

(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
2025年7月3日(03.07.2025)



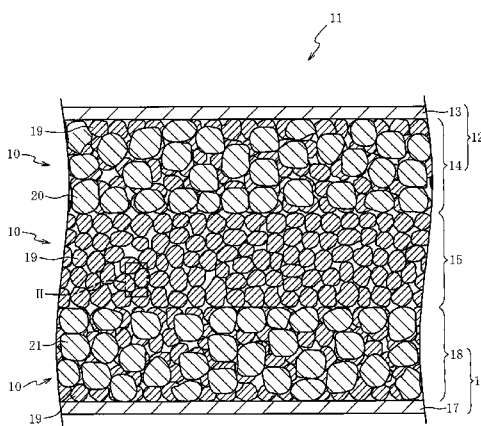
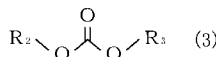
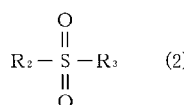
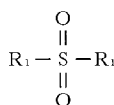
(10) 国際公開番号

WO 2025/143134 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/056 (2010.01) *H01M 50/411* (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01) *H01M 50/434* (2021.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 50/446* (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 50/449* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/046192
- (22) 国際出願日: 2024年12月26日(26.12.2024)
- (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 2023-223064 2023年12月28日(28.12.2023) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NITERRA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 (JP).
- (72) 発明者: 渡辺 裕(WATANABE Yuu); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP). 竹内 雄基(TAKEUCHI Yuki); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人真明センチュリー(PATENT FIRM SHINMEI CENTURY); 〒4400805 愛知県豊橋市大手町92番地 あいおいニッセイ同和損保豊橋ビル7F (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,

(54) Title: MIXTURE, SHEET, ELECTRODE, SEPARATOR, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 混合物、シート、電極、セパレータ及び蓄電デバイス



(57) Abstract: The present invention provides: a mixture (10) with which it is possible to improve the diffusibility of a substance at the interface between an inorganic particle (19) and an electrolyte solution (22); a sheet (12); an electrode (16); a separator (15); and a power storage device (11). The electrolyte solution contains a first compound that is represented by chemical formula (1), a second compound that is represented by chemical formula (2) or chemical formula (3), and an electrolyte salt that is dissolved in the first compound and the second



WO 2025/143134 A1

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, MU, 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, SC, 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))

compound. In chemical formula (1), chemical formula (2), and chemical formula (3), R_2 and R_3 are different from each other, and R_1 , R_2 , and R_3 each independently comprise an alkyl group having 4 or fewer carbon atoms, an alkoxy group, an alkenyl group, an alkynyl group or a halogenated alkyl group, or alternatively comprise an alkyl group, an alkoxy group, an alkenyl group, an alkynyl group or a halogenated alkyl group that are bonded to each other to form a ring structure. The molar fraction of the second compound with respect to the total of the first compound and the second compound is more than 0.2 but less than 0.5.

(57) 要約 : 無機粒子 (19) と電解液 (22) との間の界面における物質の拡散性を向上できる混合物 (10)、シート (12)、電極 (16)、セパレータ (15) 及び蓄電デバイス (11) を提供する。電解液は、化学式 (1) で表される第1の化合物と、化学式 (2) 又は化学式 (3) で表される第2の化合物と、第1の化合物および第2の化合物に溶解した電解質塩と、を含み、化学式 (1)、化学式 (2) 及び化学式 (3) において、 R_2 と R_3 は互いに異なり、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素数4以下のアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基であり、又は、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成し、第1の化合物と第2の化合物の合計に対する第2の化合物のモル分率は0.2を超え0.5未満である。

明 細 書

発明の名称：

混合物、シート、電極、セパレータ及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は無機粒子と電解液とを含む混合物、シート、電極、セパレータ及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 無機粒子と電解液とを含む混合物に関し、特許文献1に、電解液はスルホランと1, 2-ブチレンカーボネートとを含む先行技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-89875号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 無機粒子と電解液とを含む混合物のイオン伝導率の向上のためには、無機粒子と電解液との間の界面における物質の拡散性の向上が必要である。先行技術はこの点に改善の余地がある。

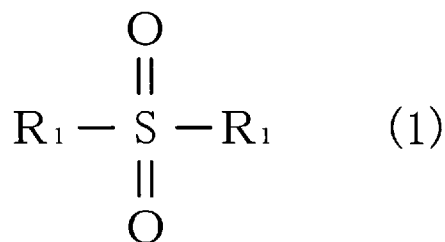
[0005] 本発明はこの問題点を解決するためになされたものであり、界面における物質の拡散性を向上できる混合物、混合物を含むシート、電極、セパレータ及び蓄電デバイスの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

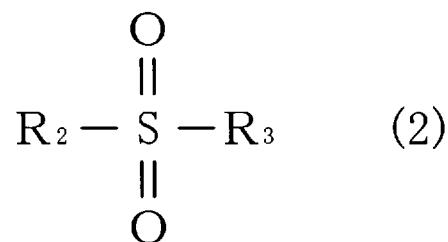
[0006] この目的を達成するための第1の態様は、無機粒子と電解液とを含む混合物であって、電解液は、化学式(1)で表される第1の化合物と、化学式(2)又は化学式(3)で表される第2の化合物と、第1の化合物および第2の化合物に溶解した電解質塩と、を含み、化学式(1)、化学式(2)及び化学式(3)において、 R_2 と R_3 は互いに異なり、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ

れ独立に、炭素数4以下のアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基であり、又は、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成し、第1の化合物と第2の化合物の合計に対する第2の化合物のモル分率は0.2を超え0.5未満である。

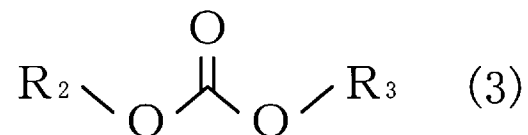
[0007] [化1]



[0008] [化2]



[0009] [化3]



[0010] 第2の態様は、第1の態様において、第1の化合物はスルホランである。

- [0011] 第3の態様は、第1又は第2の態様において、第2の化合物は3-メチルスルホラン又はプロピレンカーボネートである。
- [0012] 第4の態様は、第1から第3の態様のいずれかにおいて、電解質塩はリチウム塩である。
- [0013] 第5の態様は、第1から第4の態様のいずれかにおいて、無機粒子は酸化物系固体電解質である。
- [0014] 第6の態様は、第1から第5の態様のいずれかにおいて、示差走査熱量測定において25℃から-100℃の範囲にガラス転移温度が存在しない。
- [0015] 第7の態様は、第1から第6の態様のいずれかにおいて、示差走査熱量測定の昇温時の-100℃から-20℃の範囲に吸熱ピークのピークトップ温度が存在する。
- [0016] 第8の態様はシートであって、第1から第7の態様のいずれかにおける混合物を含む。
- [0017] 第9の態様は電極であって、第1から第7の態様のいずれかにおける混合物を含む、又は、第1から第7の態様のいずれかにおける混合物を含む保護層と接する。
- [0018] 第10の態様はセパレータであって、第1から第7の態様のいずれかにおける混合物を含む、又は、第1から第7の態様のいずれかにおける混合物を含む保護層と接する。
- [0019] 第11の態様は蓄電デバイスであって、第9の態様における電極、又は、第10の態様におけるセパレータを含む。

発明の効果

- [0020] 本発明の混合物、及び、混合物を含むシート、電極、セパレータ及び蓄電デバイスによれば、無機粒子と電解液との間の界面における物質の拡散性を向上できる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]第1実施の形態における混合物を含む蓄電デバイスの断面図である。
[図2]図1の1-1で示す部分を拡大した蓄電デバイスの断面図である。

[図3]ガーネット型の結晶構造を模式的に示す図である。

[図4]第2実施の形態における蓄電デバイスの断面図である。

[図5]第3実施の形態における蓄電デバイスの断面図である。

[図6] (a) は第4実施の形態における絶縁体の断面図であり、(b) は第5実施の形態における電極の断面図であり、(c) は第6実施の形態における電極の断面図である。

[図7] (a) は無機粒子：電解液＝55：45（体積比）の混合物における第2の化合物のモル分率とバルクイオン伝導率との相関図であり、(b) は無機粒子：電解液＝61：39（体積比）の混合物における第2の化合物のモル分率とバルクイオン伝導率との相関図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の好ましい実施の形態について添付図面を参照して説明する。図1は一実施の形態における混合物10を含む蓄電デバイス11の模式的な断面図である。蓄電デバイス11は化学エネルギーと電気エネルギーとの相互変換を伴う素子である。蓄電デバイス11のエネルギー変換に寄与するイオン（以下「電荷担体」と称す）は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 等のカチオンが例示される。

[0023] 蓄電デバイス11は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、カルシウムイオン電池等の二次電池、電気化学キャパシタが例示される。電気化学キャパシタは、電気二重層キャパシタ、電極のレドックス反応や非水電解液中のイオンのレドックス反応を利用するレドックスキャパシタ、電気二重層やレドックス反応を組み合わせた、或いはそれらと二次電池材料とを組み合わせたハイブリッドキャパシタが例示される。

[0024] 蓄電デバイス11は、順に正極層12、セパレータ15及び負極層16を含む。正極層12、セパレータ15及び負極層16はケース（図示せず）に收容されている。以下、蓄電デバイス11がリチウムイオン電池の場合を説明する。

- [0025] 正極層 12 は集電層 13 と活物質層 14 とが重ね合わされている。集電層 13 は導電性を有する部材である。集電層 13 の材料は Ni, Ti, Fe 及び Al から選ばれる金属、これらの 2 種以上の元素を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。
- [0026] 活物質層 14 は、混合物 10 及び活物質 20 を含む。混合物 10 は無機粒子 19 を含む。活物質層 14 の抵抗を低くするために、活物質層 14 に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt 及び Ag が例示される。
- [0027] 活物質 20 は、遷移金属を有する金属酸化物、硫黄系活物質、有機系活物質が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、Mn, Co, Ni, Fe, Cr 及び V の中から選択される 1 種以上の元素と Li とを含む金属酸化物が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiNiVO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 及び LiFePO_4 が例示される。
- [0028] 活物質 20 と無機粒子 19 との反応の抑制を目的として、活物質 20 の表面に被覆層を設けることができる。被覆層は、 Al_2O_3 , ZrO_2 , LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTaO_3 , LiNbO_3 , LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2WO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_3PO_4 及び Li_2MoO_4 が例示される。
- [0029] 硫黄系活物質は、S, TiS_2 , NiS , FeS_2 , Li_2S , MoS_3 及び硫黄-カーボンコンポジットが例示される。有機系活物質は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシル-4-イルメタクリレートやポリテトラメチルピペリジノキシルビニルエーテルに代表されるラジカル化合物、キノン化合物、ラジアレン化合物、テトラシアキノジメタン、及び、フェナジンオキシドが例示される。
- [0030] セパレータ 15 は混合物 10 からなる。混合物 10 は無機粒子 19 及び電解液 22 (図 2 参照) を含む。混合物 10 は、さらにバインダーを含んでも

