



(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 I864239 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：110106601

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/056 (2010.01)****H01B1/08 (2006.01)**

(30)優先權：2020/03/27 日本

2020-058183

2020/10/07 日本

2020-170080

(71)申請人：日商第一工業製藥股份有限公司 (日本) DKS CO. LTD. (JP)

日本

(72)發明人：鍛治宗騎 KAJI, SOKI (JP)；齊藤恭輝 SAITO, YASUTERU (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

CN 105377748A

US 2014/0147387A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

電解質及蓄電元件

(57)摘要

本發明提供一種可提高粒子傳導率的技術。電解質的特徵在於包含無機複合粒子，所述無機複合粒子是由具有選自(甲基)丙烯醯氧基、Si(OR)<sub>3</sub>基(R是氫原子或碳數1~3的烷基)、Al(OR)<sub>2</sub>基(R是氫原子或碳數1~3的烷基)的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物與無機粒子複合而成。



I864239

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】電解質及蓄電元件

【中文】

本發明提供一種可提高粒子傳導率的技術。電解質的特徵在於包含無機複合粒子，所述無機複合粒子是由具有選自(甲基)丙烯酸氧基、 $\text{Si(OR)}_3$  基（R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基）、 $\text{Al(OR)}_2$  基（R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基）的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物與無機粒子複合而成。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

【特徵化學式】

無

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】電解質及蓄電元件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種電解質及蓄電元件。

【先前技術】

【0002】 例如，由於鋰離子二次電池等蓄電元件是具有高能量密度的功率元件，因此近年來作為筆記本型個人電腦或行動電話等終端的電源而通用（例如，專利文獻 1）。為了提高該些蓄電元件的離子傳導率，在專利文獻 1 中，使用含有氧化鋁或氧化矽等無機粒子的電解質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利第 6562184 號

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

但是，專利文獻 1 中記載的電解質的離子傳導率不充分，存在改善的餘地。因此，期望開發提高離子傳導率的其他方法。

【0005】 [解決課題之手段]

本發明是為了解決所述課題而成，能夠以以下形態實現。

【0006】 (1) 根據本發明的一形態，提供一種電解質。該電解質的特徵在於包含無機複合粒子，所述無機複合粒子是由具有選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基 (R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基)、 $\text{Al}(\text{OR})_2$  基 (R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基) 的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物與無機粒子複合而成。

【0007】 根據該形態的電解質，可使離子傳導率提高。

【0008】 (2) 在所述電解質中，所述官能基可為選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基 (R 為氫原子或碳數 1~3 的烷基) 中的一種或兩種以上。

【0009】 根據該形態的電解質，可提高離子傳導率。

【0010】 (3) 在所述電解質中，所述甜菜鹼結構可具有選自  $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PO}_3\text{H}^-$ 、及  $\text{COO}^-$  中的一種或兩種以上、及四級銨陽離子。

【0011】 根據該形態的電解質，可進一步提高離子傳導率。

【0012】 (4) 在所述電解質中，所述化合物的含有量相對於所述無機粒子的含有量 100 質量份，可為 0.1 質量份以上且 10 質量份以下。

【0013】 根據該形態的電解質，可進一步提高離子傳導率。

【0014】 (5) 在所述電解質中，所述無機粒子的布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積可為  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。

【0015】 根據該形態的電解質，可進一步提高離子傳導率。

【0016】 (6) 在所述電解質中，所述無機複合粒子的含有量相對於所述電解質 100 質量份，可為 1 質量份以上且 50 質量份以下。

【0017】 根據該形態的電解質，可進一步提高離子傳導率。

【0018】 再者，本發明能夠以各種形態實現，例如能夠以包括電解質的蓄電元件等的方式實現。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【實施方式】

#### 【0019】 A.實施方式

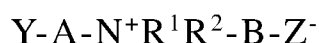
##### A1：電解質

本發明的一實施方式的電解質的特徵在於包含無機複合粒子，所述無機複合粒子是由具有選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（R是氫原子或碳數1~3的烷基）、 $\text{Al}(\text{OR})_2$ 基（R是氫原子或碳數1~3的烷基）的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物與無機粒子複合而成。在本說明書中，「複合」表示藉由例如離子鍵、共價鍵、氫鍵、凡得瓦力（Van der Waals force）等彼此結合的狀態。根據本實施方式的電解質，雖然機理尚不明確，但可提高離子傳導率。

【0020】 在本說明書中，將「選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（R為氫原子或碳數1~3的烷基）、 $\text{Al}(\text{OR})_2$ 基（R為氫原子或碳數1~3的烷基）中的一種或兩種以上的官能基」亦簡稱為「官能基」。

【0021】 在本說明書中，將「具有選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（R 為氫原子或碳數 1~3 的烷基）、 $\text{Al}(\text{OR})_2$ 基（R 為氫原子或碳數 1~3 的烷基）中的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物」亦簡稱為「甜菜鹼」。在本說明書中，「甜菜鹼結構」表示在同一分子內、且彼此不相鄰的位置具有正電荷及負電荷，在具有正電荷的原子上不鍵結可分離的氫的結構。

【0022】 作為本實施方式的甜菜鹼，並無特別限定，利用下述通式表示。



Y 表示(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（R 為氫原子或碳數 1~3 的烷基）、或  $\text{Al}(\text{OR})_2$ 基（R 為氫原子或碳數 1~3 的烷基）。Z<sup>-</sup>表示  $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PO}_3\text{H}^-$ 、或  $\text{COO}^-$ 。A 及 B 分別獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基。A 及 B 分別獨立地較佳為碳數 2~4 的伸烷基。R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別獨立地表示碳數 1~6 的烷基。R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別獨立地較佳為碳數 2~4 的烷基。

【0023】 作為本實施方式的甜菜鹼，並無特別限定，例如可列舉：N,N-二甲基-(三羥基矽烷基)丙基-N-磺丙基-銨，內鹽（N,N-dimethyl-(trihydroxysilyl)propyl-N-sulfopropyl-ammonium，inner salt）（以下亦稱為「化合物 A」），[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]二甲基(3-磺丙基)氫氧化銨，內鹽

( [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide, inner salt )( 以下亦稱為「化合物 B」), N,N-二甲基-N-(3-膦醯基丙基)-3-(三甲氧基矽烷基)-, 1-丙銨, 內鹽 ( 1-Propanaminium , N,N-dimethyl-N-(3-phosphonopropyl)-3-(trimethoxysilyl)- , inner salt )( 以下亦稱為「化合物 C」), 3-羧基-N,N-二甲基-N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-, 1-丙銨, 內鹽 ( 1-Propanaminium , 3-carboxy-N,N-dimethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- , inner salt ) ( 以下亦稱為「化合物 D」), N,N-二甲基-N-(3-硼丙基)-3-(三甲氧基矽烷基)-, 1-丙銨, 內鹽 ( 1-Propanaminium , N,N-dimethyl-N-(3-boronopropyl)-3-(trimethoxysilyl)- , inner salt ) 等。

