

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6583809号
(P6583809)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 G 11/56 (2013.01)	HO 1 G 11/56
HO 1 G 11/64 (2013.01)	HO 1 G 11/64

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-58139 (P2015-58139)	(73) 特許権者	304020177
(22) 出願日	平成27年3月20日 (2015.3.20)		国立大学法人山口大学
(65) 公開番号	特開2016-178020 (P2016-178020A)		山口県山口市吉田1677-1
(43) 公開日	平成28年10月6日 (2016.10.6)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成29年11月29日 (2017.11.29)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	大橋 亜沙美
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

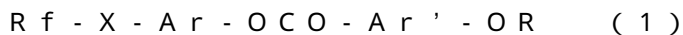
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

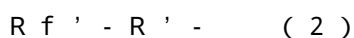
非水溶媒と、電解質と、下記一般式(1)で表される化合物と、を含有する、電気化学デバイス用の電解液。



(式(1)中、Rfは、主鎖の炭素数2~18の置換又は無置換のパーフルオロアルキル基を有する官能基を示し、Rは主鎖の炭素数1~8の置換若しくは無置換の1価の炭化水素基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、SO基又はSO₂基を示し、Ar及びAr'はそれぞれ独立に、環形成原子数が5以上20以下の置換若しくは無置換の芳香族基又は脂環式基を示す。)

【請求項2】

前記Rfは、下記一般式(2)で表される基である、請求項1記載の電解液。



(式(2)中、Rf'は主鎖の炭素数2~14の置換又は無置換のパーフルオロアルキル基を示し、R'は単結合又は主鎖の炭素数1~8の置換若しくは無置換の2価の炭化水素基を示す。)

【請求項3】

前記Ar及びAr'は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基又はピリジレン基である、請求項1又は2に記載の電解液。

【請求項 4】

前記 Ar 及び Ar' は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基、ピフェニレン基又はナフチレン基のいずれかである、請求項 1 又は 2 に記載の電解液。

【請求項 5】

前記 X は、硫黄原子、S O 基又は S O₂ 基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 6】

前記 Ar 及び Ar' は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基又はピフェニレン基であって、前記 X は、S 原子又は S O₂ 基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解液。

10

【請求項 7】

前記電解液はゲル化したゲル電解質である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 8】

正極活物質を含有する正極と、
負極活物質を含有する負極と、
請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電解液と、
を備える、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記正極活物質が、リチウム含有化合物を含む、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 10】

前記負極活物質が、金属リチウム、炭素材料、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、及び、リチウム含有化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する、請求項 8 又は 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学デバイス用電解液及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、各種産業分野では、有機液体類を固化するために、低分子量又は高分子量の有機ゲル化剤が用いられている。低分子量の有機ゲル化剤としては、例えば、アミノ基、アミド基、尿素基などの水素結合性官能基を分子内に有する低分子量化合物群が知られており、化粧品、香粧品、汚泥処理などの分野で好適に用いられている。一方、高分子量の有機ゲル化剤としては、三次元的なネットワーク構造を分子内に有する高分子化合物群を挙げることができ、例えば、ポリエーテル系化合物などがよく知られている。高分子量の有機ゲル化剤についての研究例は多く、様々な分野に展開されている。

【0003】

一方、低分子量の有機ゲル化剤は、高分子量のものに比べて開発が比較的遅く、知られているゲル化剤の種類は少ない。低分子量の有機ゲル化剤としては、例えば、ジアルキルウレア誘導体（例えば、特許文献 1 参照）、パーフルオロアルキル誘導体（例えば、特許文献 2 ~ 3、非特許文献 1 参照）が知られている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 231942 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2007 / 083843 号

【特許文献 3】国際公開第 2009 / 078268 号

【非特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【非特許文献1】J. Fluorine. Chem. 111、47-58(2001年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