良い。

- [0031] 負極層16は集電層17と活物質層18とが重ね合わされている。集電層17は導電性を有する部材である。集電層17の材料はNi, Ti, Fe, Cu及びSiから選ばれる金属、これらの元素の2種以上を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。
- [0032] 活物質層18は、混合物10及び活物質21を含む。活物質層18の抵抗を低くするために、活物質層18に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt及びAgが例示される。活物質21は、Li、Li-Al合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、黒鉛、In、Si、Si-Li合金、及び、 SiO_x （例えば $0.5 < x < 1.5$ ）が例示される。セパレータ15と同様に、活物質層14, 18にバインダーが含まれていても良い。
- [0033] 図2は図1のIIで示す部分を拡大した蓄電デバイス11の断面図である。蓄電デバイス11に含まれる混合物10は、無機粒子19と電解液22とを含む。無機粒子19は、電解液22に不溶で電子伝導性を有しないものが好適である。無機粒子19の形は、粒状、球状、棒状、針状、多角形状、繊維状、鱗片状などが挙げられる。無機粒子19は、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア、酸化物系固体電解質などの無機化合物の中から適宜選択して用いられる。
- [0034] 酸化物系固体電解質は、ペロブスカイト型、NASICON型、LISICON型、Li, La及びZrを含むガーネット型の結晶構造を有する物が例示される。ペロブスカイト型の酸化物は、Li, Ti及びLaを少なくとも含む酸化物、例えば $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ が挙げられる。NASICON型の酸化物は、Li, M（MはTi, Zr及びGeから選ばれる1種以上の元素）及びPを少なくとも含む酸化物、例えば $Li(Al, Ti)_2(PO_4)_3$ 及び $Li(Al, Ge)_2(PO_4)_3$ が挙げられる。LISICON型の酸化物は、 $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ が例示される。ガーネット型の結晶構造は一般式 $C_3A_2B_3O_{12}$ で表される。

[0035] 図3はガーネット型の結晶構造を模式的に示す図である。ガーネット型の結晶構造においてCサイトScは酸素原子Oaと12面体配位し、AサイトSaは酸素原子Oaと8面体配位し、BサイトSbは酸素原子Oaと4面体配位している。無機粒子19は、通常のガーネット型の結晶構造では酸素原子Oaと8面体配位する箇所であって、空隙Vとなる箇所に、Liが存在し得る。空隙Vは、例えばBサイトSb1とBサイトSb2とに挟まれる箇所である。空隙Vに存在するLiは、BサイトSb1を形成する4面体の面Fb1とBサイトSb2を形成する4面体の面Fb2とを含む8面体を構成する酸素原子Oaと、8面体配位している。例えばガーネット型の結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、CサイトScをLaが占有し、AサイトSaをZrが占有し、BサイトSbと空隙VとをLiが占有し得る。

[0036] ガーネット型の結晶構造はCSD (Cambridge Structural Database) のX線回折ファイルNo. 422259 ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) に類似のXRDパターンを有する。無機粒子19は、No. 422259と比較すると、構成元素の種類やLi濃度などが異なることがあるので、回折角度や強度比が異なることがある。この種の代表的な結晶構造は、立方晶系 (空間群 $Ia-3d$ (—は回反操作を意味するオーバーラインを示す)、JCPDS: 84-1753) である。 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ はイオン伝導性が低い正方晶、イオン伝導性が高い立方晶のいずれも採用され得る。

[0037] Li, La及びZrを含むガーネット型の結晶構造をもつ酸化物は、構成元素の一部が他の元素で置換されていても良いし、構成元素を置換することなく他の元素が微量添加されていても良い。他の元素は、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Ga, Sr, Y, Nb, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Bi, Rb及びランタノイド (Laは除く) からなる群より選択される少なくとも1種の元素が例示される。

[0038] 無機粒子19は、例えば $Li_6La_3Zr_{1.5}W_{0.5}O_{12}$, $Li_{6.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}Al_{0.2}O_{12}$, $Li_{6.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}Ga_{0.2}O_{12}$, $Li_{6.25}La_3Zr_2Ga_{0.25}O_{12}$, $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$

$Li_{6.5}La_3Zr_{1.75}Te_{0.25}O_{12}$, $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$, $Li_{6.9}La_3Zr_{1.675}Ta_{0.289}Bi_{0.036}O_{12}$, $Li_{6.46}Ga_{0.23}La_3Zr_{1.85}Y_{0.15}O_{12}$, $Li_{6.8}La_{2.95}Ca_{0.05}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$, $Li_{7.05}La_{3.00}Zr_{1.95}Gd_{0.05}O_{12}$, $Li_{6.20}Ba_{0.30}La_{2.95}Rb_{0.05}Zr_2O_{12}$ が挙げられる。

[0039] ガーネット型の結晶構造をもつ酸化物は、Li, La, Zrに加え、Mg及び元素A（AはCa, Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素）の少なくとも一方を含み、各元素のモル比が以下の（1）から（3）を全て満たすもの、又は、Mg及び元素Aの両方を含み、各元素のモル比が以下の（4）から（6）を全て満たすものが好適である。元素Aは、無機粒子19のイオン伝導率を高くするため、Srが好ましい。

$$(1) 1.33 \leq Li / (La + A) \leq 3$$

$$(2) 0 \leq Mg / (La + A) \leq 0.5$$

$$(3) 0 \leq A / (La + A) \leq 0.67$$

$$(4) 2.0 \leq Li / (La + A) \leq 2.6$$

$$(5) 0.01 \leq Mg / (La + A) \leq 0.14$$

$$(6) 0.04 \leq A / (La + A) \leq 0.17$$

[0040] 図2に戻って説明する。セパレータ15の断面に現出する無機粒子19の円相当径のメジアン径は0.2-10 μ mが好ましく、より好ましくは0.2-6 μ mである。無機粒子19の表面積を適度な大きさにし、無機粒子19の表面に存在する電解液22の成分の拡散性を高めるためである。

[0041] 無機粒子19のメジアン径を求めるには、まずセパレータ15の断面（研磨面や集束イオンビーム（FIB）を照射して得られた面、イオンミリングによって得られた面）に現出する無機粒子19の走査型電子顕微鏡（SEM）による画像を解析して、無機粒子19ごとの面積から円相当径（断面に現出する無機粒子19の面積と同じ面積をもつ円の直径）を算出し、体積基準の粒度分布を求める。メジアン径は、粒度分布における頻度の積算値が50%となる円相当径である。粒度分布を求める画像は、精度を確保するため、

セパレータ15のうち400 μm^2 以上の面積とする。

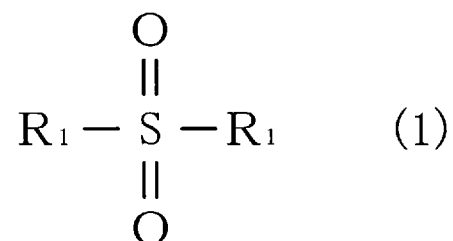
[0042] 電解液22は、溶媒に電解質塩が溶解している。電解質塩は、正極層12と負極層16との間のカチオンの授受のために用いられる化合物である。リチウム塩が電解質塩の場合、リチウム塩のアニオンは、ハロゲン化物イオン (I^- , Cl^- , Br^- 等), SCN^- , BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$, $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$, PF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, CF_3COO^- , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$, RCOO^- (Rは炭素数4以下のアルキル基、フェニル基またはナフチル基) 等が例示される。

[0043] リチウム塩のアニオンは、スルホニル基 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 等のスルホニルイミドが好ましい。スルホニルイミドアニオンは、塩濃度が高くなっても電解液の粘度上昇およびイオン伝導率低下の影響が小さく、さらに安定性が高く抵抗が低い被膜(SEI)の形成により、電解液の還元分解を低減し、還元側電位窓を拡張できるからである。リチウム塩は、特にリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)が好ましい。LiFSIは、電解液の粘度上昇の影響が小さく、かつ、良好な不働態被膜(SEI)の形成に有効だからである。

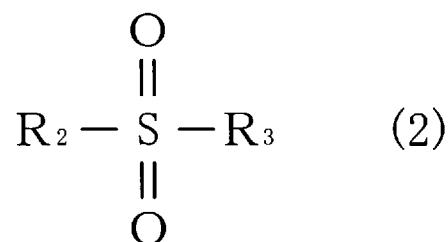
[0044] 電解液22の溶媒は、化学式(1)で表される第1の化合物と、化学式(2)又は化学式(3)で表される第2の化合物と、を含む。電解液22の溶媒は、以下に示す材料群の中から複数種を適宜選択して用いることができる。

[0045]

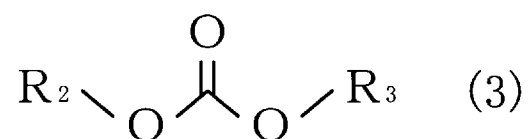
[化1]



[0046] [化2]



[0047] [化3]



[0048] 化学式(1)、化学式(2)及び化学式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素数4以下のアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基であり、又は、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成する。 R_1 、 R_2 、 R_3 は直鎖の炭化水素基であっても良いし、分岐や環構造を有する炭化水素基であっても良い。 R_1 と R

R_1 は互いに等しく、 R_2 と R_3 は互いに異なるため、化学式(1)は対称な分子構造をもつ化合物であり、化学式(2)及び化学式(3)は非対称な分子構造をもつ化合物である。