【0024】 所述甜菜鹼中，就提高離子傳導率的觀點而言，較佳為選自 N,N-二甲基-(三羥基矽烷基)丙基-N-磺丙基-銨，內鹽 ( N,N-dimethyl-(trihydroxysilyl)propyl-N-sulfopropyl-ammonium , inner salt )( 化合物 A ), [2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]二甲基(3-磺丙基)氫氧化銨，內鹽 ( [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide , inner salt )( 化合物 B ), N,N-二甲基-N-(3-膦醯基丙基)-3-(三甲氧基矽烷基)-, 1-丙銨, 內鹽 ( 1-Propanaminium , N,N-dimethyl-N-(3-phosphonopropyl)-3-(trimethoxysilyl)- , inner salt )( 化合物 C ), 3-羧基-N,N-二甲基-N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-, 1-丙銨, 內鹽 ( 1-Propanaminium , 3-carboxy-N,N-dimethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- , inner salt ) ( 化合物 D ) 。

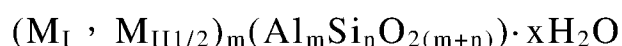
基 ]- ， 1- 丙 銨 ， 內 鹽 ( 1-Propanaminium ， 3-carboxy-N,N-dimethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- ， inner salt ) ( 化合物 D ) 中的一種或兩種以上，更佳為包含 N,N-二甲基- ( 三 羥 基 矽 烷 基 ) 丙 基 -N- 磺 丙 基 - 銨 ， 內 鹽 ( N,N-dimethyl-(trihydroxysilyl)propyl-N-sulfopropyl-ammonium ， inner salt ) ( 化合物 A ) 。作為本實施方式的甜菜鹼，就提高離子傳導率的觀點而言，較佳為具有磺基與羧基的至少一者、及四級銨陽離子。

【0025】 作為本實施方式的甜菜鹼所具有的官能基，並無特別限定，例如可列舉：(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基 ( R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基 )、 $\text{Al}(\text{OR})_2$  基 ( R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基 ) 等。該些官能基中，就提高離子傳導率的觀點而言，較佳為選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基 ( R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基 ) 的一種或兩種以上。再者，所謂(甲基)丙烯醯氧基包含甲基丙烯醯氧基及丙烯醯氧基。

【0026】 本實施方式的與甜菜鹼複合化的無機粒子並無特別限定，例如可列舉無機氧化物的粒子。無機氧化物並無特別限定，例如可列舉含有 Li、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Zr、La、Na、K、Ba、Sr、V、Nb、B、Ge 等作為構成元素的無機氧化物。

【0027】 作為本實施方式的與甜菜鹼複合化的無機粒子，更具體而言，例如可列舉： $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( 氧化鋁 )、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  (  $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$  ) ) ( LATP )、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ( LLZ )、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$

(LLT)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP)、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、沸石等。沸石並無特別限定，例如可列舉以下結構的沸石。



式中， $n$  及  $m$  滿足  $n \geq m > 0$ ， $x$  滿足  $x \geq 0$ 。另外，式中的  $\text{M}_\text{I}$  表示  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等一價金屬離子， $\text{M}_{\text{II}}$  表示  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等二價金屬離子。

【0028】就提高離子傳導率的觀點而言，無機粒子的 BET 比表面積較佳為  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，更佳為  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，進而佳為  $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。另一方面，無機粒子的 BET 比表面積較佳為  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，更佳為  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，進而佳為  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。在本說明書中，BET 比表面積表示根據日本工業標準（Japanese industrial standard，JIS）Z 8830：2013 測定而得的值。

【0029】本實施方式的甜菜鹼與要複合化的無機粒子的含有比率並無特別限定，例如，相對於無機粒子的含有量 100 質量份，甜菜鹼的含有量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.3 質量份以上，進而佳為 0.5 質量份以上，且較佳為 10 質量份以下，更佳為 8 質量份以下，進而佳為 7 質量份以下。

【0030】本實施方式的無機複合粒子的含有量並無特別限定，例如相對於電解質 100 質量份，較佳為 1 質量份以上，更佳為 2 質

量份以上，進而佳為 5 質量份以上，較佳為 50 質量份以下，更佳為 30 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。

【0031】 電解質可含有聚合物。聚合物並無特別限定，例如可根據本揭示的電解質的組成或用途（電化學元件）的種類等，選擇合適的化合物。作為聚合物，例如可列舉丙烯酸酯系化合物或氧雜環丁烷系化合物等。

【0032】 作為丙烯酸酯系化合物，並無特別限定，例如可列舉 4 官能聚醚丙烯酸酯、2 官能聚醚丙烯酸酯、其他的伸烷氧化物（alkylene oxide，AO）加成丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯等。

【0033】 另外，作為氧雜環丁烷系化合物，並無特別限定，例如可列舉甲基丙烯酸甲酯-氧雜環丁烷基甲基丙烯酸酯共聚物等。該些聚合物可僅使用一種，亦可適當組合兩種以上。

【0034】 作為所述以外的聚合物，並無特別限定，例如可列舉聚胺基甲酸酯、聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride，PVDF）、聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）、聚醯亞胺、聚醯胺、矽酮（聚矽氧烷）、苯乙烯-丁二烯橡膠（styrene-butadiene rubber，SBR）、聚丙烯酸等。該些聚合物可僅使用一種，亦可適當組合兩種以上。

【0035】 作為本實施方式的電解質，例如可使用含有雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子（FSI 陰離子）作為陰離子成分的離子液體。此處，離子液體具有如下特徵：在常溫（25℃）下為液體，不具有揮發性、分解溫度比較高。藉由在構成電解質的電解液中使用離

子液體，與使用一般的可燃性的有機溶媒（例如環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯等）的情況相比，電解質的耐熱性、安全性優異。另外，藉由如此，即使在高倍率的充放電時亦具有高性能，可獲得高能量密度、高電壓的電池。作為 FSI 陰離子的製備方法，並無特別限定，例如可列舉使氟磺酸與尿素反應的方法。再者，雜質的確認可使用電漿發光分析裝置（感應偶合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP））進行分析。

【0036】 另外，離子液體中所含的陰離子成分可含有 FSI 陰離子以外的陰離子。作為 FSI 陰離子以外的陰離子，例如可列舉： $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ （以下亦稱為「TFSI」）、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$  等。另外，作為 FSI 陰離子以外的陰離子，亦可含有所述兩種以上。

【0037】 在離子液體中，與所述 FSI 陰離子組合的陽離子並無特別限制，較佳為使用形成熔點為  $50^\circ\text{C}$  以下的離子液體的陽離子。藉此，可抑制非水電解液的黏度上升，並且可抑制放電容量的降低。再者，非水電解液是指在用於傳導鋰離子的溶媒中溶解鋰鹽作為電解質的電解液。

【0038】 作為所述陽離子，例如可使用含有 N、P、S、O、C、Si 等元素、且以鏈狀或 5 元環、6 元環等環狀結構為骨架的化合物。

【0039】 作為 5 元環、6 元環等環狀結構，例如可列舉：呋喃環、

噻吩環、吡咯環、吡啶環、噁唑環、異噁唑環、噻唑環、異噻唑環、呋咕環、咪唑環、吡唑環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吡咯啉環、哌啶環、苯并呋喃環、異苯并呋喃環、吡啶環、異吡啶環、吡嗪環、呋唑環等雜環結構。

