



(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 I873339 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：110115751

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 30 日

(51) Int. Cl. : H01M10/056 (2010.01)

C08L27/16 (2006.01)

(30) 優先權：2020/05/01 日本

JP2020-081428

(71) 申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)  
日本(72) 發明人：谷明範 TANI, AKINORI (JP)；寺田純平 TERADA, JUNPEI (JP)；山田貴哉  
YAMADA, TAKAYA (JP)；藤原花英 FUJIWARA, KAE (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

CN 107039680A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 35 頁

(54) 名稱

高分子電解質、電化學裝置、高分子系固態電池、鋰離子二次電池及致動器

(57) 摘要

本發明提供一種於高分子系固態電池中能夠較佳地用作電解質之複合體、及使用上述複合體之各種電化學裝置。

本發明係一種複合體，其係以含氟彈性體及鹼金屬鹽作為必須成分者，且特徵在於：上述含氟彈性體係玻璃轉移溫度為 25°C 以下之非晶質之含氟彈性體，並且揮發分量相對於複合體整體為 0.1 質量% 以下。



I873339

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 高分子電解質、電化學裝置、高分子系固態電池、鋰離子二次電池及致動器

【英文發明名稱】 無

## 【中文】

本發明提供一種於高分子系固態電池中能夠較佳地用作電解質之複合體、及使用上述複合體之各種電化學裝置。

本發明係一種複合體，其係以含氟彈性體及鹼金屬鹽作為必須成分者，且特徵在於：

上述含氟彈性體係玻璃轉移溫度為 $25^{\circ}\text{C}$ 以下之非晶質之含氟彈性體，並且揮發分量相對於複合體整體為0.1質量%以下。

## 【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】 高分子電解質、電化學裝置、高分子系固態電池、鋰離子二次電池及致動器

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種複合體、高分子電解質、電化學裝置、高分子系固態電池及致動器。

### 【先前技術】

【0002】 近年來，開發了顯示出與非水電解液匹敵之高離子傳導性之固態電解質，加速了向全固態電池之實用化之開發。

【0003】 於專利文獻1中揭示有一種使非水電解質含浸於亞乙烯基系共聚物中而成之高分子電解質，該亞乙烯基系共聚物係以由偏二氟乙烯所衍生之重複單元35~99莫耳%、由四氟乙烯所衍生之重複單元1~50莫耳%、可與該等共聚之單體0~20莫耳%構成，且熔點為80℃以上，結晶度為20~80%。

【0004】 於專利文獻2中揭示有一種組成物，其係含有共聚有1~15質量%之四氟乙烯之偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物及可溶解鋰鹽之有機溶劑而成。

【0005】 於專利文獻3中揭示有一種高分子固態電解質，其係偏二氟乙烯與六氟丙烯之橡膠狀共聚物，且具有上述偏二氟乙烯之含量為55莫耳%~85莫耳%之非晶質之高分子、電解質鹽、有機溶劑及無機或有機填充劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：國際公開第1999/028916號

專利文獻2：日本特開2001-35534號公報

專利文獻3：日本特開平11-149825號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明之目的在於：提供一種能夠較佳地用作電解質之複合體、及使用上述複合體之各種電化學裝置。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明係關於一種複合體，其係以含氟彈性體及鹼金屬鹽作為必須成分者，且特徵在於：

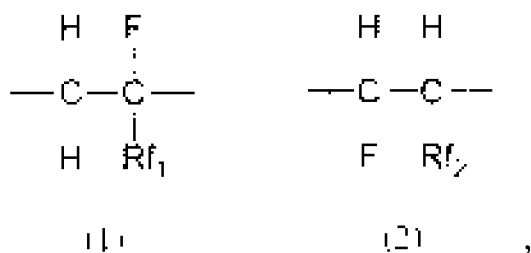
上述含氟彈性體係玻璃轉移溫度為25°C以下之非晶質之含氟彈性體，並且揮發分量相對於複合體整體為0.1質量%以下。

【0009】 上述含氟彈性體較佳為選自由偏二氟乙烯系氟橡膠、四氟乙烯/丙烯系氟橡膠、及四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚系氟橡膠所組成之群中之至少1種。

【0010】 上述含氟彈性體較佳為偏二氟乙烯系氟橡膠。

上述含氟彈性體較佳為包含選自由四氟乙烯（TFE）單元、六氟丙烯（HFP）單元、下述通式（1）所表示之含氟單體（1）單元及下述通式（2）所表示之含氟單體（2）單元所組成之群中之至少1種作為共聚成分。

【0011】



式中，Rf<sub>1</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基，

第2頁，共 31 頁(發明說明書)

Rf<sub>2</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基。

【0012】 於上述複合體中，較佳為上述鹼金屬鹽為選自LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>及LiBOB之至少一種鋰鹽，且上述鹼金屬鹽之含量相對於含氟彈性體為0.1~90質量%。

【0013】 上述複合體較佳為進而包含至少一種離子液體，該至少一種離子液體為選自將作為有機陽離子之1-丁基-3-甲基咪唑鎊（BMI）陽離子或N-甲基-N-丁基吡咯烷鎊（Pyr14）陽離子、與

作為陰離子之BF<sub>4</sub>陰離子或雙(三氟甲磺醯)亞胺（TFSI）陰離子組合而成者，且

上述離子液體之含量相對於含氟彈性體為1.0~500質量%。

【0014】 本發明亦係一種高分子電解質，其由上述複合體構成。

本發明亦係一種電化學裝置，其具備上述高分子電解質。

本發明亦係一種高分子系固態電池，其具備上述高分子電解質。

上述高分子系固態電池較佳為鋰離子二次電池。

【0015】 本發明亦係一種致動器，其具備上述高分子電解質。

[發明之效果]

【0016】 本發明之複合體係耐氧化性、阻燃性、離子傳導性等優異之含有氟彈性體之組成物，故而能夠較佳地用作固態二次電池等電化學裝置中之電解質。

### 【圖式簡單說明】

【0017】 [圖1]係實施例2、5及比較例1之耐氧化性試驗之數據。

### 【實施方式】

**【0018】** 以下，對本發明進行詳細說明。

近年來，作為固態電池之一種，開發了高分子系固態電池。上述高分子系固態電池通常具備由高分子、電解質、添加劑、塑化劑、電解液等構成之高分子電解質，無漏液之危險性，故而有具有較高之安全性之優點。

**【0019】** 作為上述高分子電解質所使用之高分子，亦進行了含氟高分子之開發。含氟高分子為耐氧化性、阻燃性等優異之成分，故而具有不易起火、可應用輾對輾方式等優點。

又，作為含氟高分子之一種，含氟彈性體亦正被研究用作電解質。含氟彈性體除上述含氟高分子之性能以外，亦具有密接性、柔軟性等提高等效果。本發明之目的在於：開發一種具有作為含氟彈性體之性能且離子傳導性優異之複合體。

**【0020】** 本發明之複合體藉由含有含氟彈性體作為必須成分，進而將揮發分量設為0.1質量%以下，從而兼具較高之離子傳導性與優異之耐氧化性、阻燃性。迄今為止用作高分子系固態電池之電解質之高分子組成物之揮發分量為10質量%左右，包含比本發明之複合體多之揮發成分。因此，具有使用溫度範圍受限、長期可靠性較差等缺點。

**【0021】** 又，專利文獻3所揭示之高分子固態電解質具有氟彈性體、電解質鹽、有機溶劑及填充劑。然而，專利文獻3係將使溶劑揮發後之氟橡膠膜浸漬於包含電解質鹽及溶劑之電解液，使其膨潤後用作SPE膜之發明，故不認為複合體整體之揮發分量為0.1質量%以下。

本案之複合體可於使揮發分量為0.1質量%以下之狀態用作電解質，可獲得特別優異之耐氧化性、阻燃性。

以下，對本發明之複合體進行詳細說明。

**【0022】** 本發明係以含氟彈性體及鹼金屬鹽作為必須成分之複合體。

上述含氟彈性體較佳為非晶性或低結晶性且具有較低之玻璃轉移溫度之氟

系聚合物。

上述含氟彈性體之玻璃轉移溫度為25°C以下。玻璃轉移溫度更佳為0°C以下。玻璃轉移溫度進而較佳為-5°C以下，最佳為-10°C以下。進而亦可設為-20°C以下。此處，關於玻璃轉移溫度，使用示差掃描熱量計(Hitachi Technoscience公司製造之X-DSC823e)，冷卻至-75°C後，以20°C/分鐘對10 mg之試樣進行升溫，藉此獲得DSC曲線，以表示DSC曲線之二次轉移前後之基準線之延長線與DSC曲線之反曲點之切線之交點的溫度作為玻璃轉移溫度。