- [0049] 炭素数4以下のアルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、1-エチルプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-メチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基が挙げられ、一般式 C_nH_{2n+1} -で表される。炭素数4以下のアルコキシル基は、これらのアルキル基と酸素原子とが結合して形成された基が例示される。
- [0050] 炭素数4以下のアルケニル基は、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基が挙げられ、一般式 C_nH_{2n-1} -で表される。
- [0051] 炭素数4以下のアルキニル基は、非環式の分枝または非分枝の炭化水素であって炭素-炭素三重結合を1個もち一般式 C_nH_{2n-2} で表されるアルキンの、任意の炭素原子から1個の水素原子を除去した、一般式 C_nH_{2n-3} -で表される一価基である。
- [0052] 炭素数4以下のハロゲン化アルキル基は、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、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、1,1,2,2-テトラクロロエチル基、パークロロエチル基、2,2,3,3-テトラクロロプロピル基、パークロロプロピル基、パークロロイソプロピル基、パークロロブチル基、パークロロイソブチル基、ブロロメチル基、ジブロロメチル基、トリブロロメチル基、2,2,2-トリブロロエチル基、1,1,2,2-テトラブロロエチル基、2,2,3,3-テトラブロロプロピル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリ

ヨードメチル基、2, 2, 2-トリヨードエチル基、1, 1, 2, 2-テトラヨードエチル基、2, 2, 3, 3-テトラヨードプロピル基が挙げられる。

[0053] 第1の化合物の化学式(1)においてアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成した対称構造の環式化合物は、トリメチレンスルホン、スルホラン、ジフルオロスルホラン、ジメチルスルホランが例示される。化学式(1)における対称構造の非環式化合物は、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンが例示される。化学式(1)で表されるスルホン化合物は酸化耐性が高いため、蓄電デバイス11の高電圧化に有利である。

[0054] 第2の化合物の化学式(2)においてアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成した非対称構造の環式化合物は、モノフルオロスルホラン、3-メチルスルホランが例示される。化学式(2)における対称構造の非環式化合物は、エチルメチルスルホン、エチルイソプロピルスルホンが例示される。

[0055] 第2の化合物の化学式(3)においてアルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成した非対称構造の環式化合物は、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネートが例示される。化学式(3)における非対称構造の非環式化合物はエチルメチルカーボネートが例示される。

[0056] 第1の化合物と第2の化合物の合計に対する第2の化合物のモル分率は、0.2を超え0.5未満である。対称な分子構造をもつ第1の化合物と非対称な分子構造をもつ第2の化合物とがこの割合で混合された電解液は、無機粒子と電解液との界面付近の溶媒分子の秩序性が低下し、無機粒子と溶媒分子との間の相互作用が弱まるため、界面付近の分子運動性が増大し、電荷担体の運動性が向上すると推定される。

- [0057] 電解液 2 2 の塩濃度に制限はないが、電解液 2 2 の塩濃度（質量モル濃度）が 1.4 mol/kg 以上であると好ましく、好適には 1.6 mol/kg 以上である。塩濃度が 1 mol/kg 付近の一般的な電解液に比べ、カチオンに配位する溶媒分子の数が多くなり未配位溶媒が少なくなるので、電解質塩のカチオンの輸率を高くできるからである。
- [0058] 電解液 2 2 は溶媒和イオン液体を含むことができる。溶媒和イオン液体は、化学式（1）で表される化合物に溶媒和したカチオンとその対イオンから構成される。電解液 2 2 は、全ての溶媒分子がカチオンに配位して未配位溶媒が存在しない状態や、全ての溶媒分子がカチオンに配位して未配位溶媒が存在せず、さらに溶媒分子に配位されないカチオンが過剰に存在する状態を取り得る。化学式（1）で表される化合物にカチオンが溶媒和した塩濃度が高い電解液 2 2 では、溶媒和イオン液体の状態になった場合に固有の配位構造を取り、電荷担体の輸送速度が速くなることが知られている。
- [0059] 混合物 1 0 には、第 1 の化合物および第 2 の化合物に加え、他の溶媒が含まれていても良い。他の溶媒は、例えば電解液 2 2 の粘性を小さくし、電解液 2 2 のイオン伝導性を大きくすることに寄与する。他の溶媒は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、 γ -ブチロラクトン、メチルホスホン酸ジメチル、アセトニトリル、イソブチルメチルケトン、ニトロメタン、メチルエチルケトン、テトラメチルシラン、シロキサン化合物および有機ケイ酸化合物が例示される。他の溶媒は、カチオンや溶媒分子の配位状態に影響を与え難いものが 1 種または 2 種以上適宜選択される。
- [0060] 混合物 1 0 にはリチウムイオン電池に使用される各種の添加剤を含むことができる。添加剤は、ビニレンカーボネート等の不飽和結合を含むカーボネート化合物、イオン液体などの難燃性化合物、酸無水物、ニトリル系化合物、アニソール誘導体などのレドックスシャトル化合物や芳香族化合物などの過充電防止剤が例示される。

- [0061] 混合物10に含まれる第1の化合物、第2の化合物および他の溶媒の合計に対する第1の化合物および第2の化合物の割合(wt%)は、75%以上が好適である。カチオンの輸率を確保するためである。
- [0062] 電解液22の塩濃度は4.0mol/kg以下が好ましい。電解液22の塩濃度が4.0mol/kgを超えると、電解液22の粘度の増加によってイオン伝導率が小さくなる傾向が著しいからである。電解液22の電解質の濃度は、例えば以下のようにして特定する。ここではセパレータ15を構成する混合物10についてリチウム塩の濃度を特定する場合について説明するが、活物質層14, 18を構成する混合物10やリチウム塩以外の電解質塩の濃度も同様に特定できる。
- [0063] まず、セパレータ15を砕いたものを溶剤に浸し、セパレータ15に含まれる電解液22を溶剤に溶かした後、遠心分離またはろ過により固体成分と液体成分とに分離する。分離した液体成分を対象として、高周波誘導結合プラズマ分析法(ICP)によりLiの含有量を特定する。
- [0064] また、セパレータ15に含まれる溶媒の種類を、例えばガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)により特定する。種類を特定した溶媒(以下「標準物質」と称す)で検量線を作成することにより、クロマトグラムの面積をもとにセパレータ15に含まれる溶媒の含有量を特定する。あるいは熱重量示差熱分析(TG-DTA)により標準物質の分析とセパレータ15の分析とを行い、標準物質の分析結果とセパレータ15の分析結果とを比較して、セパレータ15に含まれる溶媒の含有量を特定する。液体成分中のLiの含有量とセパレータ15中の溶媒の含有量とに基づき、電解液22におけるリチウム塩の質量モル濃度(mol/kg)を算出する。
- [0065] 混合物10は、示差走査熱量測定(DSC)において25℃から-100℃の範囲にガラス転移温度が存在しないことが好適である。ガラス転移温度は、発熱ピークや吸熱ピークの出現の有無に関わらず、DSC曲線のベースラインが、0.1W/g以上の大きさにシフトした温度をいう。gは混合物10中に含まれるリチウム塩以外の溶媒成分(例えば第1の化合物や第2の

化合物)を合わせた質量(g)である。混合物10中に含まれるリチウム塩以外の溶媒成分の質量が不明な場合は、混合物10に対し、例えばガスクロマトグラフ質量分析、液体クロマトグラフ質量分析、熱重量分析、赤外分光法、核磁気共鳴分光法を適宜組み合わせ、電解液22の構成成分を分析・定量することにより求めることができる。ガラス転移温度が存在しないことは、無機粒子19の界面における秩序構造が乱れ、分子運動性が高い状態にあることを表していると推定される。

[0066] 混合物10は、DSCの昇温時の -100°C から -20°C の範囲に吸熱ピークのピークトップ温度が存在することが好適である。 -100°C から -20°C の範囲にDSCの吸熱ピークのピークトップ温度が存在することは、 -100°C から -20°C の範囲で相転移現象が起こる構造を混合物10が有していることを示している。この構造は、室温における混合物10の高いイオン伝導率に寄与するものと考えられる。

[0067] 無機粒子19の界面における物質の拡散性が大きいと、混合物10に電流を流して無機粒子19と電解液22との間の界面においてカチオンの脱溶媒和やイオン対の解離が起こるときに、脱離した溶媒分子やアニオンの濃度勾配が緩和され易くなる。その結果、無機粒子19と電解液22との間の界面での脱溶媒和が容易になり、無機粒子19の界面抵抗が小さくなると推定される。また、充放電のときに生じる電解液22のイオンの濃度勾配も同様に緩和され易くなるので、蓄電デバイス11のレート特性が向上し、急速充電性能やパワー密度の向上が期待される。さらに蓄電デバイス11の充放電に伴う分解生成物の拡散速度も大きくなる場合、分解生成物の堆積が低減することにより、サイクル寿命の向上が期待される。

[0068] 混合物10は、無機粒子19の体積と電解液22の体積の合計に対する無機粒子19の体積の割合が52%以上100%未満であるのが好ましく、61%以上100%未満であるのがより好ましい。無機粒子19の体積と電解液22の体積の合計に対する無機粒子19の体積の割合は93%以下であるのが特に好ましい。無機粒子19と電解液22との組合せによって、混合物

10の電荷担体の輸率を、一般的な電解液22の電荷担体の輸率よりも大きくできる。その結果、混合物10が配置された蓄電デバイス11の動作の安定性が増す。

[0069] 無機粒子19及び電解液22の含有量（体積％）は、セパレータ15を凍結させ、又は、4官能性のエポキシ系樹脂などにセパレータ15を埋め込み固めた後、セパレータ15の断面から無作為に選択した5000倍の視野を対象に、エネルギー分散型X線分光器（EDS）が搭載されたSEMを用いて分析し求める。分析は、La, Zr, Sの分布を特定したり反射電子像のコントラストを画像解析したりして、無機粒子19の面積および電解液22の面積を特定し、セパレータ15の断面における面積の割合を、セパレータ15の混合物10における体積の割合とみなして無機粒子19及び電解液22の含有量（体積％）を得る。

[0070] 混合物10には、無機粒子19を結着するバインダーが含まれていても良い。バインダーは、フッ素化樹脂、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セルロースエーテル、スチレンブタジエンゴムなどのゴム状重合体が例示される。フッ素化樹脂は、フッ化ビニリデン系ポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、4フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体、エチレン4フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体が例示される。

[0071] フッ化ビニリデン系ポリマーは、フッ化ビニリデンの単独重合体、フッ化ビニリデンと共重合性モノマーとの共重合体が例示される。共重合性モノマーは、ハロゲン含有モノマー（フッ化ビニリデンを除く）、非ハロゲン系の共重合性モノマーが挙げられる。ハロゲン含有モノマーは、塩化ビニル等の塩素含有モノマー；トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素含有モノマーが例示される。非ハロゲン系の共重合性モノマーは、エチレン、プロピレン等のオレフィン；アクリル酸、メ