【0040】 該些陽離子中，特別是含有氮元素的鏈狀或環狀的化合物在工業上廉價，並且在化學、電化學上穩定，因此較佳。

【0041】 作為含有氮元素的陽離子，例如可列舉：三乙基銨等烷基銨、1-乙基-3-甲基咪唑鎧、1-丁基-3-甲基咪唑鎧、1-甲基-1-丙基-吡咯烷鎧、甲基丙基哌啶鎧等。

【0042】 就作為所述非水電解液的支撐電解質的溶解在所述離子液體中的鋰鹽而言，只要是通常作為非水電解液用電解質使用的鋰鹽，就可並無特別限定地使用。作為此種鋰鹽，例如可列舉： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{LiTFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2)_2(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  等。該些鋰鹽可混合兩種以上來使用。作為鋰鹽，較佳為  $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiTFSI}$ 。

【0043】 此種鋰鹽較佳為以例如 0.1 mol/kg 以上且 3.0 mol/kg 以下的濃度包含在離子液體中，更佳為以 0.3 mol/kg 以上且 2.0 mol/kg 以下的濃度包含在離子液體中，進而佳為以 0.5 mol/kg 以上且 1.5 mol/kg 以下的濃度包含在離子液體中。

#### 【0044】 A2.蓄電元件

作為其他實施方式，提供包含所述電解質的蓄電元件。本實施方式的蓄電元件更包括正極及負極。作為蓄電元件，並無特別

限定，例如可列舉：鋰離子二次電池、雙電荷層電容器、鋰離子電容器等。以下，作為蓄電元件的一例，使用鋰離子二次電池進行說明。

【0045】 本實施方式的正極及負極分別包含電極活性物質、導電劑、集電體及黏合劑。

【0046】 作為本實施方式的正極中使用的正極活性物質，只要是能夠實現鋰離子插入、脫離的物質，則並無特別限制。作為正極活性物質，例如可列舉：金屬氧化物、鋰與過渡金屬的複合氧化物、金屬硫族化物、導電性高分子化合物等。作為金屬氧化物，例如可列舉： $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_3$  等。作為金屬硫族化物，例如可列舉： $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 。作為導電性高分子化合物，例如可列舉：多並苯、聚對伸苯基、聚吡咯、聚苯胺等。

【0047】 作為正極活性物質，為了容易獲得高電壓，較佳為鋰與過渡金屬的複合氧化物。作為鋰與過渡金屬的複合氧化物，例如可列舉： $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ （ $a+b+c=1$ ）等。另外，亦可使用在鋰與過渡金屬的複合氧化物中少量摻雜了氟、硼、鋁、鉻、銦、鉬、鐵等元素的物質、或用碳、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等對鋰複合氧化物的粒子表面進行了表面處理的物質作為正極活性物質。另外，作為正極活性物質，亦可併用所述的兩種以上。正極活性物質的量並無特別限定，例如，相對於集電體的單位面積，可為  $3 \text{ mg/cm}^2$  以

上且  $10 \text{ mg/cm}^2$  以下。

【0048】 作為本實施方式的負極中使用的負極活性物質，只要是能夠實現金屬鋰或鋰離子的插入、脫離的物質，則並無特別限制。作為負極活性物質，例如可列舉：碳材料、金屬材料、鋰過渡金屬氮化物、結晶性金屬氧化物、非晶質金屬氧化物、矽化合物、導電性聚合物等。作為碳材料，例如可列舉：天然石墨、人造石墨、難石墨化碳、易石墨化碳等。作為金屬材料，例如可列舉：金屬鋰或合金、錫化合物等。作為負極活性物質的具體例，可列舉  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{NiSi}_5\text{C}_6$  等。另外，作為負極活性物質，亦可併用所述的兩種以上。負極活性物質的量並無特別限定，例如相對於集電體的單位面積，可為  $1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $5 \text{ mg/cm}^2$  以下。

【0049】 作為用於正極及負極的本實施方式的導電劑，並無特別限定，例如可列舉乙炔黑或科琴黑等碳黑。另外，作為導電劑，亦可代替碳黑而使用天然石墨（鱗狀石墨、鱗片狀石墨、土狀石墨等）、人造石墨、碳晶須、碳纖維、金屬（銅、鎳、鋁、銀、金等）粉末、金屬纖維、導電性陶瓷材料等導電性材料。另外，作為導電材，可併用所述的兩種以上。導電材的添加量並無特別限定，相對於正極活性物質或負極活性物質，較佳為 1 質量%以上且 30 質量%以下，更佳為 2 質量%以上且 20 質量%以下。

【0050】 用於本實施方式的正極的集電體並無特別限定，例如可列舉：鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、煅燒碳、導電性高分子、導電性玻璃等。另外，為了提高接著性、導電性及耐氧化性，亦可將用碳、

鎳、鈦或銀等對鋁或銅等的表面進行處理的物質用於正極用集電體。

【0051】 用於本實施方式的負極的集電體並無特別限定，例如可列舉：銅、不鏽鋼、鎳、鋁、鈦、煅燒碳、導電性高分子、導電性玻璃、Al-Cd 合金等。另外，為了提高接著性、導電性及耐氧化性，亦可將用碳、鎳、鈦或銀等對銅等的表面進行了處理的物質用於負極用集電體。

【0052】 用於正極或負極的集電體亦可對表面進行氧化處理。另外，集電體的形狀可為箔狀，亦可為膜狀、片狀、網狀。另外，作為集電體，可使用經穿孔或者膨脹者，亦可使用板條體、多孔質體、發泡體等成形體。集電體的厚度並無特別限定，例如可為 1  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下。

【0053】 作為本實施方式的黏合劑，並無特別限定，例如可使用聚偏二氟乙烯（PVDF）。另外，作為黏合劑，亦可代替 PVDF 而使用例如 PVDF 共聚物樹脂、氟系樹脂、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、乙烯-丙烯橡膠（EPDM）、苯乙烯-丙烯腈共聚物等。作為 PVDF 共聚物樹脂，例如可使用六氟丙烯（hexafluoropropylene，HFP）、全氟甲基乙烯基醚（perfluoro methyl vinyl ether，PFMV）、或四氟乙烯（TFE）與 PVDF 的共聚物樹脂。作為氟系樹脂，例如可使用聚四氟乙烯（PTFE），氟橡膠等。作為其他黏合劑，例如可使用羧酸甲基纖維素（CMC）等多糖類，聚醯亞胺樹脂等熱塑性樹脂。另外，作為黏合劑，亦可併用所述的 2 種以上。黏合劑的

添加量並無特別限定，相對於正極活性物質質量或負極活性物質質量，較佳為為 1 質量%以上且 30 質量%以下，更佳為 2 質量%以上且 20 質量%以下。

【0054】 本實施方式的電極的製造方法並無特別限定。作為電極的製造方法，例如可列舉藉由將電極活性物質、導電材、黏合劑等混合在分散介質中而調製成漿料狀的電極材料後，在集電體上塗佈電極材料，然後使分散介質揮發的方法。