現在、有機液体を用いた電気化学デバイスは種々の用途に供されており、その代表例として、携帯機器の充電電池に主に用いられているリチウムイオン二次電池を挙げることができる。さらに、近年では、環境への関心の高まりから省エネルギー化の要請が多くあり、それに貢献できる、有機液体を用いた種々の電気化学デバイスへの期待が高まっている。ところが、有機液体系の電解液を電気化学デバイスに適用するにあたっては、その安全性の更なる改善が大きな課題となっている。例えば、リチウムイオン二次電池は近い将来、自動車用途への広い展開が期待されており、これまで以上に高い電池安全性(非漏洩、難燃、デンドライド抑制等)が求められる。そこで、例えば、ポリマー(ゲル)電池、イオン性液体やフルオロ溶媒を電解液として用いた電池などの開発が進められている。しかしながら、現在のところ、上記電池安全性と電池特性(充放電特性、低温作動、高温耐久等)とはトレードオフの関係になっているのが実情である。ポリマー(ゲル)電池は、電池安全性に加えて電池小型化や形態自由度を増す観点からも期待されているが、既存のドライポリマー電池は電池特性が高いものとはいえない。また、ゲルポリマー電池は、ドライポリマー電池よりも電池特性(特にレート特性)の改善効果は認められるものの、既存の非水液体系の電解液を用いる電池には及ばない。

【 0 0 0 7 】

現在のところ、低分子量の有機ゲル化剤を用いた電解液及び二次電池の研究例は少なく、十分なものとはいえない。例えば、特許文献2では低分子量の有機ゲル化剤を用いた電解液が提案されているが、この電解液を用いた場合でも電池の性能にはまだ改良の余地がある。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、電池特性に優れると同時に高い安全性をも実現する、電気化学デバイス用の電解液及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

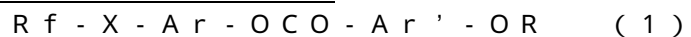
【 0 0 0 9 】

本発明者らは上記目的を達成すべく、上記特許文献に記載のものを始めとする低分子量の有機ゲル化剤について、電解液及びリチウムイオン二次電池への応用の可能性を検討した。その結果、パーフルオロアルキル基を有する、特定の低分子量の有機ゲル化剤が電解液として有用であり、ゲルとしての性能の高いゲル電解質を形成できることがわかった。さらに、この電解液を用いて二次電池を作製した際に、高い放電容量と高い安全性とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

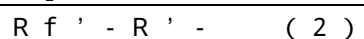
すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] 非水溶媒と、電解質と、下記一般式(1)で表される化合物と、を含有する、電気化学デバイス用の電解液。



(式(1)中、Rfは、主鎖の炭素数2~18の置換又は無置換のパーフルオロアルキル基を有する官能基を示し、Rは主鎖の炭素数1~8の置換若しくは無置換の1価の炭化水素基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、SO基又はSO₂基を示し、Ar及びAr'はそれぞれ独立に、環形成原子数が5以上20以下の置換若しくは無置換の芳香族基又は脂環式基を示す。)

[2] 前記Rfは、下記一般式(2)で表される基である、[1]に記載の電解液。



10

20

30

40

50

(式(2)中、Rf'は主鎖の炭素数2~14の置換又は無置換のパーフルオロアルキル基を示し、R'は単結合又は主鎖の炭素数1~8の置換若しくは無置換の2価の炭化水素基を示す。)

[3]前記Ar及びAr'は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基又はピリジレン基である、[1]又は[2]に記載の電解液。

[4]前記Ar及びAr'は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基のいずれかである、[1]又は[2]に記載の電解液。

[5]前記Xは、硫黄原子、SO基又はSO₂基である、[1]~[4]のいずれか1つに記載の電解液。

[6]前記Ar及びAr'は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のフェニレン基又はビフェニレン基であって、前記Xは、S原子又はSO₂基である、[1]~[4]のいずれか1つに記載の電解液。

[7]前記電解液はゲル化したゲル電解質である、[1]~[6]のいずれか1つに記載の電解液。

[8]正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、[1]~[7]のいずれか1つに記載の電解液と、を備える、リチウムイオン二次電池。

[9]前記正極活物質が、リチウム含有化合物を含む、[8]に記載のリチウムイオン二次電池。

[10]前記負極活物質が、金属リチウム、炭素材料、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、及び、リチウム含有化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、[8]又は[9]に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0011】

本発明によると、電池特性に優れると同時に高い安全性をも実現する、電気化学デバイス用の電解液及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という。)について詳細に説明する。

本実施形態の電解液は、非水溶媒と、電解質と、下記一般式(1)で表される化合物(以下、単に「パーフルオロ基含有化合物」又は「化合物(1)」とも表記する。)とを含有するものである。