タクリル酸、これらのエステル又は塩等のアクリルモノマー；アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等のビニルモノマーが例示される。共重合性モノマーの1種または2種以上がフッ化ビニリデンに重合して共重合体を構成する。

[0072] 蓄電デバイス11は、例えば以下のように製造される。溶媒に電解質塩を溶解した電解液22と無機粒子19とを混合した混合物10に、バインダーを溶媒に溶かした溶液を混合し、スラリーを作る。スラリーを用いてシートを成形した後、乾燥してセパレータ15のためのグリーンシート（電解質シート）を得る。

[0073] 溶媒に電解質塩を溶解した電解液22と無機粒子19とを混合した混合物10に活物質20を混合し、さらにバインダーを溶媒に溶かした溶液を混合し、スラリーを作る。集電層13の上にスラリーを塗布した後、乾燥して正極層12のためのグリーンシート（正極シート）を得る。

[0074] 溶媒に電解質塩を溶解した電解液22と無機粒子19とを混合した混合物10に活物質21を混合し、さらにバインダーを溶媒に溶かした溶液を混合し、スラリーを作る。集電層17の上にスラリーを塗布した後、乾燥して負極層16のためのグリーンシート（負極シート）を得る。

[0075] 電解質シート、正極シート及び負極シートをそれぞれ所定の形に裁断した後、正極シート、電解質シート、負極シートの順に重ね、互いに圧着して一体化する。集電層13、17にそれぞれ端子（図示せず）を接続しケース（図示せず）に封入して、正極層12、セパレータ15及び負極層16を含む蓄電デバイス11が得られる。

[0076] 混合物10を含むスラリーからシートを成形して正極層12、セパレータ15及び負極層16を得るのに代えて、混合物10のプレス成形によりセパレータ15を得ることや、活物質20や活物質21を含む混合物10のプレス成形により正極層12や負極層16を得ることは当然可能である。

[0077] 図4を参照して第2実施の形態について説明する。第1実施形態ではセパレータ15を混合物10で成形した蓄電デバイス11を説明した。第2実施

形態では電解質に非水電解液を使用する液系リチウムイオン電池に混合物 10 を用いる場合を説明する。第 1 実施形態で説明した部分と同一の部分は、同じ符号を付して以下の説明を省略する。図 4 は第 2 実施形態における蓄電デバイス 24 の断面図である。

[0078] 蓄電デバイス 24 は、順に正極層 12、セパレータ 25 及び負極層 16 を含む。これらはケース（図示せず）に収容されている。セパレータ 25 は、正極層 12 や負極層 16 に含まれる活物質 20、21 や電解液に対して耐久性があり、リチウムイオンは通過するが電子伝導性は有しない多孔質体からなる。セパレータ 25 は、セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、アルミナ等からなる不織布や多孔膜が例示される。非水電解液は第 1 実施形態で説明したものと同一なので説明を省略する。

[0079] 第 2 実施形態における蓄電デバイス 24 は、正極層 12 や負極層 16 に混合物 10 が含まれるので、第 1 実施形態における蓄電デバイス 11 と同様に動作の安定性が増す。

[0080] 図 5 を参照して第 3 実施の形態について説明する。第 1 実施形態や第 2 実施形態では正極層 12 やセパレータ 15、負極層 16 に混合物 10 が含まれる場合を説明した。第 3 実施形態では保護層 29、32 に混合物 10 が含まれる場合を説明する。第 1 実施形態や第 2 実施形態で説明した部分と同一の部分は、同じ符号を付して以下の説明を省略する。図 5 は第 3 実施形態における蓄電デバイス 26 の断面図である。

[0081] 蓄電デバイス 26 は、順に正極層 27、セパレータ 25 及び負極層 30 を含む。これらはケース（図示せず）に収容されている。蓄電デバイス 26 は電解質に非水電解液を使用する液系リチウムイオン電池である。

[0082] 正極層 27 は集電層 13 と活物質層 28 とが重ね合わされている。活物質層 28 は活物質 20 を含む。活物質層 28 の抵抗を低くするために、活物質層 28 にカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt 及び Ag 等の導電助剤が含まれていても良い。

[0083] セパレータ 25 と負極層 30 との間に保護層 29 が配置されている。保護

層 29 は混合物 10 を含む。

[0084] 負極層 30 は順に活物質層 31、保護層 32 及び集電層 17 が重ね合わされている。活物質層 31 は例えば Li、Li-Al 合金、Li-Sn 合金、Li-Si 合金、Li-Mg 合金、Li-Si 合金または Si-Li 合金からなる。保護層 32 は混合物 10 を含む。保護層 29、32 は、混合物 10 を含むスラリーによるシート状の成形体の積層、混合物 10 を含むスラリーのセパレータ 25 や集電層 17 への塗布などにより配置される。

[0085] 無機粒子 19 が Li、La 及び Zr を含むガーネット型の結晶構造を有する酸化物系の固体電解質であると、無機粒子 19 は活物質層 31 の金属リチウムに対し耐還元性を有するため、保護層 29 によって蓄電デバイス 26 の動作の安定性が増す。さらに保護層 29 は金属リチウムのデンドライト成長による短絡を抑制する。活物質層 31 と集電層 17 との間に介在する保護層 32 は、集電層 17 の変質を抑制する。

[0086] 図 6 を参照して第 4 実施の形態から第 6 実施の形態までを説明する。なお第 1 実施形態から第 3 実施形態までに説明した部分と同一の部分は、同一の符号を付して以下の説明を省略する。図 6 (a) は第 4 実施の形態における絶縁体 33 の断面図である。

[0087] 絶縁体 33 は、セパレータ 25 と、セパレータ 25 に接する保護層 29 と、を備えている。セパレータ 25 は、第 1 の界面 34 と、第 1 の界面 34 と反対の第 2 の界面 35 と、を含み、第 1 の界面 34 及び第 2 の界面 35 に保護層 29 が配置されている。セパレータ 25 に配置された保護層 29 によって、蓄電デバイスに含まれる金属リチウムのデンドライト成長による短絡を低減できる。仮に蓄電デバイスに短絡が発生してセパレータ 25 が熱変形しようとしても、保護層 29 があるため、セパレータ 25 の形状が保持され蓄電デバイスの熱暴走の発生を抑制する。

[0088] 図 6 (b) は第 5 実施の形態における電極 36 の断面図である。電極 36 は、正極層 12 と、正極層 12 の活物質層 14 に接する保護層 29 と、を備えている。電極 36 は、活物質層 14 の集電層 13 が配置された面と反対の

界面37に保護層29が配置されている。活物質層14の界面37に配置された保護層29によって、蓄電デバイスの負極層16からのデンドライト成長を低減できる。

[0089] 図6(c)は第6実施の形態における電極38の断面図である。電極38は、負極層16と、負極層16の活物質層18に接する保護層29と、を備えている。電極38は、活物質層18の集電層17が配置された面と反対の界面39に保護層29が配置されている。活物質層18の界面39に配置された保護層29によって、蓄電デバイスの負極層16からのデンドライト成長を低減できる。

[0090] 絶縁体33は、第2実施形態における蓄電デバイス24や第3実施形態における蓄電デバイス26のセパレータ25に代えて、蓄電デバイスに配置される。絶縁体33は、セパレータ25の界面34, 35に配置された2つの保護層29のうち片方を省いても良い。

[0091] 電極36は、第2実施形態における蓄電デバイス24や第3実施形態における蓄電デバイス26の正極層12, 27に代えて、蓄電デバイスに配置される。電極38は、第2実施形態における蓄電デバイス24や第3実施形態における蓄電デバイス26の負極層16, 30に代えて、蓄電デバイスに配置される。

実施例

[0092] 本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0093] (無機粒子の調製)

$\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$ となるように、 Li_2CO_3 , MgO , $\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , ZrO_2 を秤量した。 Li_2CO_3 は、焼成時のLiの揮発を考慮し過剰量とした。秤量した原料およびエタノールをジルコニア製ボールと共にナイロン製ポットに投入し、ボールミルで15時間粉碎混合した。ポットから取り出したスラリーを乾燥後、1100℃で15時間、MgO製の板の上で焼成した。焼成後の粉末を粉碎し、Mg

〇製のさやに入れ、1100℃で4時間さらに焼成した。焼成後の粉末をアルゴン雰囲気グローブボックス内で粉碎し、無機粒子（以下「LLZ」と称す）を得た。レーザー回折・散乱法によって測定したLLZの体積基準の粒子径分布のメジアン径は0.9μmであった。

[0094] （実施例における混合物の調製）

アルゴン雰囲気において、第1の化合物（スルホラン）とリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）とを3：1のモル比で混合して調製した第1の電解液と、第2の化合物（3-メチルスルホラン又はプロピレンカーボネート）とLiFSIとを3：1のモル比で混合して調製した第2の電解液と、を、第2の化合物のモル分率が0.21から0.49の範囲となるように混合して種々の電解液を得た。次いで、LLZと電解液とをLLZ：電解液＝55：45又は61：39（体積比）となるように混合して実施例1-5における混合物を得た。

[0095] （比較例における混合物の調製）

アルゴン雰囲気において、第2の化合物のモル分率が0.20以下または0.50以上となるように第1の電解液と第2の電解液とを混合して種々の電解液を得た。第1の電解液または第2の電解液を混合しない電解液も調製した。これらの電解液とLLZとをLLZ：電解液＝55：45又は61：39（体積比）となるように混合して比較例1-8における混合物を得た。第1の電解液と第2の電解液とを種々の割合で混合し、LLZを含まない比較例9-13における混合物も得た。

[0096] （混合物のバルク成分の全イオン導電率の測定）

実施例1-5及び比較例1-8における混合物を内径10mmの筒状の絶縁部材にそれぞれ投入し、1軸加圧によって厚さ0.5mmの成形体を得た。成形の圧力は、LLZ：電解液＝55：45（体積比）の混合物は3MPaとし、LLZ：電解液＝61：39（体積比）の混合物は6MPaとした。

[0097] イオンブロッキング法による交流インピーダンス測定により成形体のバル

ク成分の全イオン伝導率を求めた。交流インピーダンス測定の場合は、温度 25℃、電圧 10 mV、周波数 7 MHz – 10 mHz とした。ナイキストプロットによって 1 GHz 以上の領域でみられた実軸付近の切片（等価回路を用いてフィッティングしても良い）をバルク成分の全イオン伝導率とした。バルク成分の全イオン伝導率は、LLZ のイオン伝導率（リチウムイオン伝導率）と LLZ の界面の全イオン伝導率の和を表している。