【0055】 為了使所述電極材料成為漿狀，可使用黏度調整劑。作為黏度調整劑，並無特別限定，例如可使用水溶性高分子。作為黏度調整劑，例如可列舉：羧甲基纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羥基乙基甲基纖維素等纖維素類；聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉等聚羧酸系化合物；聚乙烯吡咯啉酮等具有乙烯基吡咯啉酮結構的化合物；聚丙烯醯胺、聚環氧乙烷、聚乙烯醇、海藻酸鈉、黃原膠、角叉菜膠、瓜爾膠、瓊脂、澱粉等。另外，作為黏度調整劑，可併用所述兩種以上。作為黏度調整劑，較佳為羧甲基纖維素。

【0056】 本實施方式的鋰離子二次電池可更包括絕緣層。作為絕緣層，例如可藉由在正極或負極上塗佈無機固體電解質來形成。作為無機固體電解質，並無特別限定，例如可列舉： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP)、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLT)、LICGC (注冊商標)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ) (LATP) 等。

【0057】 隔膜設置在正極與負極之間，是將正極與負極隔離的構

件。作為本實施方式的隔膜，使用玻璃纖維。本實施方式的玻璃纖維的空隙率可為 70%以上。

【0058】 本實施方式的鋰離子二次電池可形成為圓筒型、硬幣型、方形、其他任意的形狀，電池的基本結構不依賴於形狀均相同，可根據目的進行設計變更來實施。例如，在圓筒型中，藉由如下方式來獲得：將經由隔膜捲繞有在負極集電體上塗佈負極活性物質而成的負極、及在正極集電體上塗佈正極活性物質而成的正極的捲繞體收納在電池罐中，注入非水電解液，在上下載置絕緣板的狀態下進行密封。另外，在適用於硬幣型鋰離子二次電池的情況下，以積層有圓盤狀負極、隔膜、圓盤狀正極及不鏽鋼板的狀態收納在硬幣型電池罐中，注入非水電解液並進行密封。

#### 【0059】 B.實驗

以下，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明不限於以下的實施例。再者，例中，只要無特別限定，則「%」是指「質量%」，「比」是指「質量比」。

#### 【0060】 B1.實驗 1

##### < 實施例 1-1 >

##### （電解質溶液的製備）

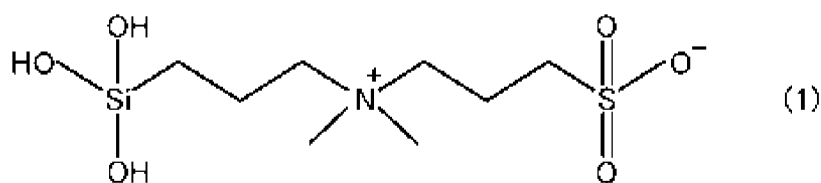
以下的作業在露點-50℃以下的乾燥空氣氣氛下實施。將作為聚合物電解質且為母材的四官能聚醚丙烯酸酯（第一工業製藥公司製造，產品名：艾克塞露（Elexcel）TA-210）20.1 質量份、作為離子液體系的電解液溶媒的 1-乙基-3-甲基-咪唑鎘雙(氟磺醯基)

醯亞胺 ( 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(fluorosulfonyl) imide )  
 ( EMIm-FSI ) ( 第一工業製藥公司製造，產品名：艾克塞露  
 ( Elexcel ) IL-110 ) 46.9 質量份、作為鋰鹽的鋰雙(氟磺醯基)醯亞  
 胺 ( Lithium bis(fluoro sulfonyl)imide ) ( LiFSI ) 12.5 質量份、作為  
 偶氮系的起始劑的 2,2'-偶氮雙 (2,4-二甲基戊腈 )  
 ( 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) ) ( 和光純藥公司製造，產  
 品名：V-65 ) 0.5 質量份、及作為稀釋溶劑的 1,2-二甲氧基乙烷  
 ( 1,2-Dimethoxyethane ( DME ) ) 20 質量份進行調配並進行混合，  
 藉此製作電解質溶液。

**【0061】** ( 無機複合粒子的製備 )

以化合物 A/氧化鋁=1/100 的方式將氧化鋁 ( 粒徑 0.5  $\mu\text{m}$  ,  
 BET 比表面積 5.9  $\text{m}^2/\text{g}$  ) 混合在溶解有 0.33 質量%的 N,N-二甲基  
 -( 三 羥 基 矽 烷 基 ) 丙 基 -N- 磺 丙 基 - 銨 ， 內 鹽  
 ( N,N-dimethyl-(trihydroxysilyl)propyl-N-sulfopropyl-ammonium  
 , inner salt ) ( 化合物 A ) 的水溶液中。然後，在室溫 ( 25℃ ) 下  
 攪拌 12 小時，而使氧化鋁與化合物 A 複合化後，過濾分離水溶液  
 和氧化鋁，藉此獲得無機複合粒子。此處，以下表示化合物 A 的  
 化學式 ( 1 )。

**【0062】** [化 1]



### 【0063】（電解質的製作）

以電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子的質量=98/2 的方式混合電解質溶液與無機複合粒子後，使用自轉公轉攪拌裝置將無機複合粒子分散在溶液中，藉此，製作電解質溶液。

【0064】 使用塗敷器將製作的電解質溶液塗佈在厚度 20  $\mu\text{m}$  的 SUS 箔上之後，在 25℃ 下真空乾燥 2 小時。然後，在 80℃ 下真空加熱 12 小時，使聚醚丙烯酸酯聚合，從而獲得以下表 1 所示的組成比的電解質塗膜。再者，在表等中，將本實施方式的甜菜鹼及本實施方式的甜菜鹼的替代品亦統稱為「複合材」。另外，鋰鹽濃度（mol/kg）是指相對於離子液體與聚合物的含有量之和（kg）的鋰鹽的含有量（mol）。表中的「聚合物+電解液的比率」是指相對於電解質總量的聚合物與電解液的和（%）。表中的「無機粒子+複合材的比率」是指相對於電解質總量的無機粒子與複合材的和（%）。

【0065】 對於所獲得的實施例 1-1 的電解質膜，藉由沖孔成直徑 16  $\phi$  後實施交流阻抗測定，利用後述的方法來計算離子傳導率。

### 【0066】 <實施例 1-2～實施例 1-4>

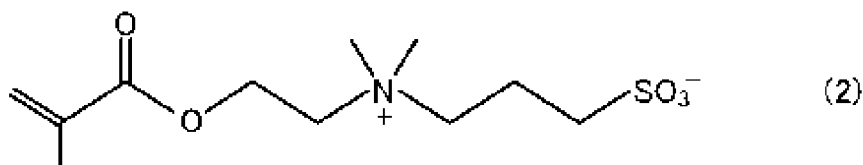
在實施例 1-1 的電解質膜中，將電解質溶液的稀釋溶劑以外

的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 1 所示的比率，除此以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。