ここで、式中、Rfは、主鎖の炭素数2~18の置換又は無置換のパーフルオロアルキル基を有する官能基を示し、Rは主鎖の炭素数1~8の置換若しくは無置換の1価の炭化水素基を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、SO基又はSO₂基を示し、Ar及びAr'はそれぞれ独立に、環形成原子数が5以上20以下の置換若しくは無置換の芳香族基又は脂環式基を示す。

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、本実施形態の電解液とを備える。

上記のように構成されているため、本実施形態の電解液及びリチウムイオン二次電池は、電池特性に優れると同時に高い安全性をも実現することができる。

【0013】

<電解液>

本実施形態に係る電解液は、(i)非水溶媒と(ii)電解質と(iii)パーフルオロ基含有化合物とを含有する。

【0014】

<非水溶媒>

(i)非水溶媒としては、例えば非プロトン性溶媒が挙げられ、非プロトン性極性溶媒

10

20

30

40

50

が好ましい。その具体例としては、以下に限定されないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、トランス-2, 3-ブチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、トランス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ペン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、フルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンに代表されるラクトン；スルホランに代表される環状スルホン；テトラヒドロフラン、ジオキサランに代表される環状エーテル；メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；アセトニトリル、プロピオニトリルに代表されるニトリル；ジメチルエーテルに代表されるエーテル；プロピオン酸メチルに代表される鎖状カルボン酸エステル；ジメトキシエタンに代表される鎖状エーテルカーボネート化合物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0015】

特に、電解液をリチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタに用いる場合、充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高める観点から、非水溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒及びニトリル溶媒からなる群より選択される1種類以上の溶媒を含むことが好ましく、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートに代表される環状カーボネートを1種類以上含むことがより好ましい。環状の非プロトン性極性溶媒及びニトリル溶媒は誘電率が高く、リチウム塩の電離を助けると共にゲル化能を高めるためにも有効に作用する傾向にある。

【0016】

非水溶媒としては、イオン液体を用いることもできる。イオン液体とは、有機カチオンとアニオンとを組み合わせたイオンからなる液体である。

有機カチオンとしては、以下に限定されないが、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルピリジニウムイオン、ジアルキルピロリジニウムイオン、ジアルキルピペリジニウムイオンが挙げられる。

【0017】

これらの有機カチオンのカウンターイオンとなるアニオンとしては、以下に限定されないが、例えば、 PF_6^- アニオン、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ アニオン、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ アニオン、 BF_4^- アニオン、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$ アニオン、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ アニオン、ビスオキサレートホウ酸アニオン、 Tf^- (トリフルオロメタンスルホニル) アニオン、 Nf^- (ノナフルオロブタンスルホニル) アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ジシアノアミンアニオンを用いることができる。

【0018】

< 電解質 >

(ii) 電解質は、電解液において、通常の水電解質として用いられているものであれば特に限定されず、いずれのものであってもよい。なお、後述する「ゲル電解質」はゲル化した(ゲル状の)電解液のことを示し、本項における「電解質」とは異なる概念である。電解液がリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタに用いられる場合、電解質としてリチウム塩が用いられる。リチウム塩の具体例としては、以下に限定されないが、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ [kは1~8の整数]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [kは1~8の整数]、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ [nは1~5の整数、kは1~8の整数]、 $\text{LiBF}_n((\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{4-n})$ [nは1~3の整数、kは1~8の整数]、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ で表されるリチウムビス(オキサレート)ボレート、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウ

10

20

30

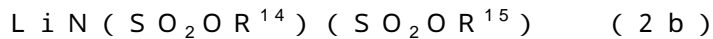
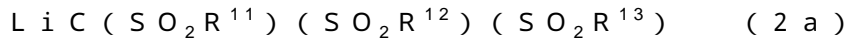
40

50

ムジフルオロ(オキサレート)ボレート、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウムテトラフルオロ(オキサレート)ホスフェート、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ が挙げられる。

【0019】

また、下記一般式(2a)、(2b)又は(2c)で表されるリチウム塩を用いることもできる。



ここで、式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基を示す。

10

【0020】

これらのリチウム塩は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。電池特性や安定性に加え、ゲル化能を高める観点から、これらのリチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [kは1~8の整数]、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が好ましく、 LiPF_6 及び LiBF_4 がより好ましい。