[0098] 比較例 9 – 13 における混合物（電解液）は LLZ を含んでおらず成形体を調製できないため、溶液用の 2 極式セルを使って、25℃における電解液のイオン伝導率を交流インピーダンス測定により求めた。

[0099] （混合物の示差走査熱量測定（DSC））

混合物約 10 mg をアルミニウム製の容器に詰め、60℃まで 10℃/分の速度で昇温し、60℃に到達後は -120℃まで 10℃/分の速度で冷却し、-120℃に到達後は 60℃まで 10℃/分の速度で昇温し、DSC 曲線を得た。-120℃から 60℃へ昇温したときの DSC 曲線のベースラインが 0.1 W/g 以上シフトした温度（ガラス転移温度 T_g ）と、昇温時の吸熱ピークのピークトップ温度 T_p と、を求めた。g は第 1 の化合物と第 2 の化合物とを合わせた質量とした。

[0100]

[表1]

	第1の化合物	第2の化合物	モル分率	固液 体積比	T _g (°C)	T _e (°C)	イオン伝導率 (mS/cm)
実施例1	スルホラン	3-メチル スルホラン	0.31	55:45	-	-28	0.90
実施例2			0.30	61:39	-	-28	0.76
実施例3			0.35		-	-33	0.69
実施例4			0.41		-	-35	0.70
実施例5		0.30	-85		-31	0.87	
比較例1	プロピレン カーボネート	0.50	-81		-	0.71	
比較例2	-		1.00	-81	-	0.64	
比較例3	スルホラン	3-メチル スルホラン	0.20	-	-21	0.62	
比較例4			0.51	-81	-39	0.58	
比較例5	-		1.00	-75	-	0.56	
比較例6			1.00	55:45	-78	11	0.66
比較例7	スルホラン		-	0.00	61:39	-	-7
比較例8			0.00	55:45	-	-8	0.83
比較例9			0.00	0:100	-	-6	1.78
比較例10		3-メチル スルホラン	0.25		未測定	未測定	1.54
比較例11	-	スルホラン	1.00	-78	-	1.14	
比較例12	スルホラン	プロピレン カーボネート	0.30	-83	-	1.81	
比較例13	-		1.00	-79	-	1.73	

[0101] 表1は実施例1-5及び比較例1-13における混合物の、第1の化合物、第2の化合物、第2の化合物のモル分率、固液混合比（LLZ：電解液）、ガラス転移温度T_g、吸熱ピークのピークトップ温度T_e、バルク成分の全イオン伝導率（比較例9-13は溶液のイオン伝導率）の一覧である。第2の化合物のモル分率は、第1の化合物と第2の化合物の合計に対する第2の化合物のモル分率である。25°Cから-100°Cの範囲にガラス転移温度が存在しなかったものは表のT_gの欄に「-」と記し、-20°Cから-100°Cの間に吸熱ピークのピークトップ温度が存在しなかったものは表のT_eの欄に「-」と記した。

[0102] 表1に示すように比較例9-13はLLZを含まない混合物（電解液）であって、比較例9-11は、スルホラン（第1の化合物）と3-メチルスルホラン（第2の化合物）との混合物において、スルホランの割合が小さくなるにつれてイオン伝導率が低下した。比較例12, 13は、スルホラン（第1の化合物）とプロピレンカーボネート（第2の化合物）との混合物において、スルホランの割合に関わらずイオン伝導率はほぼ一定であった。

[0103] 図7 (a) は第1の化合物がスルホラン、第2の化合物が3-メチルスルホランであってLLZ : 電解液 = 55 : 45 (体積比) の混合物における第2の化合物のモル分率とバルクイオン伝導率との相関図である。図7 (b) は第1の化合物がスルホラン、第2の化合物が3-メチルスルホランであってLLZ : 電解液 = 61 : 39 (体積比) の混合物における第2の化合物のモル分率とバルクイオン伝導率との相関図である。

[0104] 図7 (a) に示すように電解液とLLZとを混合した混合物のバルク成分のイオン伝導率は、第2の化合物のモル分率が0.24を超え0.40未満のときに、モル分率が0のときのイオン伝導率とモル分率が1のときのイオン伝導率とを結んだ破線よりも大きくなった。図7 (b) では第2の化合物のモル分率が0.20を超え0.50未満のときに、モル分率が0のときのイオン伝導率とモル分率が1のときのイオン伝導率とを結んだ破線よりも有意に大きくなった。これはLLZを含まない混合物 (比較例9-13) では見られなかった現象である。第2の化合物のモル分率が0.20を超え0.50未満のときにバルク成分のイオン伝導率に特異性が現れたため、LLZの界面に特異な現象が起きていると推定された。

[0105] 表1において第1の化合物および第2の化合物が共通し、固液体積比が等しい実施例2-4と比較例3-5, 7 (但し比較例5は第1の化合物が無く、比較例7は第2の化合物が無い) とを対比すると、実施例2-4のイオン伝導率は、比較例3-5, 7のイオン伝導率よりも大きいことが確認された。また、第1の化合物および第2の化合物が共通し、固液体積比が等しい実施例1と比較例6, 8 (但し比較例6は第1の化合物が無く、比較例8は第2の化合物が無い) とを対比すると、実施例1のイオン伝導率は、比較例6, 8のイオン伝導率よりも大きいことが確認された。さらに、第1の化合物および第2の化合物が共通し、固液体積比が等しい実施例5と比較例1, 2 (但し比較例2は第1の化合物が無い) とを対比すると、実施例5のイオン伝導率は、比較例1, 2のイオン伝導率よりも大きいことが確認された。

[0106] 実施例によれば、第1の化合物と第2の化合物とを含む電解液とLLZ (

無機粒子) とを含む混合物であって、第1の化合物と第2の化合物の合計に対する第2の化合物のモル分率が0.2を超え0.5未満である混合物は、対称な分子構造をもつ第1の化合物と非対称な分子構造をもつ第2の化合物とが適度な割合で混合されているため、無機粒子の界面の秩序構造が適度に乱れていると推定される。無機粒子の界面は分子運動性が高い状態にあると推定されるため、バルク成分のイオン伝導率が高くなったと考えられる。

[0107] 実施例1-4は、DSC曲線の25℃から-100℃の範囲にガラス転移温度が存在しないことが確認され、実施例1-5は、DSC曲線の吸熱ピークのピークトップ温度が-20℃から-100℃の範囲に存在することが確認された。DSC曲線によって確認された実施例1-5における混合物の構造は、25℃における高いイオン伝導率に寄与していると考えられる。

[0108] 以上、実施の形態に基づき本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改良変形が可能であることは容易に推察できるものである。

[0109] 実施形態では、蓄電デバイス11として、集電層13の片面に活物質層14が設けられた正極層12、及び、集電層17の片面に活物質層18が設けられた負極層16を備えるものを説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。例えば集電層13の両面に活物質層14と活物質層18とをそれぞれ設けた電極層（いわゆるバイポーラ電極）を備える蓄電デバイスに、実施形態における各要素を適用することは当然可能である。バイポーラ電極とセパレータ15とを交互に積層しケース（図示せず）に収容すれば、いわゆるバイポーラ構造の蓄電デバイスが得られる。

[0110] 実施形態では、活物質層14、18及びセパレータ15が全て混合物10を含む場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。蓄電デバイスは、活物質層14、18及びセパレータ15の少なくとも1つが混合物10を含んでいれば良い。

[0111] 実施形態では、リチウムイオン電池からなる蓄電デバイス11、24、26を説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。他の蓄電デバイス

が混合物 10 を含んでも良いことは明らかである。他の蓄電デバイスは電気化学キャパシタが例示される。電気化学キャパシタは、レドックス反応を利用するレドックスキャパシタや電気二重層キャパシタと混合物 10 とを組み合わせた非対称セルであるハイブリッドキャパシタが例示される。

[0112] 実施形態では説明を省略したが、活物質層 18 とセパレータ 15, 25 との間に保護層 29 を配置したり、集電層 17 と活物質層 18 との間に保護層 29 を配置したりすることは当然可能である。活物質層 18 とセパレータ 15, 25 との間に保護層 29 が配置されると、デンドライトによる短絡を低減できる。集電層 17 と活物質層 18 との間に保護層 29 が配置されると集電層 17 の変質を低減できる。

符号の説明

- [0113] 10 混合物
11, 24, 26 蓄電デバイス
12 正極層 (シート、電極)
16 負極層 (シート、電極)
15 セパレータ (シート)
19 無機粒子
22 電解液
25 セパレータ
29 保護層

請求の範囲

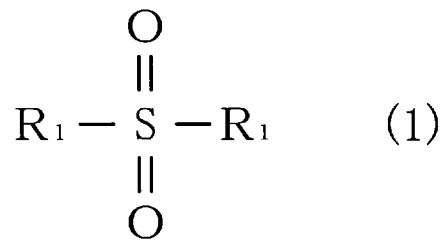
[請求項1]

無機粒子と電解液とを含む混合物であって、
 前記電解液は、化学式（1）で表される第1の化合物と、
 化学式（2）又は化学式（3）で表される第2の化合物と、
 前記第1の化合物および前記第2の化合物に溶解した電解質塩と、
 を含み、

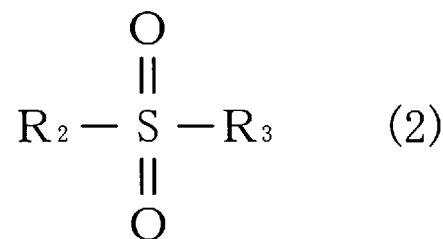
前記化学式（1）、前記化学式（2）及び前記化学式（3）において、 R_2 と R_3 は互いに異なり、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素数4以下のアルキル基、アルコシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基であり、又は、アルキル基、アルコシル基、アルケニル基、アルキニル基またはハロゲン化アルキル基が互いに結合して環構造を形成し、

前記第1の化合物と前記第2の化合物の合計に対する前記第2の化合物のモル分率は0.2を超え0.5未満である混合物。

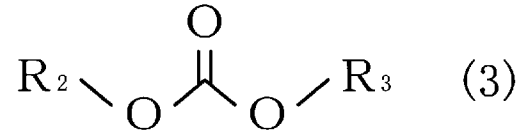
[化1]



[化2]

