元的含量之質量比為 50/50 以上；

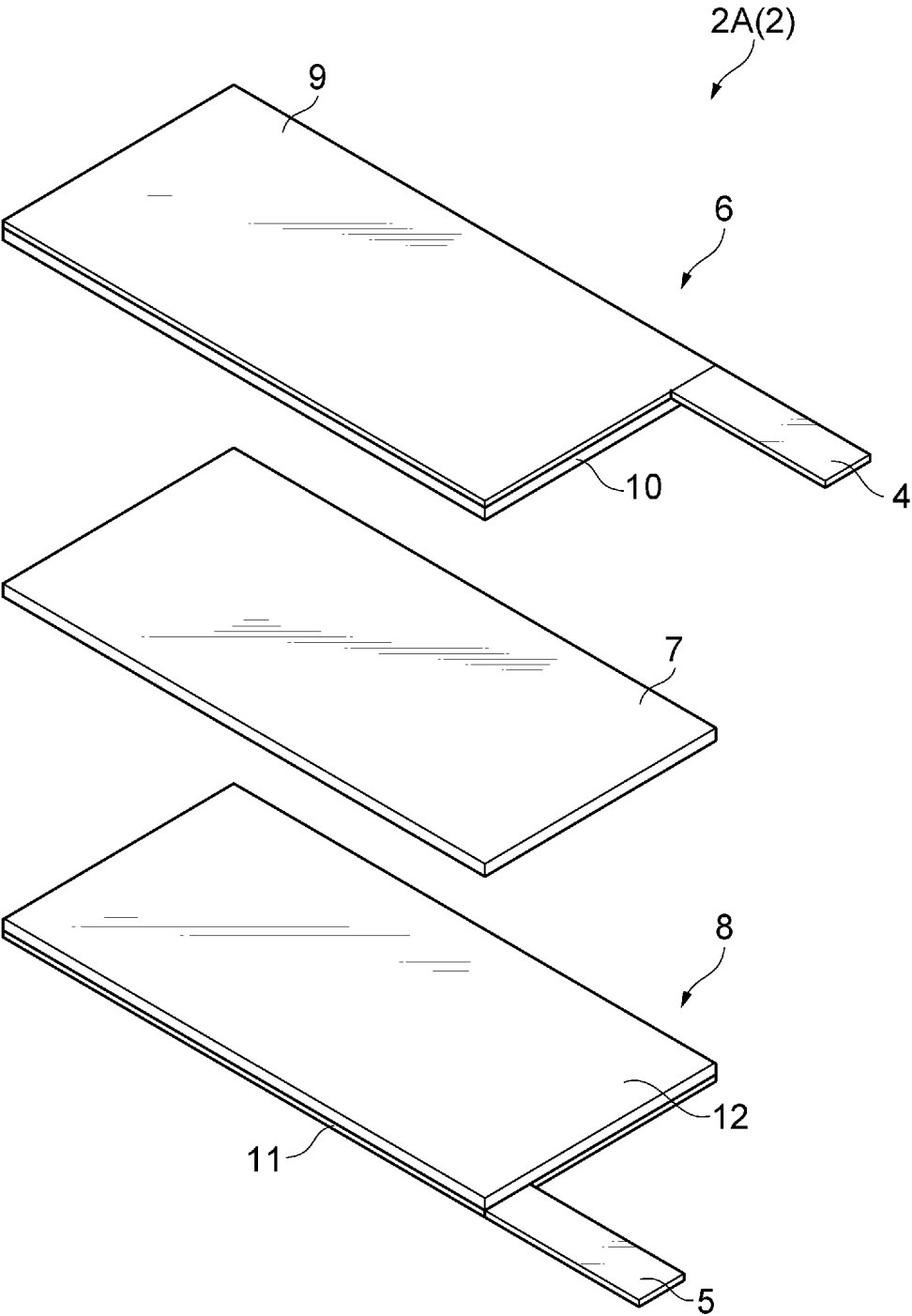


式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示碳數 4 以下的烷基或碳數 4 以下的氟烷基， k 表示 1～6 的整數。

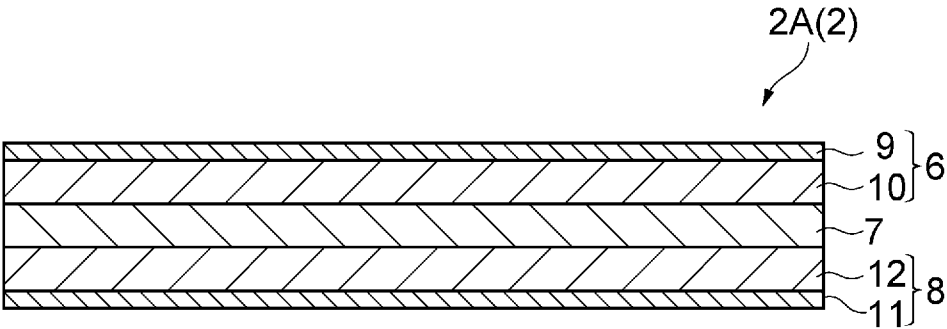
第1圖



第2圖

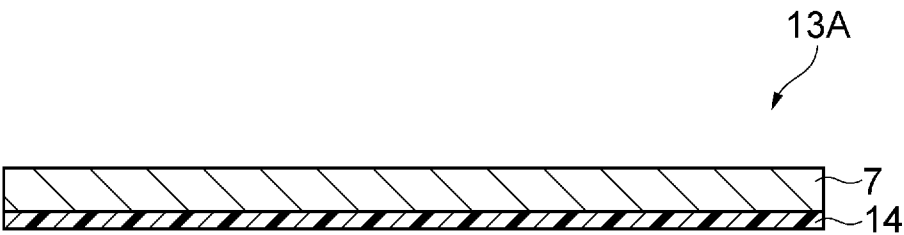


第3圖

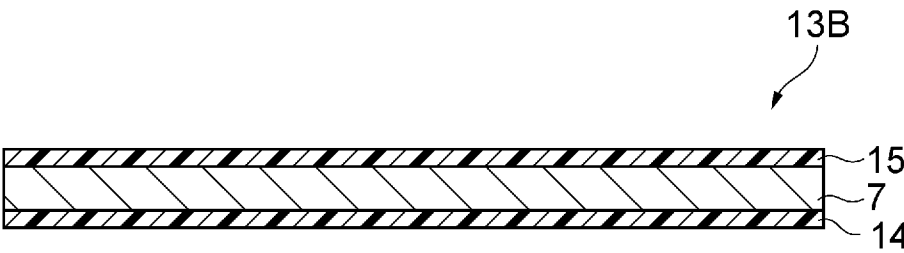


第4圖

(a)



(b)



第5圖