リチウム塩は、電解液中に好ましくは0.1~3モル/リットル、より好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で含有される。

【0021】

<パーフルオロ基含有化合物>

(iii)パーフルオロ基含有化合物は、例えば、ゲル化剤として、又は難燃剤などの安全性向上添加剤として作用するものであり、上記一般式(1)で表され、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

20

【0022】

化合物(1)は、パーフルオロアルキル(オリゴメチレン)基と、芳香環又は脂環(炭素環のうち芳香環を除いたもの)2つと、OCO基(-OCO-で表される基)とを有する化合物ともいうことができる。一般式(1)において、Xは、硫黄原子、酸素原子、SO基(-SO-で表される基)又はSO₂基(-SO₂-で表される基)を示す。硫黄原子やSO基を有する化合物は、取扱い性により優れると共に、合成が一層容易となる。酸素原子やSO₂基を有する化合物は、ゲル化性能と電池特性との両立に更に優れる。また、Xで表される基と共にOCO基を有することが、ゲル化能(電解液のゲル化に必要なゲル化剤量、電解液にゲル化剤を溶解させるために必要な加熱温度)、電池特性(長期充放電サイクル特性、保存特性、温度特性)、及び安全性(熱暴走抑制、過充電暴走抑制)等の種々の性能を同時に達成させるために一層有利である。

30

【0023】

Ar及びAr'はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数5~20の2価の芳香族基又は脂環式基を示し、ArとAr'は互いに同一であっても異なってもよい。2価の芳香族基は、いわゆる「芳香族性」を示す環式の2価の基である。この2価の芳香族基(芳香族炭化水素基)は、単素環式の基であっても複素環式の基であってもよい。2価の脂環式基(脂環式炭化水素基)は、炭素間の単結合を有するものであり、炭素間の非共役の多重結合を有しても有しなくてもよい環式の2価の基である。これらの2価の芳香族基又は脂環式基は、置換基により置換されていてもよく、置換されていない無置換のものであってもよい。置換基は、化合物(1)を合成する際にパーフルオロアルキル(オリゴメチレン)チオ基の導入及び炭化水素オキシ基の導入を容易に可能にする観点、あるいはゲル化剤となる化合物(1)の融点及びゲル化能を最適化する観点から選択される。

40

【0024】

2価の芳香族基のうち、単素環式の基は、その環形成原子数が5~20であり、置換基により置換されていてもよく、置換されていない無置換のものであってもよい。その具体例としては、以下に限定されないが、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン

50

基及びフルオランテニレン基に代表される環を有する2価の基が挙げられる。また、単素環式の基は、環形成原子数が5～20の範囲内において、上述の2価の基を2つ以上有するものであってもよい。ここで、2つ以上の2価の基は、互いに同一であっても異なってもよい。単素環式の基を用いる場合、合成容易性及びゲル化容易性の観点から、置換又は無置換の、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基及びアントラニレン基のいずれかを用いることが好ましく、置換又は無置換の、フェニレン基、ピフェニレン基及びナフチレン基のいずれかを用いることが更に好ましい。

【0025】

2価の芳香族基のうち、複素環式の基は、その環形成原子数が5～20であり、以下に限定されないが、例えば、ピローレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、トリアゾレン基、オキサジアゾレン基、ピリジレン基及びピリミジレン基に代表される環を有する2価の基が挙げられる。また、複素環式の基は、環形成原子数が5～20の範囲内において、上述の2価の基を2つ以上有するものであってもよい。ここで、2つ以上の2価の基は、互いに同一であっても異なってもよい。

10

【0026】

さらに、Ar及びAr'は、環形成原子数5～20の範囲内において、上記単素環式の基及び複素環式の基の両方を有する基であってもよい。

【0027】

脂環式基は、その環形成原子数が5～20であり、以下に限定されないが、例えば、シクロペンタン基、シクロヘキサン基及びシクロオクタン基に代表される環を有する2価の基が挙げられる。