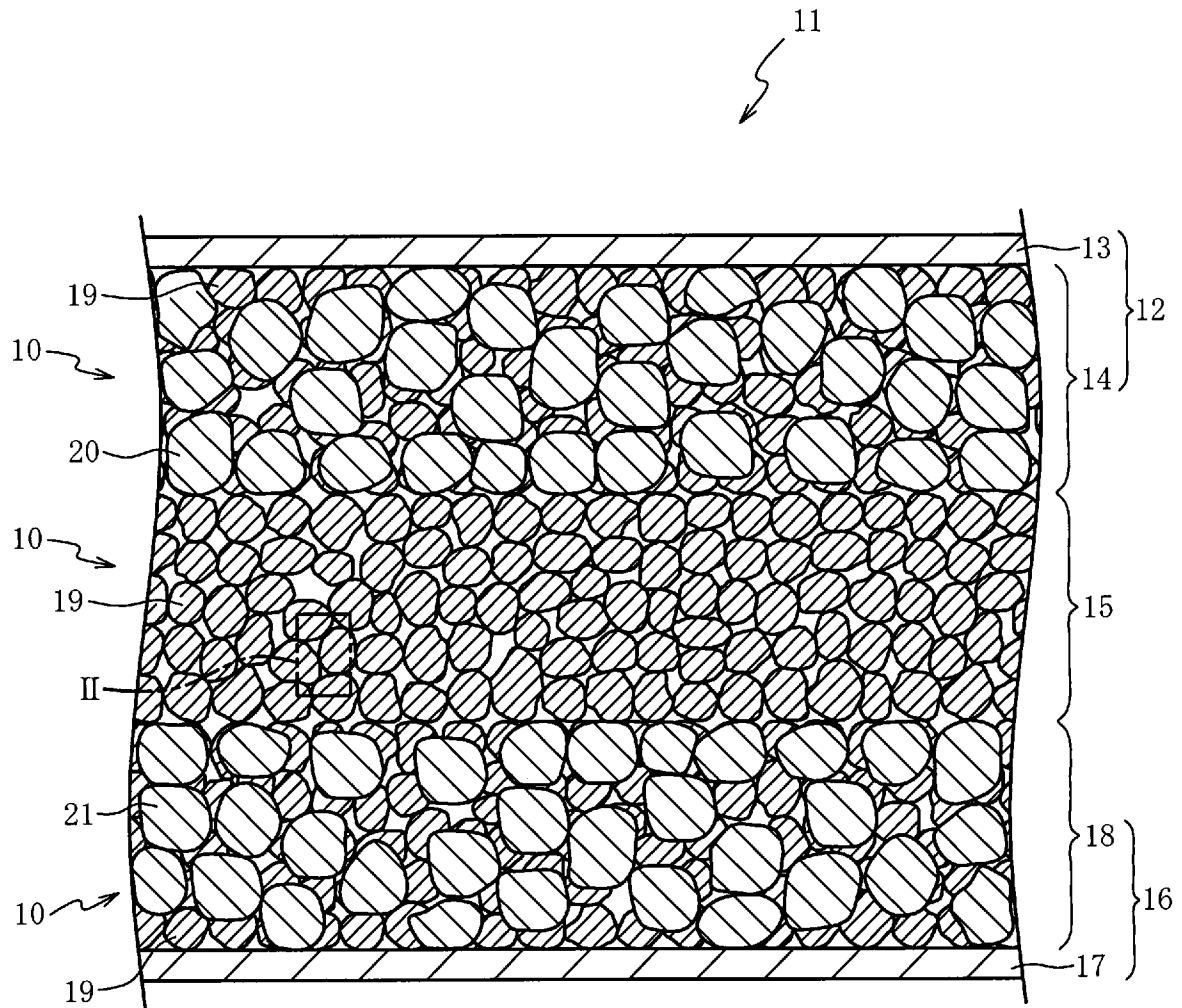


[化3]

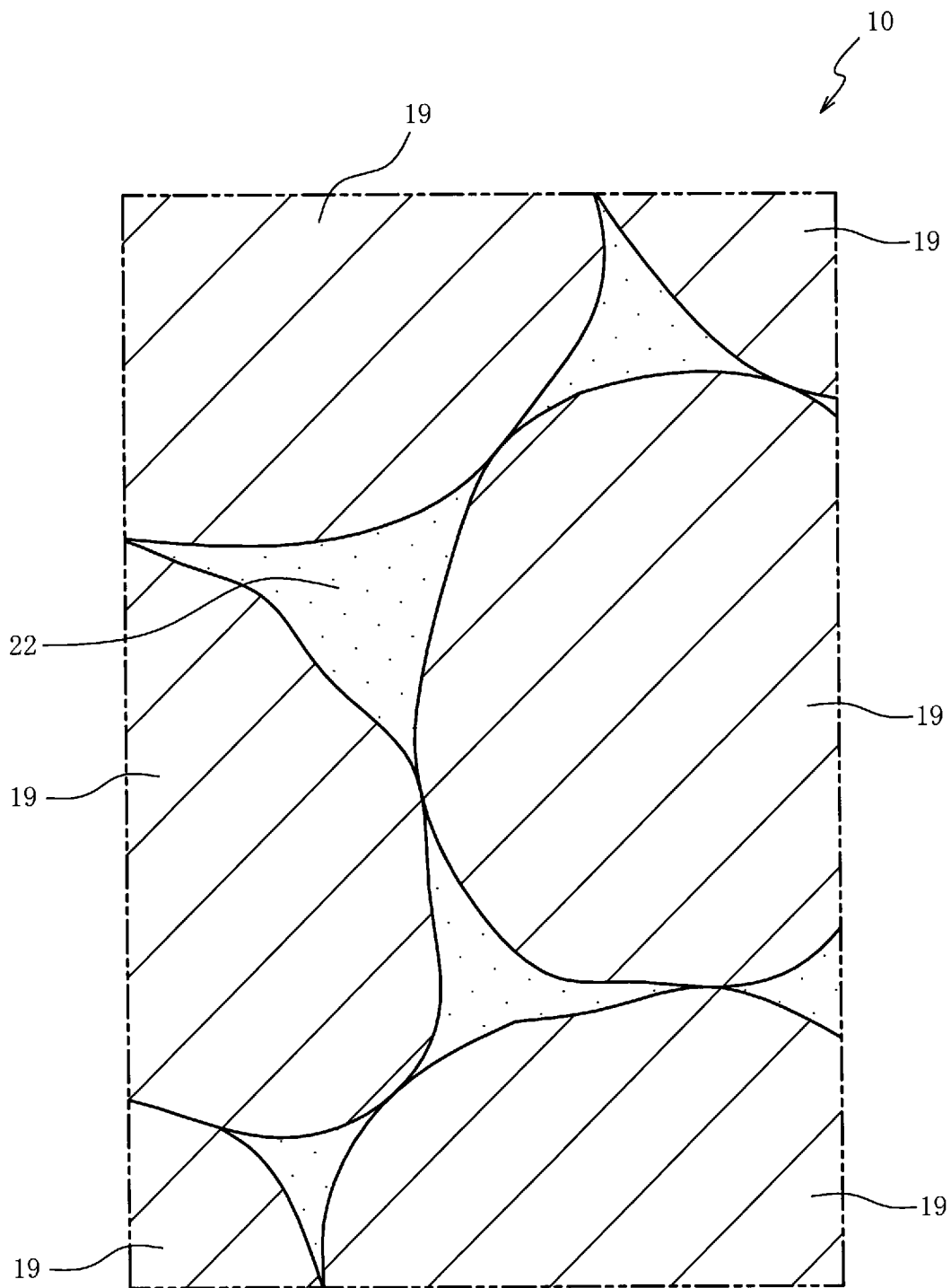


- [請求項2] 前記第1の化合物はスルホランである請求項1記載の混合物。
- [請求項3] 前記第2の化合物は3-メチルスルホラン又はプロピレンカーボネートである請求項2記載の混合物。
- [請求項4] 前記電解質塩はリチウム塩である請求項1記載の混合物。
- [請求項5] 前記無機粒子は酸化物系固体電解質である請求項1記載の混合物。
- [請求項6] 示差走査熱量測定において25℃から-100℃の範囲にガラス転移温度が存在しない請求項1記載の混合物。
- [請求項7] 示差走査熱量測定の昇温時の-100℃から-20℃の範囲に吸熱ピークのピークトップ温度が存在する請求項1記載の混合物。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれかに記載の混合物を含むシート。
- [請求項9] 請求項1から7のいずれかに記載の混合物を含む電極。
- [請求項10] 請求項1から7のいずれかに記載の混合物を含むセパレータ。
- [請求項11] 保護層は請求項1から7のいずれかに記載の混合物を含み、前記保護層と接する電極。
- [請求項12] 保護層は請求項1から7のいずれかに記載の混合物を含み、前記保護層と接するセパレータ。
- [請求項13] 請求項9記載の電極を含む蓄電デバイス。
- [請求項14] 請求項10記載のセパレータを含む蓄電デバイス。
- [請求項15] 請求項11記載の電極を含む蓄電デバイス。
- [請求項16] 請求項12記載のセパレータを含む蓄電デバイス。