【0067】 <實施例 1-5～實施例 1-6>

在實施例 1-1 的電解質膜中，使用利用[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]二甲基(3-磺丙基)氫氧化銨，內鹽([2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide, inner salt)(化合物 B)代替化合物 A 而製作的無機複合粒子，將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為表 1 所示的比率，除此以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。此處，以下表示化合物 B 的化學式(2)。

【0068】 [化 2]

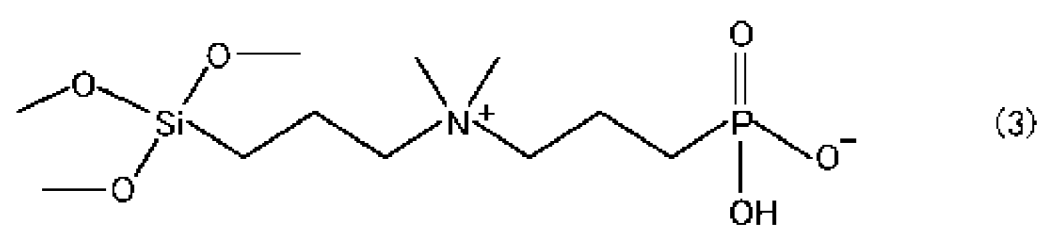


【0069】 <實施例 1-7～實施例 1-8>

在實施例 1-1 的電解質膜中，使用利用 N,N-二甲基-N-(3-膦醯基丙基)-3-(三甲氧基矽烷基)-, 1-丙銨，內鹽(1-Propanaminium, N,N-dimethyl-N-(3-phosphonopropyl)-3-(trimethoxysilyl)-, inner salt)(化合物 C)代替化合物 A 而製作的無機複合粒子，將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為表

1 所示的比率，除此以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。此處，以下示出化合物 C 的化學式 (3)。

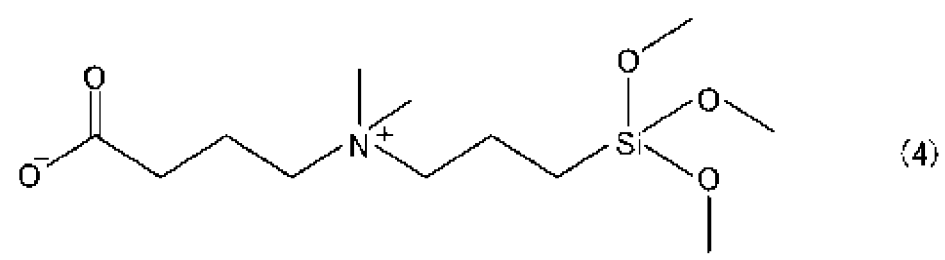
【0070】 [化 3]



【0071】 < 實施例 1-9 ~ 實施例 1-10 >

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用利用 3-羧基-N,N-二甲基-N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-1-丙銨，內鹽 (1-Propanaminium, 3-carboxy-N,N-dimethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-, inner salt) (化合物 D) 代替化合物 A 而製作的無機複合粒子的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為表 1 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法來製作電解質膜。此處，以下示出化合物 D 的化學式 (4)。

【0072】 [化 4]



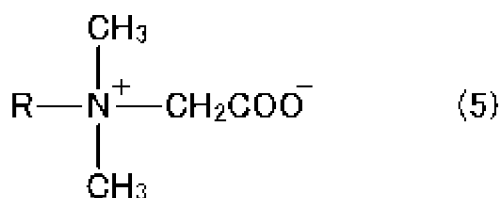
## 【0073】 &lt;比較例 1-1&gt;

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用氧化鋁代替利用化合物 A 製作的無機複合粒子的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 1 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。

## 【0074】 &lt;比較例 1-2&gt;

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用利用 N-(羧甲基)-N,N-二甲基-，1-烷基鋁，內鹽（1-Alkylaminium，N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-,inner salt）（化合物 E）代替化合物 A 而製作的無機複合粒子的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為表 1 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。此處，以下示出化合物 E 的化學式（5）。再者，化合物 E 具有甜菜鹼結構，另一方面不具有甜菜鹼結構以外的官能基。

## 【0075】 [化 5]

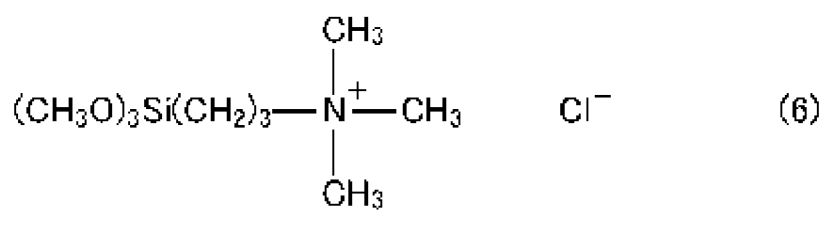


（式中，R 是指碳數 12～16 的烷基）

## 【0076】 &lt;比較例 1-3&gt;

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用利用三甲基[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]氯化銨 Trimethyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium Chloride(化合物 F) 代替化合物 A 製作的無機複合粒子的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑之外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為表 1 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法來製作電解質膜。此處，以下示出化合物 F 的化學式 (6)。再者，化合物 F 不具備甜菜鹼結構。

【0077】 [化 6]



【0078】 <離子傳導率的測定方法>

對於在各實施例或各比較例中獲得的電解質膜，測定其厚度（膜厚）及截面積。將所獲得的電解質放入 2 極電池內後，使用比奧羅傑公司（Bio-Logic SAS）製造的阻抗分析儀（產品名：SP-150），在 25℃、頻率 1 MHz～0.1 Hz 的條件下測定電化學阻抗（EIS），藉此獲得電解質的整體電阻值。然後，使用所獲得的電阻值及下述式，獲得電解質膜的離子傳導率（σ）。

$$\sigma=1/ \left( s \cdot R \right)$$

(式中， $l$  表示電解質膜的厚度 (cm)， $s$  表示截面積 (cm<sup>2</sup>)， $R$  表示整體電阻值 (Ω))

【0079】 所獲得的結果示於下述表 1。

【0080】 [表 1]

表 (Table) 1

|          | 聚合物+電解液 (EMIIm-FSI)  |                      |                       | 無機粒子+複合材                  |           |                        | 離子<br>傳導率(mS/cm) |
|----------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------|------------------------|------------------|
|          | 聚合物:電<br>解液<br>(混合比) | 鋰鹽<br>濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+電解液<br>的比率(%) | 無機粒子<br>:複合材<br>(混合<br>比) | 複合材<br>種類 | 無機粒子<br>+複合材<br>的比率(%) |                  |
| 實施例 1-1  | 30:70                | 1.0                  | 98                    | 100:1                     | A         | 2                      | 2.46             |
| 實施例 1-2  | 30:70                | 1.0                  | 95                    | 100:1                     | A         | 5                      | 2.52             |
| 實施例 1-3  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:1                     | A         | 25                     | 2.2              |
| 實施例 1-4  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:5                     | A         | 25                     | 2.1              |
| 實施例 1-5  | 30:70                | 1.0                  | 95                    | 100:1                     | B         | 5                      | 2.25             |
| 實施例 1-6  | 30:70                | 1.0                  | 95                    | 100:0.5                   | B         | 5                      | 2.3              |
| 實施例 1-7  | 30:70                | 1.0                  | 95                    | 100:1                     | C         | 5                      | 2.38             |
| 實施例 1-8  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:1                     | C         | 25                     | 2.14             |
| 實施例 1-9  | 30:70                | 1.0                  | 95                    | 100:1                     | D         | 5                      | 2.36             |
| 實施例 1-10 | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:1                     | D         | 25                     | 2.08             |
| 比較例 1-1  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 無複合材                      |           | 25                     | 1.8              |
| 比較例 1-2  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:1                     | E         | 25                     | 1.9              |
| 比較例 1-3  | 30:70                | 1.0                  | 75                    | 100:1                     | F         | 25                     | 1.87             |