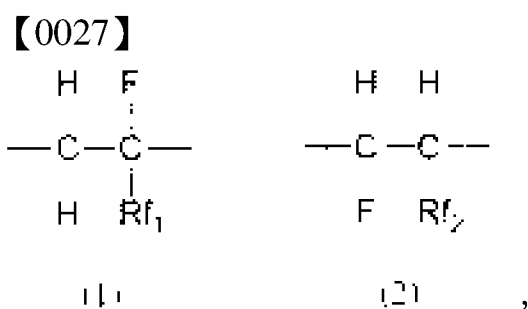
**【0023】** 所謂為非晶質意指於上述DSC曲線中不存在熔點峰。

**【0024】** 作為本發明之含氟彈性體，只要為滿足上述要件者即可，並無特別限定，可例舉偏二氟乙烯(VdF)系氟橡膠、四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)系氟橡膠、四氟乙烯(TFE)/全氟烷基乙烯基醚系氟橡膠、四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡膠、乙烯(Et)/六氟丙烯(HFP)系氟橡膠、乙烯(Et)/六氟丙烯(HFP)/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡膠、乙烯(Et)/六氟丙烯(HFP)/四氟乙烯(TFE)系氟橡膠、氟聚矽氧系氟橡膠或氟磷腈系氟橡膠等，該等可分別單獨使用，或者於不損及本發明之效果之範圍任意組合使用。該等中，更佳為VdF系氟橡膠、TFE/Pr系氟橡膠、TFE/全氟烷基乙烯基醚系氟橡膠，特佳為使用VdF系氟橡膠。

**【0025】** VdF系氟橡膠較佳為VdF單元係VdF單元與源自其他單體之單元之合計莫耳數之20莫耳%以上90莫耳%以下，更佳為40莫耳%以上85莫耳%以下。進而較佳之下限為45莫耳%，特佳之下限為50莫耳%。進而較佳之上限為80莫耳%。

**【0026】** 於本發明中，上述VdF系氟橡膠較佳為進而包含選自由四氟乙烯(TFE)單元、六氟丙烯(HFP)單元、下述通式(1)所表示之含氟單體(1)單元及下述通式(2)所表示之含氟單體(2)單元所組成之群中之至少1種作為

共聚成分。



式中，Rf<sub>1</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基。

Rf<sub>2</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基。

【0028】 通式(1)所表示之含氟單體(1)較佳為Rf<sub>1</sub>為直鏈氟烷基之單體，更佳為Rf<sub>1</sub>為直鏈全氟烷基之單體。Rf<sub>1</sub>之碳數較佳為1~6。作為通式(1)所表示之含氟單體，可例舉CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>等，其中，較佳為CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>所表示之2,3,3,3-四氟丙烯。

【0029】 上述式(2)所表示之含氟單體(2)較佳為Rf<sub>2</sub>為直鏈氟烷基之單體，更佳為Rf<sub>2</sub>為直鏈全氟烷基之單體。Rf<sub>2</sub>之碳數較佳為1~6。作為上述式(2)所表示之含氟單體(2)，可例舉CHF=CHCF<sub>3</sub>、CHF=CHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CHF=CHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CHF=CHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>等，其中，較佳為CHF=CHCF<sub>3</sub>所表示之1,3,3,3-四氟丙烯。

【0030】 又，除TFE單元、HFP單元、含氟單體(1)單元及含氟單體(2)單元以外，亦可包含源自其他共聚單體之重複單元。

【0031】 作為上述其他共聚單體，只要可與上述各單體共聚即可，並無特別限定，例如可例舉：全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、三氟氯乙烯(CTFE)、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟異丁烯、六氟異丁烯、氟乙烯、含有碘之氟化乙烯基醚等含氟單體；乙烯(Et)、丙烯(Pr)、烷基乙烯基醚等非含氟單體；提供交聯性基(固化位點(cure site))之單體；及反應性乳化劑等。可使用該等單體或化合物中之1種或組合使用2種以上。

【0032】 作為上述PAVE，更佳為全氟(甲基乙基醚) (PMVE)、全氟(丙基乙基醚) (PPVE)，特佳為PMVE。

【0033】 又，作為上述PAVE，亦可使用式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^c$ 所表示之全氟乙基醚。

(式中， $\text{Rf}^c$ 為碳數1~6之直鏈或支鏈狀全氟烷基、碳數5~6之環式全氟烷基或包含1~3個氧原子之碳數2~6之直鏈或支鏈狀全氟氧烷基)。例如，較佳為使用 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

【0034】 作為上述VdF系氟橡膠，較佳為選自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/CTFE/TFE共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物、VdF/TFE/Pr共聚物、VdF/Et/HFP共聚物、VdF/Et/HFP/TFE/PAVE共聚物、VdF/TFP/TFE共聚物及VdF/TFP共聚物所組成之群中之至少1種共聚物。

【0035】 該等中，較佳為選自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/TFP共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物及VdF/TFP/TFE共聚物所組成之群中之至少1種共聚物，更佳為選自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物及VdF/TFP共聚物所組成之群中之至少1種共聚物。

【0036】 VdF/HFP共聚物較佳為VdF/HFP之組成為(45~85)/(55~15)(莫耳%)，更佳為(50~80)/(50~20)(莫耳%)，進而較佳為(60~80)/(40~20)(莫耳%)。

VdF/HFP之組成亦較佳為(50~78)/(50~22)(莫耳%)。

【0037】 VdF/TFE/HFP共聚物較佳為VdF/TFE/HFP之組成為(30~80)/(4~35)/(10~35)(莫耳%)之共聚物。

【0038】 作為VdF/TFE/PAVE共聚物，較佳為VdF/TFE/PAVE之組成為(40

~80) / (3~40) / (15~35) (莫耳%) 之共聚物。

【0039】 作為VdF/HFP/PAVE共聚物，較佳為VdF/HFP/PAVE之組成為(65~90) / (3~25) / (3~25) (莫耳%) 之共聚物。

【0040】 作為VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物，較佳為VdF/HFP/TFE/PAVE之組成為(40~90) / (0~25) / (0~40) / (3~35) (莫耳%) 之共聚物，更佳為VdF/HFP/TFE/PAVE之組成為(40~80) / (3~25) / (3~40) / (3~25) (莫耳%) 之共聚物。

【0041】 作為該情形時之PAVE，例如可例舉PMVE、PPVE等，該等可分別單獨使用，或者任意組合使用。

【0042】 作為VdF/TFP共聚物，較佳為VdF/TFP單元為85/15~20/80 (莫耳%)，且VdF及TFP以外之其他單體單元為所有單體單元之0~50莫耳%者，更佳為VdF/TFP之莫耳%比為80/20~20/80。又，VdF/TFP之組成為78/22~50/50 (莫耳%) 亦為較佳之形態之一。

又，亦較佳為VdF/TFP為85/15~50/50 (莫耳%)，且VdF及TFP以外之其他單體單元為所有單體單元之1~50莫耳%者。作為VdF及TFP以外之其他單體，較佳為TFE、HFP、PMVE、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)、PPVE、CTFE、三氟乙烯、六氟異丁烯、氟乙烯、Et、Pr、烷基乙烯基醚、提供交聯性基之單體、及反應性乳化劑等作為上述VdF之共聚單體而例示之單體，其中，更佳為PMVE、CTFE、HFP、TFE。

【0043】 作為VdF/TFP/TFE共聚物，較佳為VdF/TFP/TFE之組成為(85~75) / (23~13) / (0.1~6) (莫耳%) 之共聚物。

【0044】 於本發明中，含氟彈性體之組成例如可藉由<sup>19</sup>F-NMR測定來測定。

【0045】 關於上述含氟彈性體，為了使密接性、柔軟性良好，且使對溶劑

之溶解性良好，數量平均分子量（Mn）較佳為7000～5000000，質量平均分子量（Mw）較佳為10000～10000000，Mw/Mn較佳為1.0～30.0，進而較佳為1.5～25.0。上述數量平均分子量（Mn）、質量平均分子量（Mw）及Mw/Mn係藉由GPC法所測得之值。