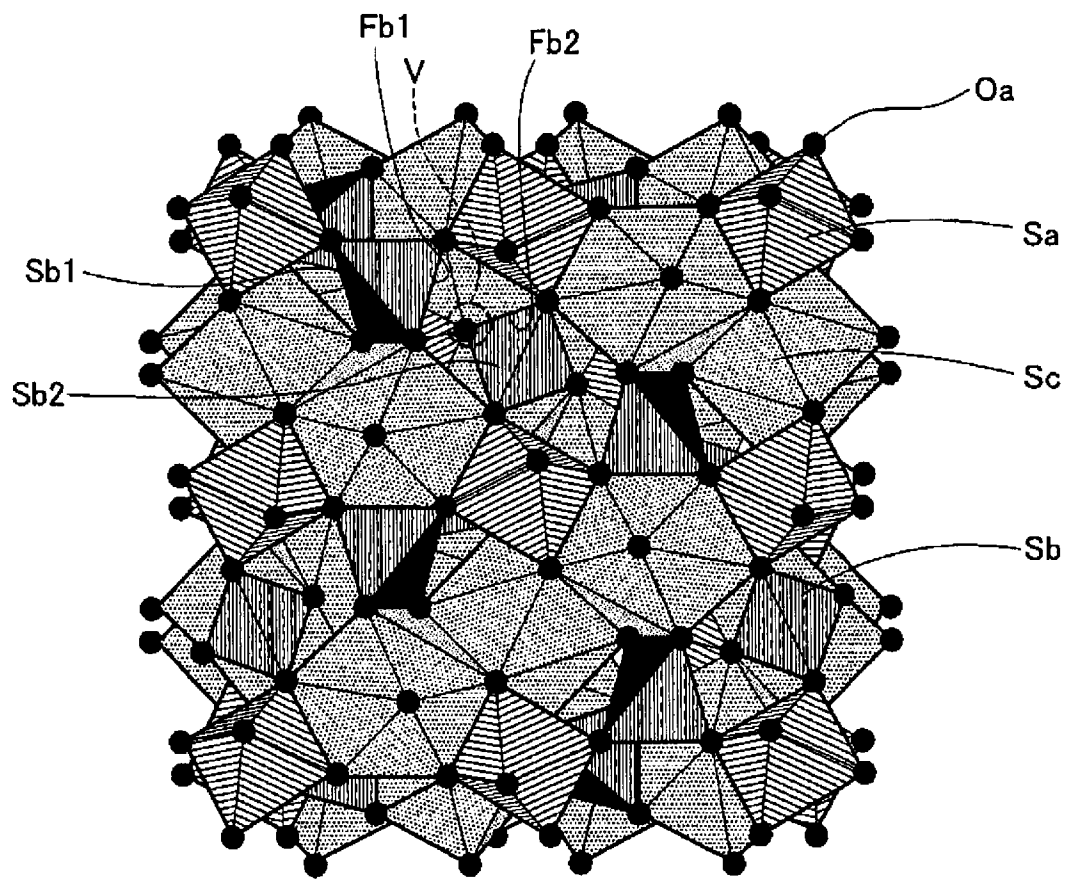
[図1]



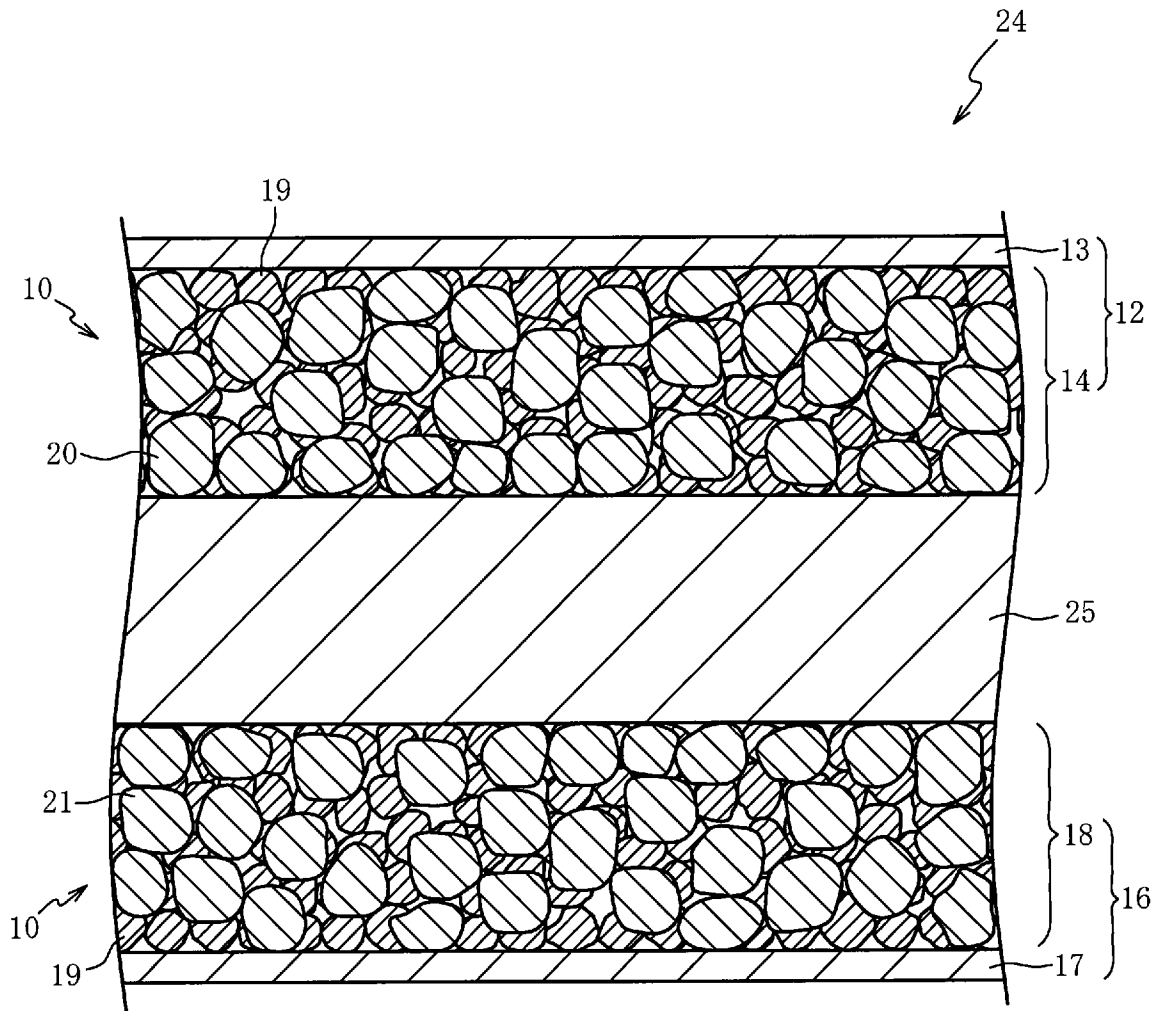
[図2]



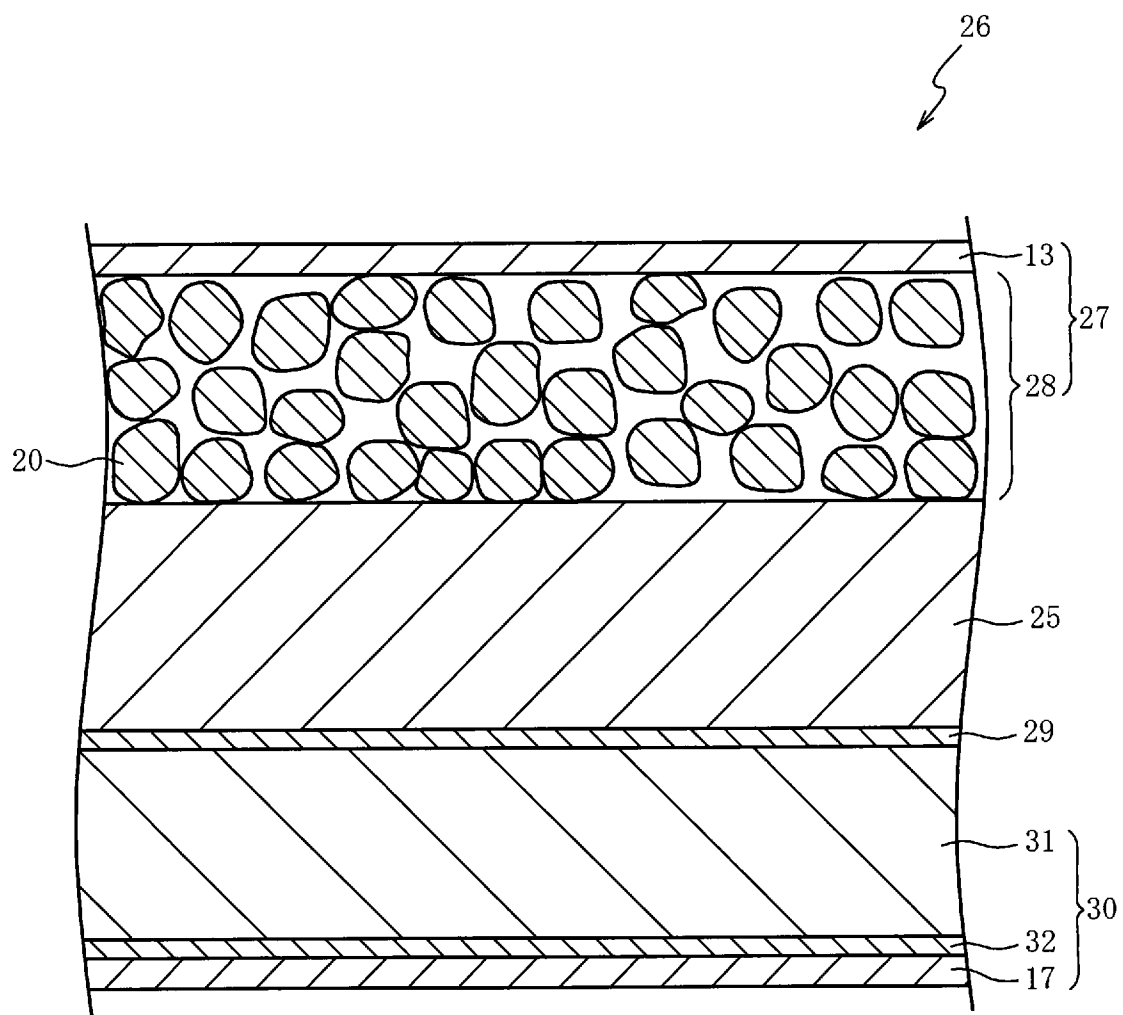
[図3]