20

【0028】

これらの中でも、本実施形態による効果をより有効且つ確実に奏する観点から、置換若しくは無置換の、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基又はピリジレン基が好ましく、置換又は無置換の、フェニレン基、ピフェニレン基又はナフチレン基がより好ましく、置換又は無置換の、フェニレン基又はピフェニレン基が更に好ましい。原料の入手が容易であり、合成が容易である観点からはフェニレン基が好ましく、少量の使用で高いゲル化能を示す観点からはピフェニレン基が好ましい。

【0029】

また、上記置換基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基に代表されるアルキル基、ハロゲン原子が挙げられる。

30

【0030】

さらには、Ar及びAr'が互いに異なると、ゲル化能（電解液のゲル化に必要なゲル化剤量、電解液にゲル化剤を溶解させるために必要な加熱温度）、電池特性（長期充放電サイクル特性、保存特性、温度特性）、及び安全性（熱暴走抑制、過充電暴走抑制）等の種々の性能を、目的に合わせて制御しやすいために有利である。

【0031】

Rは、主鎖の炭素数1～8の置換若しくは無置換の1価の炭化水素基を示す。また、Rは、1価の脂肪族炭化水素基であってもよく、更に置換基として、フェニル基などの1価の芳香族炭化水素基を有していてもよい。上記1価の炭化水素基が1価の脂肪族炭化水素基である場合、分岐していても分岐していなくても（直鎖状であっても）よい。また、上記1価の炭化水素基が置換基として1価の芳香族炭化水素基を有する場合、その芳香族炭化水素基が更に置換基を有していても有していなくてもよい。

40

無置換の1価の炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基などの炭素数1～8の分岐状又は直鎖状のアルキル基が挙げられる。

【0032】

前記化合物(1)において、Ar及びAr'は、それぞれ独立にフェニレン基又はピフ

50

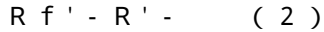
エニレン基であって、Xが硫黄原子又はSO₂基であると好ましく、Ar及びAr'のいずれか一方がフェニレン基、他方がピフェニレン基であって、Xが硫黄原子又はSO₂基であるとより好ましい。このような構造にすると合成容易性、ゲル化能、電池特性及び安全性のいずれにおいてもより高いレベルで兼ね備えることができる。

【0033】

Rfは、主鎖の炭素数2～18の置換又は無置換の1価のパーフルオロアルキル基を含む基を示す。Rfの主鎖の炭素数は、4～16であると好ましく、4～10であるとより好ましい。その炭素数を上記範囲にすることで、化合物(1)は合成が容易であり、かつ高いゲル化能を示すと共に、取扱い性にも優れる化合物となる。

【0034】

Rfは、下記式(2)：



で表される基であると好ましい。ここで、Rf'は、主鎖の炭素数2～14の置換又は無置換の1価のパーフルオロアルキル基を示し、R'は単結合、又は主鎖の炭素数1～8の置換若しくは無置換の2価の炭化水素基を示し、主鎖の炭素数1～8の置換若しくは無置換のアルキレン基であると好ましく、主鎖の炭素数1～8の無置換のアルキレン基であるとより好ましい。また、R'の主鎖の炭素数は2～6であるとより好ましく、2～4であると更に好ましい。パーフルオロアルキル基とアルキレン基との両者を有する構造にすることで、より高いゲル化能と取扱い性を両立することができる。同様の観点から、Rf'の炭素数がR'の炭素数よりも多い方がより好ましい。

【0035】

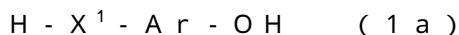
上述のとおり、化合物(1)は、芳香族基及び脂環式基を少なくとも2つ有している。芳香族基又は脂環式基を複数有することで、パーフルオロアルキル鎖が比較的短鎖でもゲル化能が高くなる点で優れる。パーフルオロアルキル基は、その中のアルキル鎖が長くなるほど原料の入手が困難になるため、パーフルオロアルキル基のアルキル鎖が短くてもゲル状になる点は、化合物(1)の優位な点である。また、化合物(1)はXとエステル部位とを有する。芳香族基と他の基とを接続する基としてこれらの部位を組み合わせることで、形成するゲルの強度とゾル-ゲル温度が電池として取り扱いやすいものとなる。さらには、化合物(1)は、比較的単純な構造であり、合成容易性及び合成原料の入手容易性という点からも優れる。