【0046】 關於上述含氟彈性體，100°C之慕尼黏度（ML1+10（100°C））較佳為2以上，更佳為5以上。又，就同樣地成型加工性良好之方面而言，較佳為200以下，更佳為150以下，進而較佳為100以下。慕尼黏度係依據ASTM-D1646及JIS K6300所測得之值。

【0047】 上述含氟彈性體可藉由一般之自由基聚合法來製造。聚合形態可為塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合及乳化聚合之任一形態，就工業上容易實施而言，較佳為乳化聚合。

【0048】 於聚合中，可使用聚合起始劑、鏈轉移劑、界面活性劑及溶劑，可分別使用先前公知者。於共聚物之聚合中，作為聚合起始劑，可使用油溶性自由基聚合起始劑或水溶性自由基起始劑。

【0049】 自由基聚合起始劑之添加量並無特別限定，只要為於聚合初期一次性、或逐次、或連續添加不會而顯著降低聚合速度之程度之量（例如，相對於水之濃度為數ppm）以上即可。上限為可自裝置面除去聚合反應熱之範圍。

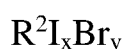
【0050】 作為界面活性劑，可使用非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑等先前公知者。添加量（相對於聚合水而言）較佳為10～5000 ppm。更佳為50～5000 ppm。

【0051】 作為溶劑，較佳為不具有鏈轉移性之溶劑。於溶液聚合之情形時，可例舉二氯五氟丙烷（R-225），於乳化聚合及懸浮聚合之情形時，可例舉水、水與水溶性有機溶劑之混合物、或水與非水溶性有機溶劑之混合物。

【0052】 於上述聚合中，作為鏈轉移劑，例如除丙二酸二甲酯、丙二酸二

乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯類以外，可例舉異戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、異丙醇、丙酮、各種硫醇、四氯化碳、環己烷等。

【0053】 作為鏈轉移劑，可使用溴化合物或碘化合物。作為使用溴化合物或碘化合物進行之聚合方法，例如可例舉以下方法：於實質無氧狀態，在溴化合物或碘化合物之存在下，進行加壓並同時於水介質中進行乳化聚合（碘轉移聚合）。作為所使用之溴化合物或碘化合物之代表例，例如可例舉下述通式所表示之化合物：



（式中，x及y分別為0~2之整數，且滿足 $1 \leq x + y \leq 2$ ， $R^2$ 為碳數1~16之飽和或不飽和之氟烴基或氯氟烴基、或碳數1~3之烴基，亦可包含氧原子）。

藉由使用溴化合物或碘化合物，碘或溴被導入至聚合物中，作為交聯點而發揮功能。

【0054】 作為碘化合物，例如可例舉1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrClCFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟丁-1-烯、2-溴-4-碘全氟丁-1-烯、苯之單碘單溴取代物、二碘單溴取代物、以及(2-碘乙基)及(2-溴乙基)取代物等，該等化合物可單獨使用，亦可相互組合使用。

【0055】 該等中，就聚合反應性、交聯反應性、獲得容易性等方面而言，較佳為使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

【0056】 上述含氟彈性體可為水性分散液、粉末等任何形態。於乳化聚合

之情形時，含氟彈性體之粉末可藉由使聚合完成之分散液絮凝，進行水洗、脫水、乾燥而獲得。絮凝可藉由添加硫酸鋁等無機鹽或無機酸、或施加機械剪力、或使分散液凍結而進行。於懸浮聚合之情形時，含氟彈性體之粉末可藉由自聚合完成之分散液中回收，進行乾燥而獲得。於溶液聚合之情形時，含氟彈性體之粉末可直接使含有含氟高分子之溶液乾燥而獲得，亦可藉由滴加不良溶劑進行純化而獲得。

**【0057】** 作為含氟彈性體，可使用1種，亦可使用2種以上。尤其，可為併用分子結構不同之2種共聚物之形態。作為上述併用分子結構不同之2種共聚物之形態，可例舉使用分子結構不同之2種共聚物（I）之形態、使用分子結構不同之2種共聚物（II）之形態、併用1種共聚物（I）與1種共聚物（II）之形態等。

**【0058】** 作為本發明之含氟彈性體，亦可使用市售之含氟彈性體。作為可使用之市售之含氟彈性體，可例舉大金工業股份有限公司製造之Dai-el等。

**【0059】** （鹼金屬鹽）

本發明之複合體含有鹼金屬鹽。

鹼金屬鹽可由MX表示，其係M為鹼金屬、X為抗衡陰離子之物質。上述鹼金屬鹽可單獨使用一種，亦能夠以混合物之形態使用兩種以上。

作為上述鹼金屬鹽，特佳為鋰鹽（即，LiX所表示之化合物）。

**【0060】** 作為上述鋰鹽，可使用任意鋰鹽，具體而言，可例舉以下之鋰鹽。例如可例舉：LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiTaF<sub>6</sub>、LiWF<sub>7</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiI、LiBr、LiCl、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>PFO<sub>3</sub>、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等無機鋰鹽；LiWOF<sub>5</sub>等鎢酸鋰類；

HCO<sub>2</sub>Li、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li、CH<sub>2</sub>FCO<sub>2</sub>Li、CHF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Li等羧酸鋰鹽類；

FSO<sub>3</sub>Li、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CH<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>Li、CHF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li、

CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li、甲基硫酸鋰、乙基硫酸鋰(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>Li)、2,2,2-三氟乙基硫酸鋰等具有S=O基之鋰鹽類；

LiTFSI、LiFSI、LiN(FCO)<sub>2</sub>、LiN(FCO)(FSO<sub>2</sub>)、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、雙全氟乙磺醯亞胺鋰、環狀1,2-全氟乙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,3-全氟丙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,2-乙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,3-丙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,4-全氟丁烷二磺醯亞胺鋰、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(FSO<sub>2</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(POF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等醯亞胺鋰鹽類；

LiC(FSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等甲基鋰鹽類；

另外，式：LiPF<sub>a</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>6-a</sub>（式中，a為0~5之整數，n為1~6之整數）所表示之鹽（例如，LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiBF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、LiBF<sub>3</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等含氟有機鋰鹽類；LiBOB、LiTDI、LiSCN、LiB(CN)<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、LiP(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>b</sub>H<sub>12-b</sub>（b為0~3之整數）等。

【0061】 其中，就具有提昇輸出特性或高速充電放電特性、高溫保存特性、循環特性等之效果之方面而言，特佳為LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiTaF<sub>6</sub>、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、FSO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、環狀1,2-全氟乙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,3-全氟丙烷二磺醯亞胺鋰、LiC(FSO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiBF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiBOB、LiTDI等，最佳為選自由LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>及LiBOB所組成之群中之至少1種鋰鹽。

【0062】 該等電解質鹽可單獨使用，亦可併用2種以上。併用2種以上時之較佳之一例係LiPF<sub>6</sub>與LiBF<sub>4</sub>之併用，具有提昇高溫保存特性、負載特性或循環特

性之效果。

【0063】 於本發明之複合體中，上述鹼金屬鹽之摻含量相對於含氟彈性體較佳為0.1質量%以上，更佳為1.0質量%以上。又，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

【0064】 又，另一例為無機鋰鹽與有機鋰鹽之併用，該兩者之併用具有抑制因高溫保存所導致之劣化之效果。作為有機鋰鹽，較佳為 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、環狀1,2-全氟乙烷二磺醯亞胺鋰、環狀1,3-全氟丙烷二磺醯亞胺鋰、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等。於該情形時，有機鋰鹽相對於複合體整體100質量%之比率較佳為0.1質量%以上，特佳為0.5質量%以上，又，較佳為30質量%以下，特佳為20質量%以下。

【0065】 複合體中之該等鹼金屬鹽之濃度只要不損及本發明之效果，則並無特別限制。就使複合體之導電率處於良好之範圍，確保良好之電池性能之方面而言，複合體中之鋰之總莫耳濃度較佳為0.3 mol/L以上，更佳為0.4 mol/L以上，進而較佳為0.5 mol/L以上，又，較佳為5.0 mol/L以下，更佳為4.5 mol/L以下，進而較佳為4.0 mol/L以下。