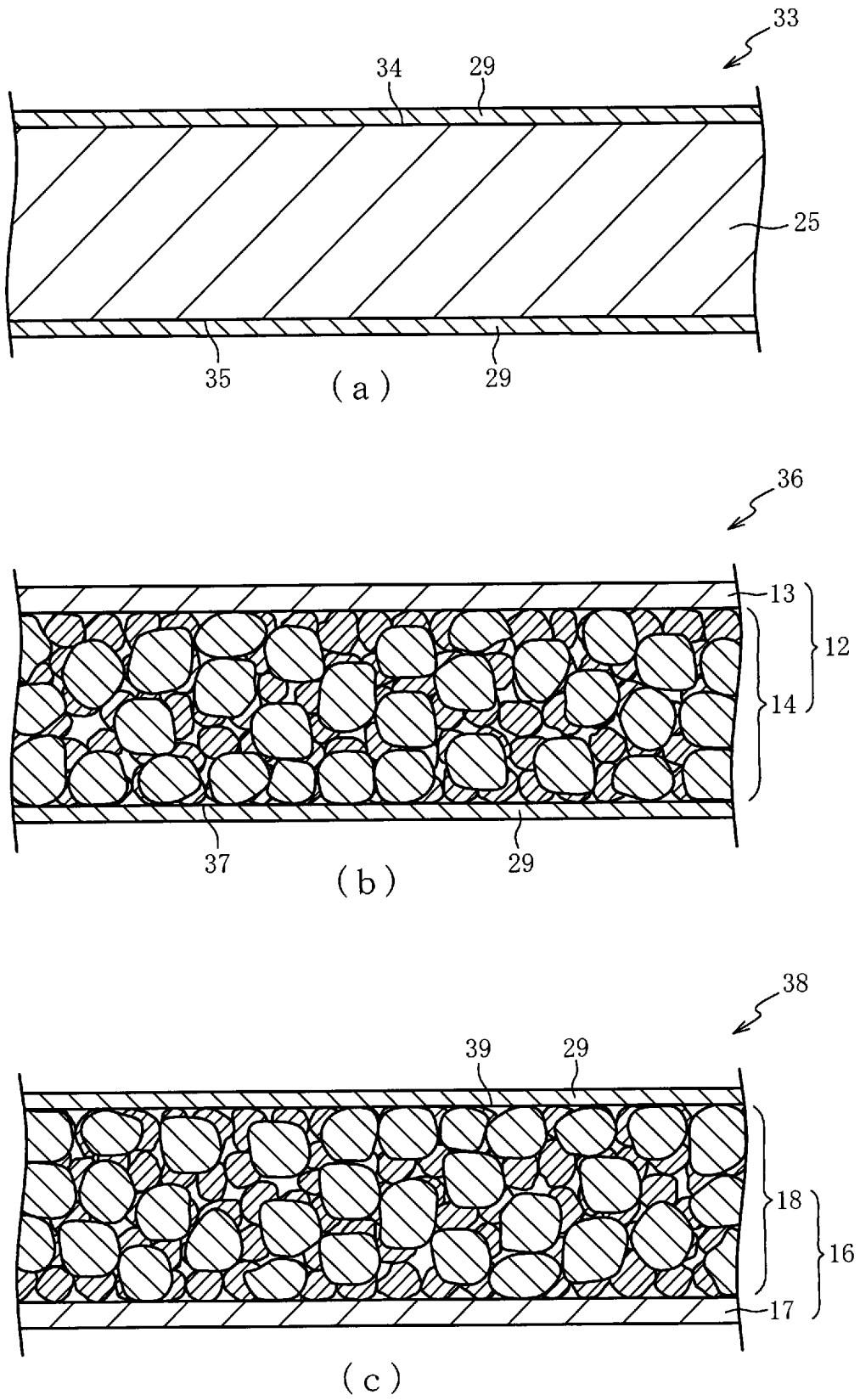
[図4]



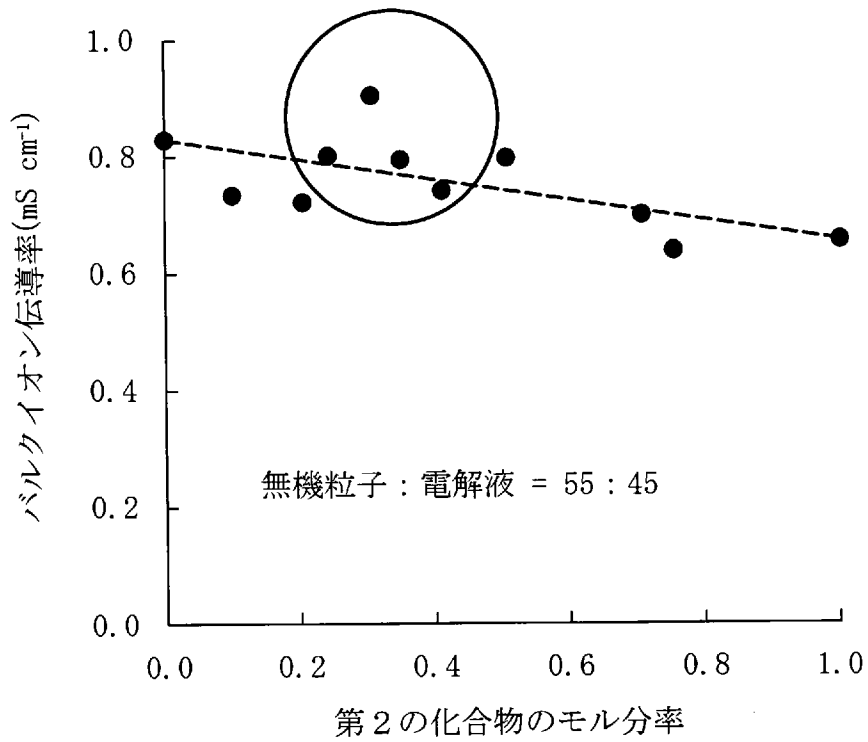
[図5]



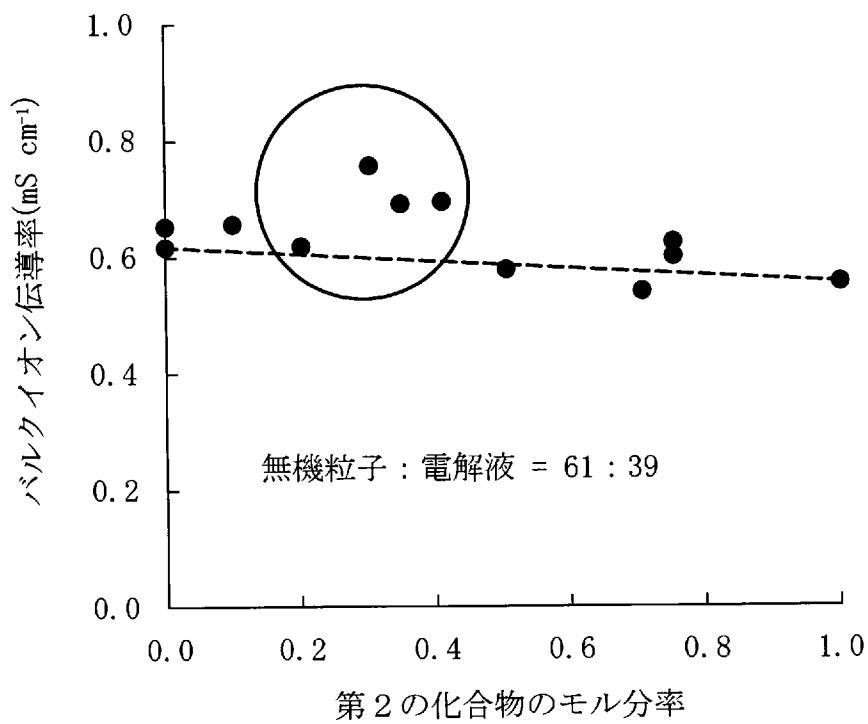
[図6]



[図7]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/046192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>H01M 10/056(2010.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i</p> <p>FI: H01M10/056; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M10/052; H01G11/52; H01M50/449; H01M50/411; H01M50/446</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M10/056; H01G11/52; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M50/411; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2025</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2025</p>		
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 2020/179126 A1 (HITACHI, LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10) claims, paragraphs [0029], [0037], [0041]-[0042], [0047], examples	1-16
X	WO 2021/111847 A1 (HITACHI, LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0036], [0040]-[0041], [0055], examples	1-16
X	WO 2021/225065 A1 (HITACHI, LTD.) 11 November 2021 (2021-11-11) claims, paragraphs [0036], [0039]-[0040], [0059], examples	1-16
A	WO 2023/149426 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 10 August 2023 (2023-08-10) entire text	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 March 2025		25 March 2025
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/046192

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/179126	A1	10 September 2020	CN	113169379	A	
				KR	10-2021-0087515	A	

WO	2021/111847	A1	10 June 2021	(Family: none)			

WO	2021/225065	A1	11 November 2021	CN	115461907	A	

WO	2023/149426	A1	10 August 2023	EP	4475141	A1	
				TW	202339338	A	
				CN	118575232	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/056(2010.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i FI: H01M10/056; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M10/052; H01G11/52; H01M50/449; H01M50/411; H01M50/446</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/056; H01G11/52; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M50/411; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2025年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2025年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2025年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2025年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2025年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2025年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2025年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/179126 A1 (株式会社日立製作所) 10.09.2020 (2020-09-10) クレーム、段落0029、0037、0041-0042、0047、実施例</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/111847 A1 (株式会社日立製作所) 10.06.2021 (2021-06-10) クレーム、段落0036、0040-0041、0055、実施例</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/225065 A1 (株式会社日立製作所) 11.11.2021 (2021-11-11) クレーム、段落0036、0039-0040、0059、実施例</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2023/149426 A1 (日本特殊陶業株式会社) 10.08.2023 (2023-08-10) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>			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 2020/179126 A1 (株式会社日立製作所) 10.09.2020 (2020-09-10) クレーム、段落0029、0037、0041-0042、0047、実施例	1-16	X	WO 2021/111847 A1 (株式会社日立製作所) 10.06.2021 (2021-06-10) クレーム、段落0036、0040-0041、0055、実施例	1-16	X	WO 2021/225065 A1 (株式会社日立製作所) 11.11.2021 (2021-11-11) クレーム、段落0036、0039-0040、0059、実施例	1-16	A	WO 2023/149426 A1 (日本特殊陶業株式会社) 10.08.2023 (2023-08-10) 全文	1-16
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 2020/179126 A1 (株式会社日立製作所) 10.09.2020 (2020-09-10) クレーム、段落0029、0037、0041-0042、0047、実施例	1-16															
X	WO 2021/111847 A1 (株式会社日立製作所) 10.06.2021 (2021-06-10) クレーム、段落0036、0040-0041、0055、実施例	1-16															
X	WO 2021/225065 A1 (株式会社日立製作所) 11.11.2021 (2021-11-11) クレーム、段落0036、0039-0040、0059、実施例	1-16															
A	WO 2023/149426 A1 (日本特殊陶業株式会社) 10.08.2023 (2023-08-10) 全文	1-16															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.03.2025</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.03.2025</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐宗 千春 4M 5578</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																

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/JP2024/046192

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/179126	A1	10.09.2020	CN	113169379	A	
				KR	10-2021-0087515	A	

WO	2021/111847	A1	10.06.2021	(ファミリーなし)			

WO	2021/225065	A1	11.11.2021	CN	115461907	A	

WO	2023/149426	A1	10.08.2023	EP	4475141	A1	
				TW	202339338	A	
				CN	118575232	A	