【0081】 由表 1 可知以下情況。即，可知含有由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成的無機複合粒子的實施例和不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率高。

【0082】 另一方面，比較例 1-1 僅使用無機粒子代替無機複合粒子，因此與實施例相比離子傳導率低。在比較例 1-2 中，使用了

無機複合粒子，該無機複合粒子使用了具有甜菜鹼結構，但不具有官能基的化合物，因此與實施例相比，離子傳導率低。另外，在比較例 1-3 中，使用了利用不具備甜菜鹼結構的化合物的無機複合粒子，因此與實施例相比離子傳導率低。

**【0083】 B2.實驗 2**

**<實施例 2-1～實施例 2-4>**

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了 (i) 鋰鹽濃度、(ii) 將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 2 所示的比率以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

**【0084】 <比較例 2-1>**

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了 (i) 使用氧化鋁而不是利用化合物 A 的無機複合粒子的方面、(ii) 鋰鹽濃度、(iii) 將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 2 所示的比率以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

**【0085】** 所獲得的結果示於下述表 2。

**【0086】** [表 2]

表 (Table) 2

|         | 聚合物 + 電解液 (EMIm-FSI)     |                      |                            | 無機粒子 + 複合材                    |               |                             | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm) |
|---------|--------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------------|----------------------|
|         | 聚合物：<br>電解液<br>(混合<br>比) | 鋰鹽<br>濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+ 電解液<br>的比率<br>(%) | 無機粒<br>子：<br>複合材<br>(混合<br>比) | 複合<br>材<br>種類 | 無機粒子<br>+ 複合材<br>的比率<br>(%) |                      |
| 實施例 2-1 | 30:70                    | 2.5                  | 95                         | 100:1                         | A             | 5                           | 1.3                  |
| 實施例 2-2 | 30:70                    | 2.5                  | 75                         | 100:1                         | A             | 25                          | 1.2                  |
| 實施例 2-3 | 30:70                    | 3.5                  | 95                         | 100:1                         | A             | 5                           | 0.9                  |
| 實施例 2-4 | 30:70                    | 3.5                  | 75                         | 100:1                         | A             | 25                          | 0.9                  |
| 比較例 2-1 | 30:70                    | 3.5                  | 75                         | 無複合材                          |               | 25                          | 0.73                 |

【0087】 由表 2 可知以下情況。即，藉由比較實施例 2-1～實施例 2-4 及比較例 2-1 可知，即使在形成為與實驗 1 不同的鋰鹽濃度的情況下，含有由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成的無機複合粒子的實施例與不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高。

【0088】 B3.實驗 3

<實施例 3-1～實施例 3-2>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用 1-甲基-1-丙基-吡咯烷鎘雙（氟磺醯基）醯亞胺（1-methyl-1-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide）（MPPy-FSI）（第一工業製藥公司製造、產品名：艾克塞露（Elexcel）IL-120）代替 EMIm-FSI 來作為電解液的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 3 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。

【0089】（比較例 3-1）

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用氧化鋁代替無機複合粒子的方面、使用 MPPy-FSI 而非 EMIIm-FSI 來作為電解液的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 3 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

【0090】 所獲得的結果示於下述表 3。

【0091】 [表 3]

表 (Table) 3

|         | 聚合物+電解液 (MPPy-FSI)       |                      |                           | 無機粒子+複合材                      |               |                            | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm) |
|---------|--------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------|----------------------------|----------------------|
|         | 聚合物：<br>電解液<br>(混合<br>比) | 鋰鹽<br>濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+電解液<br>的比率<br>(%) | 無機粒<br>子：<br>複合材<br>(混合<br>比) | 複合<br>材<br>種類 | 無機粒子<br>+複合材<br>的比率<br>(%) |                      |
| 實施例 3-1 | 30:70                    | 1.0                  | 95                        | 100:1                         | A             | 5                          | 1.35                 |
| 實施例 3-2 | 30:70                    | 1.0                  | 75                        | 100:1                         | A             | 25                         | 1.21                 |
| 比較例 3-1 | 30:70                    | 1.0                  | 75                        | 無複合材                          |               | 25                         | 1.06                 |

【0092】 由表 3 可知以下情況。即，藉由比較實施例 3-1～實施例 3-2 與比較例 3-1 可知，即使在使用與實驗 1 不同的電解液的情況下，含有由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成的無機複合粒子的實施例與不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高。

【0093】 B4.實驗 4

<實施例 4-1～實施例 4-2>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰（Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide）（LiTFSI）代替 LiFSI 作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 4 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

【0094】 <比較例 4-1>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用氧化鋁代替無機複合粒子的方面、使用 LiTFSI 代替 LiFSI 作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 4 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

【0095】 所獲得的結果示於下述表 4。

【0096】 [表 4]

表 (Table) 4

|         | 聚合物+電解液 (EMI-FSI)            |                               |                            | 無機粒子+複合材                   |               |                              | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm) |
|---------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------------------------|----------------------|
|         | 聚合<br>物：電解<br>液<br>(混合<br>比) | 鋰鹽<br>(LiTFSI) 濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+ 電解<br>液的比率<br>(%) | 無機粒<br>子：複合<br>材 (混<br>合比) | 複合<br>材<br>種類 | 無機粒<br>子 + 複合<br>材的比率<br>(%) |                      |
| 實施例 4-1 | 30:70                        | 1.0                           | 95                         | 100:1                      | A             | 5                            | 2.07                 |
| 實施例 4-2 | 30:70                        | 1.0                           | 75                         | 100:1                      | A             | 25                           | 1.73                 |
| 比較例 4-1 | 30:70                        | 1.0                           | 75                         | 無複合材                       |               | 25                           | 1.51                 |

【0097】 由表 4 可知以下情況。即，藉由對實施例 4-1～實施例 4-2 與比較例 4-1 進行比較，可知即使在使用與實驗 1 不同的鋰鹽的情況下，含有無機複合粒子的實施例與不含有所述無機複合粒

子的比較例相比，離子傳導率亦高，所述無機複合粒子由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成。

【0098】 B5.實驗 5

<實施例 5-1～實施例 5-2>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了代替 LiFSI 而使用四氟硼酸鋰（Lithiumtetrafluoroborate）（LiBF<sub>4</sub>）作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 5 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法來製作電解質膜。