【0066】 若鋰之總莫耳濃度過低，則存在複合體之導電率不充分之情況，另一方面，若濃度過高，則存在由於黏度上升而導電率降低之情況，存在電池性能降低之情況。

【0067】 （離子液體）

本發明之複合體可進而包含離子液體。

上述「離子液體」係將有機陽離子與陰離子組合而成之由離子構成之液體。藉由包含離子液體，可提高離子傳導率。又，幾乎沒有蒸氣壓，且為不燃性亦為較佳之特徵。

【0068】 作為有機陽離子，並無特別限定，例如可例舉：二烷基咪唑鎊陽離子、三烷基咪唑鎊陽離子等咪唑鎊離子；四烷基鎂離子；烷基吡啶鎊離子；二烷基吡咯鎊離子；及二烷基哌啶鎊離子。

【0069】 關於作為該等有機陽離子之相對離子之陰離子，並無特別限定，例如可使用PF<sub>6</sub>陰離子、PF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>陰離子、PF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>陰離子、BF<sub>4</sub>陰離子、BF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>陰離子、BF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)陰離子、雙草酸基硼酸根陰離子、P(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>陰離子、Tf（三氟甲磺醯基）陰離子、Nf（九氟丁磺醯基）陰離子、雙(氟磺醯)亞胺陰離子、雙(三氟甲磺醯)亞胺（TFSI）陰離子、雙(五氟乙磺醯)亞胺陰離子、二氟基胺陰離子、鹵化物陰離子。

【0070】 作為上述離子液體，較佳為選自將作為有機陽離子之1-丁基-3-甲基咪唑鎊（BMI）陽離子或N-甲基-N-丁基吡咯鎊（Pyr14）陽離子、與作為陰離子之BF<sub>4</sub>陰離子或雙(三氟甲磺醯)亞胺（TFSI）陰離子組合而成者中之至少一種。

其中，特佳為TFSI。

【0071】 上述離子液體之含量相對於含氟彈性體較佳為1.0～500質量%。上述下限更佳為10質量%，上述上限更佳為300質量%。

【0072】 （其他添加劑）

作為其他添加劑，為了提昇導電性，可添加TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等金屬填料。上述添加劑之含量相對於含氟彈性體較佳為0.1～10質量%。更佳為0.2～5質量%。

【0073】 關於本發明之複合體，揮發成分相對於複合體整體為0.1質量%以下。藉由製成此種揮發成分極少者，具有長期可靠性之優點。

【0074】 本發明之複合體較佳為阻燃性。藉由使其為阻燃性，在可安全地用於各種電化學裝置之方面特佳。

再者，所謂「為阻燃性」意指於以下所詳述之實施例中之阻燃性之評價中，

獲得明火之火勢未蔓延之評價結果。

【0075】 藉由將揮發分量設為0.1質量%以下，兼具較高之離子傳導性與優異之耐氧化性、阻燃性、耐熱性、成膜性。迄今為止用作高分子系固態電池之電解質之高分子組成物之揮發分量為10質量%左右，包含比本發明之複合體多之揮發成分。因此，具有使用溫度範圍受限、長期可靠性較差等缺點。

【0076】 作為將上述複合體之揮發分量調節至該範圍內之方法，並無特別限定，例如可例舉對薄膜狀地獲得之複合體膜進行加熱減壓，使其乾燥之方法等。

再者，本發明中之揮發分量係藉由實施例中之下述之方法求出的值。

【0077】 （製造方法）

作為上述複合體之製造方法，並無特別限定，能夠以任意方法製備。例如，可藉由使上述含氟彈性體、鹼金屬鹽、離子液體、視需要使用之添加劑等於溶劑中分散，將所獲得之分散液塗布為薄膜狀之步驟而獲得。

【0078】 作為用於形成此種分散液之溶劑，只要為可使上述各成分溶解或分散之溶劑即可，其種類並無特別限制，可使用水系溶劑與有機系溶劑之任一者。作為水系溶劑，例如可例舉水、醇與水之混合溶劑等。作為有機系溶劑，例如可例舉：己烷等脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、甲基萘等芳香族烴類；喹啉、吡啶等雜環化合物；丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類；乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等酯類；二伸乙基三胺、N,N-二甲基胺基丙基胺等胺類；二乙醚、環氧丙烷、四氫呋喃（THF）等醚類；N-甲基吡咯啶酮（NMP）、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類；六甲基磷醯胺、二甲基亞砷等非質子性極性溶劑等。

又，亦可藉由不使用溶劑而對含氟彈性體、鹼金屬鹽、離子液體、視需要使用之添加劑等進行混練後，進行成形來製造。

【0079】 （電化學裝置）

本發明之複合體能夠較佳地用作各種電化學裝置之電解質。具備由該複合體構成之高分子電解質之電化學裝置亦為本發明之一。

作為上述電化學裝置，並無特別限定，可用於先前公知之電化學裝置。具體而言，可例舉：鋰離子電池等二次電池、鋰電池等一次電池、鈉離子電池、鎂離子電池、自由基電池、太陽電池（尤其是染料敏化型太陽電池）、燃料電池；

鋰離子電容器、混合電容器、電化學電容器、電雙層電容器等電容器；汽缸、擺動馬達、馬達等致動器；

鋁電解電容器、鉭電解電容器等各種電容器；

電致變色元件、電化學開關元件、各種電化學感測器等。

**【0080】** 其中，由於高電容且輸出較大，故而亦能夠較佳地用於因大量金屬離子之轉移所導致之體積變化較大之二次電池。

**【0081】** （二次固態電池）

本發明亦係具備上述本發明之複合體作為高分子電解質之二次固態電池。

本發明之二次固態電池係具備高分子電解質層之高分子系固態電池，該高分子電解質層係以由正極或負極活性物質、黏結劑及集電體構成之正極及負極、以及介於該正極及該負極之間之上述複合體構成者。作為此種二次固態電池，較佳為鋰離子電池。

**【0082】** 作為上述正極活性物質及負極活性物質，並無特別限定，可例舉鉛電池、鎳鎘電池、鎳氫電池、鋰離子電池、鹼金屬硫電池等二次電池、電雙層電容器等公知之電化學裝置所使用者。

**【0083】** （正極）

作為上述正極活性物質，並無特別限定，可例舉公知之電化學裝置所使用者。若對鋰離子二次電池之正極活性物質進行具體說明，則其只要為可電化學性地吸藏、釋放鋰離子者即可，並無特別限制，例如可例舉含有鋰之過渡金屬複合

氧化物、含有鋰之過渡金屬磷酸化合物、硫系材料、導電性高分子等。其中，作為正極活性物質，較佳為含有鋰之過渡金屬複合氧化物、含有鋰之過渡金屬磷酸化合物，特佳為產生高電壓之含有鋰之過渡金屬複合氧化物。

【0084】 作為含有鋰之過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可例舉：LiCoO<sub>2</sub>等鋰-鈷複合氧化物；LiNiO<sub>2</sub>等鋰-鎳複合氧化物；LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>等鋰-錳複合氧化物；以Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬取代作為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體之過渡金屬原子的一部分而成者等。作為上述經取代而成者，可例舉鋰-鎳-錳複合氧化物、鋰-鎳-鈷-鋁複合氧化物、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物、鋰-錳-鋁複合氧化物、鋰-鈷複合氧化物等，更具體而言，可例舉LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、LiMn<sub>1.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>、LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>等。

【0085】 作為含有鋰之過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為含有鋰之過渡金屬磷酸化合物之具體例，例如可例舉：LiFePO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、LiFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等磷酸鐵類；LiCoPO<sub>4</sub>等磷酸鈷類；以Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金屬取代作為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體之過渡金屬原子的一部分而成者等。

【0086】 就高電壓、高能量密度或充電放電循環特性等觀點而言，特佳為LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>。

【0087】 作為上述硫系材料，可例示包含硫原子之材料，較佳為選自由單

質硫、金屬硫化物及有機硫化物所組成之群中之至少1種，更佳為單質硫。上述金屬硫化物可為金屬多硫化物。上述有機硫化物可為有機多硫化物。

【0088】 作為上述金屬硫化物，可例舉： $\text{LiS}_x$  ( $0 < x \leq 8$ ) 所表示之化合物； $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $0 < x \leq 8$ ) 所表示之化合物； $\text{TiS}_2$  或  $\text{MoS}_2$  等具有二維層狀結構之化合物；通式  $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $\text{Me}$  為以  $\text{Pb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  為代表之各種過渡金屬) 所表示之具有牢固之三維骨架結構之謝夫爾化合物等。

【0089】 作為上述有機硫化物，可例舉碳硫醚化合物等。

【0090】 上述有機硫化物有時會載持於碳等具有細孔之材料，作為碳複合材料使用。作為碳複合材料中所包含之硫之含量，就循環性能更加優異，且過電壓進而降低而言，相對於上述碳複合材料，較佳為10~99質量%，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，特佳為40質量%以上，又，較佳為85質量%以下。

於上述正極活性物質為上述硫單質之情形時，上述正極活性物質所包含之硫之含量與上述硫單質之含量相等。

【0091】 作為導電性高分子，可例舉P摻雜型之導電性高分子或N摻雜型之導電性高分子。作為導電性高分子，可例舉聚乙炔系、聚苯系、雜環高分子、離子性高分子、梯狀及網狀高分子等。

【0092】 再者，於本發明中，正極活性物質可單獨使用1種，亦能夠以任意組合及比率併用不同組成或不同粉體物性之2種以上。

【0093】 上述正極較佳為進而包含黏結劑、增黏劑、導電助劑等。

作為上述黏結劑，只要為對製造電極時所使用之溶劑或電解液安全之材料即可，可使用任意者，例如可例舉聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、SBR（苯乙烯-丁二烯橡膠）、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醯亞胺、

芳香族聚醯胺、纖維素、硝化纖維素、NBR（丙烯腈-丁二烯橡膠）、氟橡膠、乙烯-丙烯橡膠、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氫化物、EPDM（乙烯-丙烯-二烯三元共聚物）、苯乙烯-乙炔-丁二烯-乙炔共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氫化物、對排1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙炔-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-乙炔共聚物、具有鹼金屬離子（尤其是鋰離子）之離子傳導性之高分子組成物等。再者，該等物質可單獨使用1種，亦能夠以任意組合及比率併用2種以上。

**【0094】** 上述黏結劑之含量以正極活性物質層中之黏結劑之比率計，通常為0.1質量%以上，較佳為1質量%以上，進而較佳為1.5質量%以上，又，通常為80質量%以下，較佳為60質量%以下，進而較佳為40質量%以下，最佳為10質量%以下。若黏結劑之比率過低，則存在無法充分保持正極活性物質而正極之機械強度不足，使循環特性等電池性能變差之情況。另一方面，若過高，則存在導致電池電容或導電性降低之情況。

**【0095】** 作為上述增黏劑，可例舉羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥甲基纖維素、乙基纖維素、聚乙烯醇、氧化澱粉、磷酸化澱粉、酪蛋白及該等之鹽等。該等可單獨使用1種，亦能夠以任意組合及比率併用2種以上。

**【0096】** 增黏劑相對於正極活性物質之比率通常為0.1質量%以上，較佳為0.2質量%以上，更佳為0.3質量%以上，又，通常為5質量%以下，較佳為3質量%以下，更佳為2質量%以下之範圍。若低於該範圍，則塗布性會顯著降低。若高於該範圍，則會產生正極活性物質層中所占之活性物質之比率降低、電池電容降低之問題或正極活性物質間之電阻增大之問題。

**【0097】** 作為導電助劑，只要可提昇電解質之導電性即可，並無特別限定，例如可例舉如下等：乙炔黑、科琴黑（Ketjenblack）等碳黑；多層奈米碳管、單層奈米碳管、奈米碳纖維、石墨烯及氣相生長碳纖維（VGCF）等碳纖維；SUS

粉、鋁粉等金屬粉末。

**【0098】** (負極)

負極由包含負極活性物質之負極活性物質層及集電體構成。作為上述負極活性物質，並無特別限定，可例舉公知之電化學裝置所使用者。若對鋰離子二次電池之負極活性物質進行具體說明，則其只要為可電化學性地吸藏、釋放鋰離子者即可，並無特別限制。作為具體例，可例舉碳質材料、合金系材料、含有鋰之金屬複合氧化物材料、導電性高分子等。該等可單獨使用1種，亦可任意組合併用2種以上。

**【0099】** 作為可吸藏、釋放鋰之碳質材料，較佳為藉由對由各種原料所得之易石墨性瀝青進行高溫處理而製造之人造石墨或純化天然石墨、或者利用瀝青或其他有機物對該等石墨實施表面處理後進行碳化而獲得者，選自下述碳質材料者因初始不可逆電容、高電流密度充電放電特性之平衡較佳，故而更佳：天然石墨；人造石墨；於400~3200°C之範圍對人造碳質物質以及人造石墨質物質進行1次以上熱處理而成之碳質材料；負極活性物質層係由至少2種以上之具有不同結晶性之碳質構成，且/或具有該不同結晶性之碳質相接之界面的碳質材料；負極活性物質層具有至少2種以上之不同配向性之碳質相接之界面的碳質材料。又，該等碳材料可單獨使用1種，亦能夠以任意組合及比率併用2種以上。

**【0100】** 作為上述於400~3200°C之範圍對人造碳質物質以及人造石墨質物質進行1次以上熱處理而成之碳質材料，可例舉：奈米碳管、石墨烯、煤系焦炭、石油系焦炭、煤系瀝青、石油系瀝青及對該等瀝青進行氧化處理而成者、針狀焦炭、瀝青焦炭及將該等一部分石墨化而成之碳劑、爐黑、乙炔黑、瀝青系碳纖維等有機物之熱分解物、可碳化之有機物及該等之碳化物、或使可碳化之有機物溶解於苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有機溶劑而成之溶液及該等之碳化物等。

**【0101】** 作為用作上述負極活性物質之金屬材料（其中，鋰鈦複合氧化物除外），只要可吸藏、釋放鋰即可，可為鋰單質、形成鋰合金之單質金屬及合金、或者該等之氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硫化物或磷化物等化合物之任一者，並無特別限制。作為形成鋰合金之單質金屬及合金，較佳為包含13族及14族之金屬、半金屬元素之材料，更佳為鋁、矽及錫（以下，簡稱為「特定金屬元素」）之單質金屬及包含該等原子之合金或化合物。該等可單獨使用1種，亦能夠以任意組合及比率併用2種以上。

**【0102】** 作為具有選自特定金屬元素之至少1種原子之負極活性物質，可例舉：任一種特定金屬元素之金屬單質；由2種以上之特定金屬元素構成之合金；由1種或2種以上之特定金屬元素與其他1種或2種以上之金屬元素構成的合金；以及含有1種或2種以上之特定金屬元素之化合物；及該化合物之氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硫化物或磷化物等複合化合物。藉由使用該等金屬單質、合金或金屬化合物作為負極活性物質，可實現電池之高電容化。

**【0103】** 關於可與Li進行合金化之金屬粒子，先前公知之任一者均可使用，就電容與循環壽命之方面而言，金屬粒子較佳為選自由例如Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等所組成之群中之金屬或其化合物。又，可使用由2種以上之金屬構成之合金，金屬粒子亦可為藉由2種以上之金屬元素而形成之合金粒子。該等中，較佳為選自由Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及W所組成之群中之金屬或其金屬化合物。

作為金屬化合物，可例舉金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物等。又，亦可使用由2種以上之金屬構成之合金。

**【0104】** 又，亦可例舉該等複合化合物與金屬單質、合金或非金屬元素等多種元素複雜結合而成之化合物。具體而言，例如矽或錫可使用該等元素與不作為負極而運作之金屬之合金。例如，於為錫之情形時，亦可使用以錫與除矽以外

作為負極而發揮作用之金屬、以及不作為負極而運作之金屬、及非金屬元素之組合之形式包含5~6種元素之複雜化合物。

**【0105】** 可與Li進行合金化之金屬粒子中，較佳為Si或Si金屬化合物。Si金屬化合物較佳為Si金屬氧化物。Si或Si金屬化合物就高電容化之方面而言較佳。於本說明書中，將Si或Si金屬化合物總稱為Si化合物。作為Si化合物，具體而言，可例舉SiO<sub>x</sub>、SiN<sub>x</sub>、SiC<sub>x</sub>、SiZ<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Z=C、N)等。Si化合物較佳為Si金屬氧化物，Si金屬氧化物若以通式表示，則為SiO<sub>x</sub>。該通式SiO<sub>x</sub>能夠以二氧化Si (SiO<sub>2</sub>) 與金屬Si (Si) 作為原料而獲得，其x之值通常為0 ≤ x < 2。SiO<sub>x</sub>與石墨相比，理論電容較大，進而，非晶質Si或奈米尺寸之Si結晶容易使鋰離子等鹼性離子進出，可獲得高電容。