【0099】 <比較例 5-1>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用氧化鋁代替無機複合粒子的方面、使用 LiBF<sub>4</sub> 代替 LiFSI 作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 5 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

【0100】 所獲得的結果示於下述表 5。

【0101】 [表 5]

表 (Table) 5

|         | 聚合物+電解液 (EMIm-FSI) |                                     |                | 無機粒子+複合材       |       |                 | 離子傳導率 (mS/cm) |
|---------|--------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|-------|-----------------|---------------|
|         | 聚合物:電解液 (混合比)      | 鋰鹽 (LiBF <sub>4</sub> ) 濃度 (mol/kg) | 聚合物+電解液的比率 (%) | 無機粒子:複合材 (混合比) | 複合材種類 | 無機粒子+複合材的比率 (%) |               |
| 實施例 5-1 | 30:70              | 1.0                                 | 95             | 100:1          | A     | 5               | 2.38          |
| 實施例 5-2 | 30:70              | 1.0                                 | 75             | 100:1          | A     | 25              | 2.04          |
| 比較例 5-1 | 30:70              | 1.0                                 | 75             | 無複合材           |       | 25              | 1.86          |

【0102】 由表 5 可知以下情況。即，藉由對實施例 5-1～實施例 5-2 與比較例 5-1 進行比較，可知即使在使用與實驗 1 不同的鋰鹽的情況下，含有由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成的無機複合粒子的實施例與不含有所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高。

【0103】 B6.實驗 6

<實施例 6-1～實施例 6-2>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用碳酸仲乙酯（Ethylene Carbonate）（EC）/碳酸仲丙酯（Propylene Carbonate）（PC）=1/1 代替 EMIm-FSI 作為電解液的方面、使用六氟磷酸鋰（Lithium Hexafluorophosphate）（LiPF<sub>6</sub>）代替 LiFSI 作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/無機複合粒子質量的比率變更為以下表 6 所示的比率的方面之外，藉由與實施例 1-1 相同的方法製作電解質膜。

【0104】 <比較例 6-1>

在實施例 1-1 的電解質膜中，除了使用氧化鋁代替無機複合粒子的方面、使用 EC/PC=1/1 代替 EMIm-FSI 作為電解液的方面、使用 LiPF<sub>6</sub>代替 LiFSI 作為鋰鹽的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/氧化鋁質量的比率變更為表 6 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 1-1 同樣的方法製作電解質膜。

【0105】 所獲得的結果示於下述表 6。

【0106】 [表 6]

表 (Table) 6

|         | 聚合物+電解液 (EC/PC+LiPF <sub>6</sub> ) |                                           |                        | 無機粒子+複合材                          |                       |                                     | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm) |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
|         | 聚合物：電<br>解液<br>(混合比)               | 鋰鹽<br>(LiPF <sub>6</sub> ) 濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+ 電解液<br>的比率(%) | 無機<br>粒子<br>：複合<br>材<br>(混<br>合比) | 複<br>合<br>材<br>種<br>類 | 無機<br>粒子<br>+ 複<br>合材<br>的比<br>率(%) |                      |
| 實施例 6-1 | 30:70                              | 1.0                                       | 95                     | 100:1                             | A                     | 5                                   | 1.82                 |
| 實施例 6-2 | 30:70                              | 1.0                                       | 75                     | 100:1                             | A                     | 25                                  | 1.52                 |
| 比較例 6-1 | 30:70                              | 1.0                                       | 75                     | 無複合材                              |                       | 25                                  | 1.37                 |

【0107】 由表 6 可知以下情況。即，藉由對實施例 6-1～實施例 6-2 與比較例 6-1 進行比較，可知即使在使用與實驗 1 不同的鋰鹽及電解液的情況下，含有無機複合粒子的實施例與不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高，其中所述無機複合粒子是由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成。

【0108】 B7.實驗 7

< 實施例 7-1 >

( 無機複合粒子的製備 )

藉由與實施例 1-1 相同的方法獲得無機複合粒子。

【0109】 ( 複合電解質的製作 )

將作為母材的具有碳酸酯骨架的分子量 6 萬左右的 10 質量% 聚胺基甲酸酯/N-甲基吡咯啉酮 ( N-methylpyrrolidone ) ( NMP ) 溶液 34.5 質量份、作為電解液溶媒的 EMImFSI ( 第一工業製藥股份有限公司製造，產品名：艾克塞露 ( Elexcel ) IL-110 ) 20.3 質量份、及作為鋰鹽的 LiFSI 3.8 質量份混合，然後使用自轉公轉攪拌

裝置將 41.4 質量份的無機複合粒子分散在溶液中，從而製作複合電解質溶液。

【0110】 使用塗敷器將製作的複合電解質溶液塗佈在厚度 20  $\mu\text{m}$  的 SUS 箔上，然後在 80°C 下乾燥 6 小時。然後，藉由在 80°C 下真空加熱 10 小時，獲得以下表 7 所示的組成比的複合電解質塗膜。

【0111】 對於所獲得的實施例 7-1 的複合電解質膜，藉由衝壓成直徑 16 $\phi$  後實施交流阻抗測定，計算出離子傳導率。

【0112】 <實施例 7-2>

在實施例 7-1 的複合電解質膜中，將電解質溶液質量/無機複合粒子質量的比率變更為表 7 所示的比率，除此以外，藉由與實施例 7-1 同樣的方法製作複合電解質膜。

【0113】 <比較例 7-1～比較例 7-2>

在實施例 7-1 的複合電解質膜中，除了使用氧化鋁代替無機複合粒子的方面、將電解質溶液質量/氧化鋁質量的比率變更為表 7 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 7-1 同樣的方法製作複合電解質膜。

【0114】 所獲得的結果示於下述表 7。

【0115】 [表 7]

表 (Table) 7

|         | 聚合物 (聚胺基甲酸酯) + 電解液 (EMIIm-FSI) |                      |                         | 無機粒子 + 複合材 |                                 |                       | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm)                         |
|---------|--------------------------------|----------------------|-------------------------|------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
|         | 聚合物<br>: 電解液<br>(混合比)          | 鋰鹽<br>濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+ 電解液<br>的比率 (%) | 無機粒<br>子種類 | 無機<br>粒子<br>: 複合<br>材 (混<br>合比) | 複<br>合<br>材<br>種<br>類 | 無機<br>粒子<br>+ 複<br>合<br>材<br>的<br>比<br>率 (%) |
| 實施例 7-1 | 5:35                           | 1.0                  | 40                      | 氧化鋁        | 100:1                           | A                     | 60                                           |
| 實施例 7-2 | 5:30                           | 1.0                  | 35                      | 氧化鋁        | 100:1                           | A                     | 65                                           |
| 比較例 7-1 | 5:35                           | 1.0                  | 40                      | 氧化鋁        | 無複合材                            |                       | 60                                           |
| 比較例 7-2 | 5:30                           | 1.0                  | 35                      | 氧化鋁        | 無複合材                            |                       | 65                                           |