具體而言，Si金屬氧化物由SiO<sub>x</sub>表示，x為0 ≤ x < 2，更佳為0.2以上1.8以下，進而較佳為0.4以上1.6以下，特佳為0.6以上1.4以下，尤佳為X=0。若為該範圍，則於高電容之同時可減少因Li與氧之結合所導致之不可逆電容。

**【0106】** 又，可例舉將Si或Sn作為第一構成元素，除此之外，包含第2、第3構成元素之複合材料。第2構成元素例如為鈷、鐵、鎂、鈦、釩、鉻、錳、鎳、銅、鋅、鎳及鉛中之至少1種。第3構成元素例如為硼、碳、鋁及磷中之至少1種。

**【0107】** 作為用作負極活性物質之含有鋰之金屬複合氧化物材料，只要可吸藏、釋放鋰即可，並無特別限制，就高電流密度充電放電特性之方面而言，較佳為含有鈦及鋰之材料，更佳為包含鈦之含有鋰之複合金屬氧化物材料，進而較佳為鋰與鈦之複合氧化物（以下，簡稱為「鋰鈦複合氧化物」）。即，若使電池用負極活性物質含有具有尖晶石結構之鋰鈦複合氧化物來使用，則輸出電阻大幅度降低，故而特佳。

**【0108】** 作為上述鋰鈦複合氧化物，較佳為下述通式所表示之化合物：



[式中，M表示選自由Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及Nb所組成之群中之至少1種元素]。

上述組成中，滿足下述條件之結構由於電池性能之平衡良好，故而特佳。

$$(i) 1.2 \leq x \leq 1.4, 1.5 \leq y \leq 1.7, z = 0$$

$$(ii) 0.9 \leq x \leq 1.1, 1.9 \leq y \leq 2.1, z = 0$$

$$(iii) 0.7 \leq x \leq 0.9, 2.1 \leq y \leq 2.3, z = 0$$

【0109】 關於上述化合物之特佳之代表組成，(i)中為 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ，(ii)中為 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ ，(iii)中為 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。又，關於 $Z \neq 0$ 之結構，例如，作為較佳者，可例舉 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 。

【0110】 上述負極較佳為進而包含黏結劑、增黏劑、導電助劑。

【0111】 作為上述黏結劑，可例舉與上述可用於正極之黏結劑相同者。黏結劑相對於負極活性物質之比率較佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，特佳為0.6質量%以上，又，較佳為20質量%以下，更佳為15質量%以下，進而較佳為10質量%以下，特佳為8質量%以下。若黏結劑相對於負極活性物質之比率高於上述範圍，則存在黏結劑量無助於電池電容之黏結劑比率增加，導致電池電容降低之情況。又，若低於上述範圍，則存在導致負極電極之強度降低之情況。

【0112】 尤其，於主要成分含有以SBR為代表之橡膠狀高分子之情形時，黏結劑相對於負極活性物質之比率通常為0.1質量%以上，較佳為0.5質量%以上，進而較佳為0.6質量%以上，又，通常為5質量%以下，較佳為3質量%以下，進而較佳為2質量%以下。又，於主要成分含有以聚偏二氟乙烯為代表之氟系高分子之情形時，黏結劑相對於負極活性物質之比率通常為1質量%以上，較佳為2質量%以上，進而較佳為3質量%以上，又，通常為15質量%以下，較佳為10質量%以下，進而較佳為8質量%以下。又，於主要成分含有以聚丙烯酸為代表之非氟系

高分子之情形時，黏結劑相對於負極活性物質之比率通常為0.1質量%以上，較佳為0.5質量%以上，進而較佳為0.6質量%以上，又，通常為5質量%以下，較佳為3質量%以下，進而較佳為2質量%以下。

【0113】 作為上述增黏劑，可例舉與上述可用於正極之增黏劑相同者。增黏劑相對於負極活性物質之比率通常為0.1質量%以上，較佳為0.5質量%以上，進而較佳為0.6質量%以上，又，通常為5質量%以下，較佳為3質量%以下，進而較佳為2質量%以下。若增黏劑相對於負極活性物質之比率低於上述範圍，則塗布性有時會顯著降低。又，若高於上述範圍，則存在負極活性物質層中負極活性物質所占之比率降低、電池電容降低之問題或負極活性物質間之電阻增大之情況。

【0114】 作為導電助劑，只要可提昇電解質之導電性即可，並無特別限定，可例舉與上述可用於正極之增黏劑相同者。

【0115】 作為上述集電體（正極集電體及負極集電體），例如可例舉鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鎳、鈦等金屬箔或金屬網等。其中，作為正極集電體，較佳為鋁箔等，作為負極集電體，較佳為銅箔等。

#### 【0116】 （二次固態電池之製造方法）

作為本發明之二次固態電池之製造方法，並無特別限定，可藉由先前公知之方法來製造。作為電極之製造方法，例如，於使黏結劑溶解或分散於分散介質而成之溶液或分散液分散、混合上述電極活性物質而製備電極合劑。將所獲得之電極合劑均勻塗布於金屬箔或金屬網等集電體，進行乾燥，視需要進行加壓，於集電體上形成較薄之電極合劑層，從而製成薄膜狀電極。

【0117】 此外，例如可先將黏結劑與電極活性物質加以混合後，添加上述分散介質，製作合劑。又，亦可對黏結劑及電極活性物質進行加熱熔融，預先利用擠出機擠出而製作薄膜之合劑，貼合於塗布有導電性接著劑或通用性有機溶

劑之集電體上而製作電極片。進而，可於預先進行了預成形之電極活性物質塗布黏結劑之溶液或分散液。

#### 實施例

**【0118】** 以下，根據實施例對本發明進行具體說明。於以下之實施例中，只要不特別提及，「份」「%」分別表示「質量份」「質量%」。

#### **【0119】 製造例1 含氟彈性體1之製造**

向3 L之不鏽鋼製高壓釜加入1650 ml之純水，進行氮氣置換，以六氟丙烯（HFP）形成微加壓狀態，以380 rpm進行攪拌，並同時將溫度調節至80°C，壓入HFP直至成為0.23 MPa為止，進而壓入偏二氟乙烯（VdF）與HFP之莫耳比為78.2/21.8之混合液單體直至成為1.472 MPa為止。利用0.097 cc氮氣壓入2-甲基丁烷，利用氮氣壓入將36.4 g之過硫酸銨溶解於80 ml之純水而成者，開始聚合。壓力下降至1.44 MPa時，利用連續單體升壓至1.50 MPa。反覆進行該操作，約9.3小時後，添加607 g之連續單體時，釋放出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收2299 g之分散液。分散液之固形物成分含量為26.9 wt%。向該分散液添加氯化鎂進行絮凝，並進行乾燥，藉此獲得610 g之高分子。所獲得之高分子以莫耳比22.1/77.9之比率包含HFP及VdF。所獲得之高分子之慕尼黏度（ML1+10（140°C））為77，T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-18°C。又，第二輪操作未確認到溶解熱。

#### **【0120】 製造例2 含氟彈性體2之製造**

向3 L之不鏽鋼製高壓釜加入1716 ml之純水、0.3432 g之 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 之50%水溶液、3.421 g之 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COONH}_4$ 之50%水溶液，進行氮氣置換，以六氟丙烯（HFP）形成微加壓狀態，以560 rpm進行攪拌，並同時將溫度調節至80°C，壓入HFP直至成為0.56 MPa為止，壓入VdF直至成為0.69 MPa為止，進而壓入VdF、TFE及HFP之莫耳比為70.2/11.4/18.3之混合液單體直至成為2.000 MPa為止。利用氮氣壓入將0.0218 g之

過硫酸銨溶解於4 ml之純水而成者，開始聚合。達到連續單體12 g時，添加2.5022 g之1,4-二碘全氟丁烷。壓力下降至1.97 MPa時，利用連續單體升壓至2.03 MPa。反覆進行該操作，約5.0小時後，添加572 g之連續單體時，釋放出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收2302 g之分散液。分散液之固形物成分含量為23.5 wt%。向該分散液添加硫酸鋁進行絮凝，並進行乾燥，藉此獲得571 g之高分子。所獲得之高分子以莫耳比69.9/11.6/18.5之比率包含VdF、TFE及HFP。所獲得之高分子之慕尼黑黏度（ML1 + 10 (121°C)）為50，T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-20°C。又，第二輪操作未確認到熔解熱。

#### 【0121】 製造例3 含氟彈性體3之製造

調整材料比率，以與含氟彈性體2相同之步驟獲得高分子。所獲得之高分子以莫耳比77.2/6.2/16.6之比率包含VdF、TFE及HFP。所獲得之高分子之慕尼黑黏度（ML1 + 10 (121°C)）為50，T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-20°C。又，第二輪操作未確認到熔解熱。

#### 【0122】 製造例4 含氟彈性體4

向 82 L 之不鏽鋼製之高壓釜加入 44 L 之純水、8.8 g 之  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$  之 50% 水溶液、176 g 之  $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$  之 50% 水溶液，利用氮氣對系統內進行充分置換。以 230 rpm 進行攪拌，並同時將溫度調節至 80°C 後，以使初始槽內單體組成為 VdF/TFE/HFP = 19/11/70 莫耳%、1.52 MPa 之方式壓入單體。繼而，利用氮氣壓入將 1.0 g 之 APS（過硫酸銨）溶解於 220 ml 之純水而成之聚合起始劑溶液，開始反應。隨著聚合之進行內壓下降至 1.42 MPa 時，壓入作為追加單體之 VdF/TFE/HFP = 51/20/29 莫耳% 之混合單體直至內壓成為 1.52 MPa 為止。此時，壓入 37 g 之二碘化合物  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 。反覆進行升壓、降壓，每 3 個小時利用氮氣壓入 1.0 g 之 APS/220 ml 之純水的水溶液，繼續聚合反應。追加 14000 g 之混合單體時，釋放出未反應單體，

對高壓釜進行冷卻，獲得固形物成分濃度為22.5質量%之氟橡膠之分散液。該氟橡膠之共聚組成為VdF/TFE/HFP = 50/20/30（莫耳%），慕尼黏度（ML1 + 10（100°C））為88。T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-7°C。又，第二輪操作未確認到熔解熱。

**【0123】 製造例5 含氟彈性體5**

向3 L之不鏽鋼製高壓釜加入1500 ml之純水、0.3001 g之CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>之50%水溶液、6.001 g之C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>COONH<sub>4</sub>之50%水溶液，進行氮氣置換，以偏二氟乙烯（VdF）形成微加壓狀態，以600 rpm進行攪拌，並同時將溫度調節至80°C，壓入VdF直至成為1.22 MPa為止，進而壓入VdF與2,3,3,3-四氟丙烯之莫耳比為77.2/22.8之混合液單體直至成為1.501 MPa為止。利用氮氣壓入將0.1 g之過硫酸銨溶解於4 ml之純水而成者，開始聚合。達到連續單體11 g時，添加1.6738 g之1,1,1,2,3,3,3-七氟-2-碘丙烷。壓力下降至1.44 MPa時，利用連續單體升壓至1.50 MPa。反覆進行該操作，約6.2小時後，添加521 g之連續單體時，釋放出高壓釜內之氣體，進行冷卻，回收2087 g之分散液。分散液之固形物成分含量為26.08 wt%。向該分散液添加氯化鈣進行絮凝，並進行乾燥，藉此獲得524.3 g之高分子。所獲得之高分子以莫耳比23.1/76.9之比率包含2,3,3,3-四氟丙烯及VdF。所獲得之高分子之慕尼黏度（ML1 + 10（140°C））為60，T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-14°C。又，第二輪操作未確認到熔解熱。

**【0124】 製造例6 含氟彈性體6**

使用與製造例5相同之步驟，調整組成比，以莫耳比39.9/60.1之比率包含2,3,3,3-四氟丙烯與VdF。所獲得之高分子之慕尼黏度（ML1 + 10（140°C））為30，T<sub>g</sub>藉由DSC確定為-10°C。又，第二輪操作未確認到熔解熱。

**【0125】 作為比較例，使用和光純藥製造之聚環氧乙烷。**

**【0126】 實施例1~6、比較例1 複合體之製造**

對於所獲得之含氟彈性體1~6及聚環氧乙烷，將20質量%之作為鹼金屬鹽之

LiTFSI、60質量%之作為離子液體之BMI-TFSI溶解於二甲基甲醯胺（DMF），製備高分子電解質溶液1~7。使用敷料器（applicator），將高分子電解質溶液澆鑄於銅箔，以乾燥後成為60 μm左右之厚度之方式進行調整。於100°C對所澆鑄之高分子電解質溶液進行24小時減壓乾燥，藉此製作複合體膜1~7。

**【0127】** （揮發分量之測定）

進而於100°C對以上述方式製作之複合體膜進行48小時加熱減壓，根據乾燥前後之質量變化算出揮發分量。

**【0128】** （燃燒性試驗）

將所製作之複合體膜暴露於點火器之明火中3秒，藉由目視觀察火焰之蔓延容易性與燃燒性。於火勢未蔓延之情形時，判斷為阻燃性。

**【0129】** （離子傳導率之測定）

作為本測定用樣品，使用與實施例1~6相同之複合體。將複合體膜沖切為φ13 mm之尺寸，以不鏽鋼作為工作電極及相對電極，製成雙極電池。所製成之電池於設定為60°C之恆溫槽內使用導線連接於複交流阻抗測定裝置，為使電解質與電極充分融合而放置3小時後，進行測定，根據下述式算出離子傳導率。

$$\sigma = C/R \quad (C = l/S)$$

此處， $l$ 表示試樣之厚度， $S$ 表示其面積， $R$ 表示電阻。

由表3之結果可知，實施例1~6之複合體膜顯示出作為高分子系固態電池之電解質而言充分之離子電導率。

**【0130】** （耐氧化性之評價）

藉由LSV法（Linear Sweep Voltammetry，線性掃描伏安法）對複合體膜之耐氧化性進行評價。關於LSV測定，使用以碳酸丙烯酯作為溶劑，添加有3質量%之LiTFSI之溶劑。製備2種向該溶液添加1質量%之上述高分子（實施例2、5或比較例1）而成者。向測定容器加入預先製備之各測定溶液，浸入鉑電極作為工作

電極、浸入鋰金屬作為相對電極及參考電極，製成LSV測定用電池，自OCV(open circuit voltage，開路電壓)以掃描速度5 mV/s向氧化側掃描電位直至8 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)，進行測定。將結果示於圖1。實施例2及5顯示出具有較高之耐氧化性。

【0131】 [表1]

	組成比
含氟彈性體1	VdF : HFP = 78 : 22
含氟彈性體2	VdF : TFE : HFP = 70 : 12 : 18
含氟彈性體3	VdF : TFE : HFP = 77 : 6 : 17
含氟彈性體4	VdF : TFE : HFP = 50 : 20 : 30
含氟彈性體5	VdF : TFP = 77 : 23
含氟彈性體6	VdF : TFP = 60 : 40
比較例	聚環氧乙烷

【0132】 [表2]

	含氟彈性體	揮發分量 (質量%)
實施例1	含氟彈性體1	< 0.01
實施例2	含氟彈性體2	< 0.01
實施例3	含氟彈性體3	< 0.01
實施例4	含氟彈性體4	< 0.01
實施例5	含氟彈性體5	< 0.01
實施例6	含氟彈性體6	< 0.01
比較例1	聚環氧乙烷	< 0.01

【0133】 [表3]

	電解質	離子傳導率 (S/cm)
實施例1	含氟彈性體1	$3.5 \times 10^{-7}$
實施例2	含氟彈性體2	$2.7 \times 10^{-8}$
實施例3	含氟彈性體3	$2.0 \times 10^{-8}$
實施例4	含氟彈性體4	$8.3 \times 10^{-8}$
實施例5	含氟彈性體5	$9.9 \times 10^{-7}$
實施例6	含氟彈性體6	$4.9 \times 10^{-7}$

【0134】 [表4]

	電解質	阻燃性
實施例1	含氟彈性體1	○
實施例2	含氟彈性體2	○
實施例3	含氟彈性體3	○
實施例4	含氟彈性體4	○
實施例5	含氟彈性體5	○
實施例6	含氟彈性體6	○
比較例1	聚環氧乙烷	x

## 【0135】 (鋰離子二次電池之製作)

## [正極之製作]

將95質量%之作為正極活性物質之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NMC)、3質量%之作為導電材料之乙炔黑、及2質量%之作為黏結劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 於N-甲基吡咯啉酮溶劑中加以混合，進行漿化。將所獲得之漿料塗布於預先塗布有導電助劑之厚度 $15\ \mu\text{m}$ 之鋁箔之單面，進行乾燥，利用加壓機進行輥壓，對所獲得者進行切割，作為正極1。除使用 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LNMO) 作為正極活性物質以外，以與上述相同之方式製作正極2。