【0116】 由表 7 可知以下情況。即，藉由對實施例 7-1～實施例 7-2 與比較例 7-1～比較例 7-2 進行比較，可知即使在使用與實驗 1 不同的聚合物的情況下，含有無機複合粒子的實施例與不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高，所述無機複合粒子是由具有甜菜鹼結構及除了甜菜鹼結構以外的 1 個以上官能基的化合物與無機粒子複合而成。

【0117】 B8.實驗 8

< 實施例 8-1 >  
(無機複合粒子的製備)

以化合物 A/LATP=1/100 的方式將作為無機粒子的  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ) (LATP) 混合到溶解有 0.33 質量%的所述化合物 A 的水溶液中。然後，藉由在室溫 (25℃) 下攪拌 12 小時，使無機粒子與化合物 A 複合後，過濾分離水溶液與無機粒子，從而獲得無機複合粒子。

**【0118】** （電解質粉末的製作）

將作為母材的聚偏二氟乙烯（Poly Vinylidene DiFluoride）（PVDF）（分子量約 30 萬）2.5 質量份、作為電解液溶媒的 EMImFSI（第一工業製藥股份有限公司製造，產品名：艾克塞露（Elexcel）IL-110）6.3 質量份、1.2 質量份作為鋰鹽的 LiFSI、50 質量份作為稀釋溶劑的 DME 混合後，使用自轉公轉攪拌裝置使無機複合粒子分散在溶液中，藉此製作電解質溶液。然後，藉由對稀釋溶劑進行減壓乾燥，獲得電解質粉末。

**【0119】** （電解質料粒的製作）

將製作的電解質粉末放入直徑為 12φ 的圓筒型的模具中 0.3 g 左右後，在 200 kgf/cm<sup>2</sup> 的壓力下進行單軸加壓 30 秒鐘，藉此製作以下表 8 所示的組成比的電解質料粒。

**【0120】** 對於得到的電解質料粒，測定厚度後實施交流阻抗測定，藉此計算離子傳導率。

**【0121】** <實施例 8-2>

在實施例 8-1 的電解質料粒中，除了作為無機粒子使用 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>（LLZ）代替 LATP 以外，藉由與實施例 8-1 同樣的方法製作電解質料粒。

**【0122】** <實施例 8-3>

在實施例 8-1 的電解質料粒中，除了作為無機粒子使用 La-Li-Ti 系鈣鈦礦型氧化物（LLT）代替 LATP 以外，藉由與實施例 8-1 同樣的方法製作電解質料粒。

【0123】 <實施例 8-4>

在實施例 8-1 的電解質料粒中，除了作為無機粒子使用  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) 代替 LATP 以外，藉由與實施例 8-1 同樣的方法製作電解質料粒。

【0124】 <比較例 8-1～比較例 8-2>

在實施例 8-1 的電解質料粒中，除了使用 LATP 代替無機複合粒子的方面、將電解質溶液的稀釋溶劑以外的質量/LATP 質量的比率變更為表 8 所示的比率的方面以外，藉由與實施例 8-1 同樣的方法製作電解質料粒。

【0125】 所獲得的結果示於下述表 8。

【0126】 [表 8]

表 (Table) 8

|         | 聚合物 (PVDF) + 電解液 (EMIIm-FSI) |                      |                         | 無機粒子 + 複合材     |                                       |               | 離子<br>傳導率<br>(mS/cm) |                                  |
|---------|------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------|---------------------------------------|---------------|----------------------|----------------------------------|
|         | 聚合物<br>：電解液<br>(混合比)         | 鋰鹽<br>濃度<br>(mol/kg) | 聚合物<br>+ 電解液<br>的比率 (%) | 無機<br>粒子<br>種類 | 無機<br>粒子<br>：複<br>合材<br>(混<br>合<br>比) | 複<br>合材<br>種類 |                      | 無機粒<br>子 + 複<br>合材<br>的比率<br>(%) |
| 實施例 8-1 | 5:15                         | 1.0                  | 20                      | LATP           | 100:1                                 | A             | 80                   | 0.097                            |
| 實施例 8-2 | 5:15                         | 1.0                  | 20                      | LLZ            | 100:1                                 | A             | 80                   | 0.095                            |
| 實施例 8-3 | 5:15                         | 1.0                  | 20                      | LLT            | 100:1                                 | A             | 80                   | 0.083                            |
| 實施例 8-4 | 5:15                         | 1.0                  | 20                      | LAGP           | 100:1                                 | A             | 80                   | 0.08                             |
| 比較例 8-1 | 5:15                         | 1.0                  | 20                      | LATP           | 無複合材                                  |               | 80                   | 0.073                            |
| 比較例 8-2 | 5:5                          | 1.0                  | 10                      | LATP           | 無複合材                                  |               | 90                   | 0.015                            |

【0127】 藉由表 8 可知以下情況。即，藉由對實施例 8-1～實施例 8-4 與比較例 8-1～比較例 8-2 進行比較，可知即使在使用與實

驗 1 不同的無機粒子的情況下，含有由具有甜菜鹼結構及官能基的化合物與無機粒子複合而成的無機複合粒子的實施例與不含所述無機複合粒子的比較例相比，離子傳導率亦高。

【0128】 本發明不限於所述的實施方式，在不脫離其主旨的範圍內能夠以各種構成實現。例如，與發明概要欄中記載的各方式中的技術特徵對應的實施方式、實施例中的技術特徵為了解決所述課題的一部分或全部，或者為了實現所述效果的一部分或全部，可適當地進行替換或組合。另外，若該技術特徵沒有作為本說明書中必須的特徵進行說明，則可適當刪除。

#### [產業上之可利用性]

【0129】 本實施方式的電解質的離子傳導率高。因此，包括本實施方式的電解質的蓄電元件能夠較佳用於移動設備電源，並且，例如在可穿戴設備、電動工具、電動自行車、電動輪椅、機器人、電動汽車、緊急用電源及大容量固定電源等中亦有用。

#### 【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電解質，其特徵在於包含無機複合粒子，所述無機複合粒子是由具有選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基（R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基）、 $\text{Al}(\text{OR})_2$  基（R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基）的一種或兩種以上的官能基及甜菜鹼結構的化合物與無機粒子複合而成，所述無機粒子的布厄特比表面積為  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。

【請求項2】 如請求項 1 所述的電解質，其中

所述官能基為選自(甲基)丙烯醯氧基、 $\text{Si}(\text{OR})_3$  基（R 是氫原子或碳數 1~3 的烷基）的一種或兩種以上。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的電解質，其中

所述甜菜鹼結構具有選自  $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{PO}_3\text{H}^-$ 、及  $\text{COO}^-$  中的一種或兩種以上、及四級銨陽離子。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的電解質，其中

所述化合物的含有量相對於所述無機粒子的含有量 100 質量份而為 0.1 質量份以上且 10 質量份以下。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的電解質，其中

無機複合粒子的含有量相對於電解質 100 質量份而為 1 質量份以上且 50 質量份以下。

【請求項6】 一種蓄電元件，包括如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的電解質。