## 【0136】 [負極之製作]

向98質量份之碳質材料 (石墨) 添加1質量份之羧甲基纖維素鈉之水性分散體 (羧甲基纖維素鈉之濃度為1質量%) 及1質量份之苯乙烯-丁二烯橡膠之水性分散體 (苯乙烯-丁二烯橡膠之濃度為50質量%) 作為增黏劑及黏合劑，利用分散器加以混合而進行漿化。將所獲得之漿料塗布於厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔並進行乾燥，利用加壓機進行壓延，對所獲得者進行切割，作為負極。

## 【0137】 [鋁層壓電池之製作]

使上述正極、複合體膜1、負極相對向，利用輥壓機進行壓延，提高密接性。

其後，沖切、安裝電極片、密封、預充電後，進行老化，製作設計電容為1 Ah之鋰離子二次電池1。除使用正極2以外，以與上述相同之方式，製作鋰離子二次電池2。

**【0138】** [初始放電電容之評價]

於利用板夾住上述所製造之二次電池1進行加壓之狀態下，於25°C以相當於0.1 C之電流對電池進行定電流-定電壓充電直至4.2 V。於利用板夾住上述所製造之二次電池2進行加壓之狀態下，於25°C以相當於0.1 C之電流對電池進行定電流-定電壓充電直至4.8 V。

**【0139】** (穿刺試驗)

將所製作之鋰離子二次電池1及2固定於25°C環境中之水平台，利用直徑3 mm $\phi$ 之陶瓷釘以80 mm/s之穿刺速度自電池上方向電池之中央部進行穿刺試驗，進行情況觀察與溫度測定。

使用複合體膜1製作之電池未觀察到冒煙、破裂及起火情況，電池表面之溫度變化在5°C以內。

綜上所述，確認為安全性高之電池。

[產業上之可利用性]

**【0140】** 本發明之複合體能夠較佳地用作高分子系固態電池之電解質。所獲得之高分子系固態電池兼具優異之耐氧化性、阻燃性。

**【符號說明】**

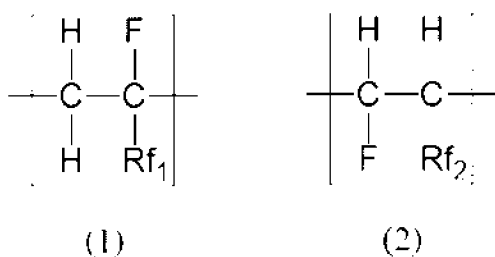
無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種高分子電解質，其由複合體構成，且上述複合體係以含氟彈性體及鹼金屬鹽作為必須成分者，且特徵在於：

上述含氟彈性體為玻璃轉移溫度為25°C以下之非晶質之含氟彈性體，

上述含氟彈性體為偏二氟乙烯系氟橡膠，上述偏二氟乙烯系氟橡膠為選自由VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/CTFE/TFE共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物、VdF/TFE/Pr共聚物、VdF/Et/HFP共聚物、VdF/Et/HFP/TFE/PAVE共聚物、VdF/TFP/TFE共聚物及VdF/TFP共聚物所組成之群中之至少1種共聚物，且上述偏二氟乙烯系氟橡膠係包含選自由四氟乙烯（TFE）單元、六氟丙烯（HFP）單元、下述通式（1）所表示之含氟單體（1）單元及下述通式（2）所表示之含氟單體（2）單元所組成之群中之至少1種作為共聚成分者，



式中，Rf<sub>1</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基，且

Rf<sub>2</sub>表示碳數1~12之直鏈或支鏈氟烷基；

上述VdF/HFP共聚物之VdF/HFP之組成為（60~80）/（40~20）（莫耳%），並且

上述複合體之揮發分量相對於複合體整體為0.1質量%以下。

【請求項2】如請求項1之高分子電解質，其中，鹼金屬鹽為選自LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>及LiBOB之至少一種鋰鹽，且

上述鹼金屬鹽之含量相對於含氟彈性體為0.1~90質量%。

【請求項3】如請求項1或2之高分子電解質，其中，上述複合體進而包含至

少一種離子液體，該至少一種離子液體為選自將作為有機陽離子之1-丁基-3-甲基咪唑鎗（BMI）陽離子或N-甲基-N-丁基吡咯烷鎗（Pyr14）陽離子、與作為陰離子之BF<sub>4</sub>陰離子或雙(三氟甲磺醯)亞胺（TFSI）陰離子組合而成者，且

上述離子液體之含量相對於含氟彈性體為1.0～500質量%。

【請求項4】一種電化學裝置，其具備請求項1至3中任一項之高分子電解質。

【請求項5】一種高分子系固態電池，其具備請求項1至3中任一項之高分子電解質。

【請求項6】一種鋰離子二次電池，其具備請求項1至3中任一項之高分子電解質。

【請求項7】一種致動器，其具備請求項1至3中任一項之高分子電解質。

【發明圖式】

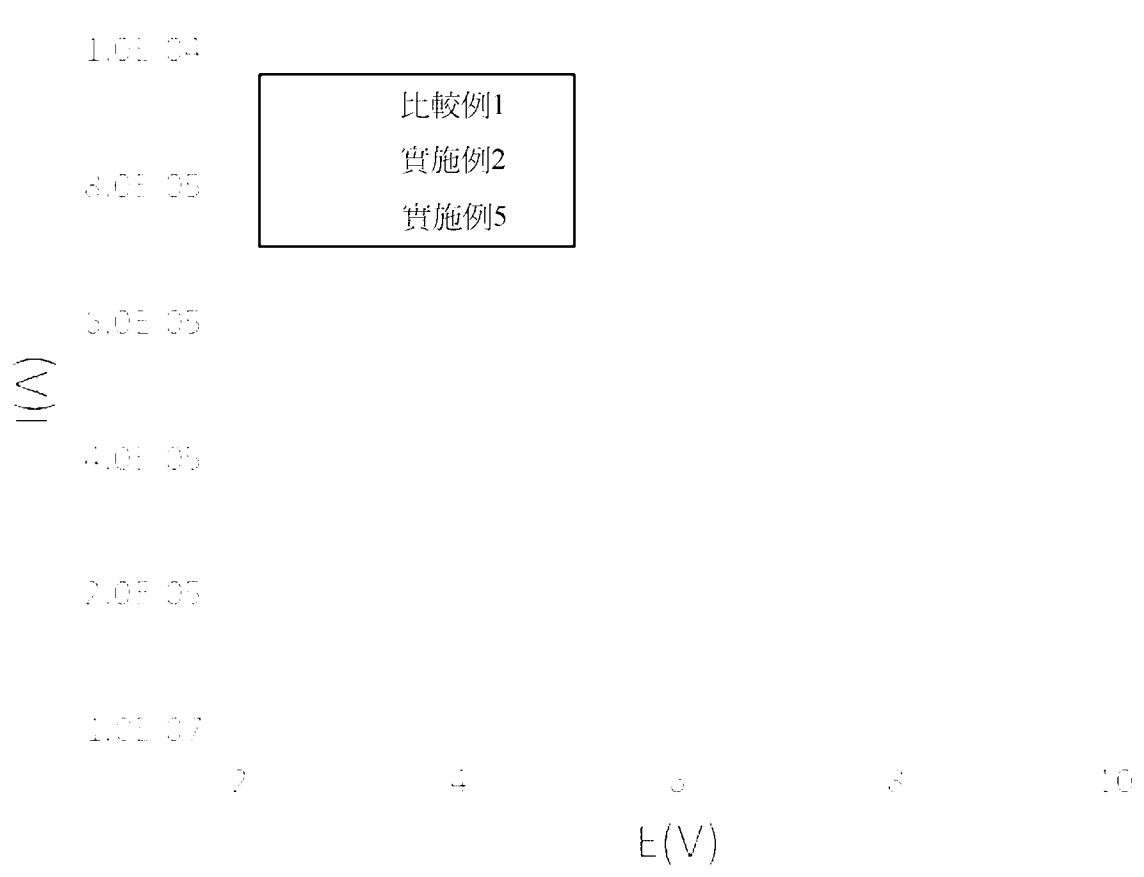


圖1