【0036】

本実施形態の化合物(1)の製法は特に限定されるものでないが、例えば、下記のスキーム又はそれに準じたスキームによって合成することができる。なお、より詳細には実施例に記載の方法により合成することができる。また、各式中の符号のうち上記一般式(1)と同じ符号は、その一般式(1)におけるものと同義であり、各式同士で互いに同じ符号がある場合は、それらの符号は互いに同義である。

【0037】

まず、下記一般式(1a)で表される化合物を、アセトンなどの溶媒中、K₂CO₃などのアルカリ金属化合物の存在下、下記一般式(1b)で表される化合物でスルフィド化又はエーテル化して、下記一般式(1c)で表される化合物を得る。



ここで、上記式中、X¹は、酸素原子又は硫黄原子を示し、Z¹は、例えばヨウ素原子などのハロゲン原子を示す(以下同様。)

【0038】

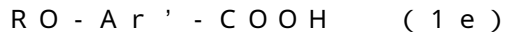
上記一般式(1c)で表される化合物におけるX¹が硫黄原子である場合、その化合物を酢酸などの触媒の存在下で、過酸化水素などの酸化剤により酸化(スルホニル化又はスルホキシド化)することで、下記一般式(1d)で表される化合物が得られる。



ここで、式(1d)中、 X^2 は $-SO_2-$ 又は $-SO-$ で表される基を示す。

【0039】

また、下記一般式(1e)で表される化合物(カルボン酸化合物)を、塩化チオニルなどを用いて塩素化して、下記一般式(1f)で表される化合物を得る。



【0040】

次いで、上記一般式(1c)又は(1d)で表される化合物に無水トルエンを添加し、無水ピリジンに溶解した上記一般式(1f)で表される化合物と反応させて、化合物(1)を得る。

10

【0041】

化合物(1)は、本実施形態における非水溶媒を、好ましくは20質量%程度以下の少量の添加でゲル化することができる。化合物(1)を非水溶媒に添加し、昇温して溶解し、生成した溶液を常温に戻すことによりゲル化する。化合物(1)は、例えば0.3~20質量%、好適には0.4~15質量%程度の少量の添加で、電解液に適した高誘電率の非プロトン性極性溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートに代表される環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンに代表されるラクトン；スルホランに代表される環状スルホン；アセトニトリルに代表されるニトリルなどをゲル化することが可能である。

【0042】

本実施形態におけるパーフルオロ基含有化合物は、上記の化合物(1)の1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

20

【0043】

上記パーフルオロ基含有化合物と非水溶媒との混合比は任意であるが、ゲル化能と取り扱い性を更に良好にする観点から、質量基準で、パーフルオロ基含有化合物：非水溶媒が0.1：99.9~20：80であると好ましく、0.5：99.5~15：85であるとより好ましい。それらの混合物100質量%に対して、パーフルオロ基含有化合物の比率が0.1質量%以上であると、ゲル-ゾルの相転移点が高くなって更に強固なゲルとなり、20質量%以下であると、電解液の粘度がより低くなり、一層取り扱いやすいゲルとなる。

30

【0044】

非水溶媒と電解質と上記パーフルオロ基含有化合物との混合比は目的に応じて選択できるが、非水溶媒に対し電解質を好ましくは0.1~3モル/リットル、より好ましくは0.5~2モル/リットル混合した混合液に対して、パーフルオロ基含有化合物を、質量基準のパーフルオロ基含有化合物：非水溶媒で、好ましくは0.1：99.9~20：80、より好ましくは0.3：99.7~10：90となるよう添加するのが好ましい。このような組成で電解液を作製することで、電池特性、取り扱い性及び安全性の全てを更に良好なものとすることができる。

【0045】

なお、本実施形態の電解液の製造方法としては、特に限定されず、上述した非水溶媒と電解質とパーフルオロ基含有化合物とを適宜混合して、本実施形態の電解液を製造することができる。非水溶媒と電解質と化合物(1)との混合順としては特に限定されず、様々な順を選択することができる。例えば、所定量の電解質を非水溶媒に溶解させた母電解液を調製し、その後、化合物(1)を当該母電解液に導入してもよい。化合物(1)を導入して得られた液を、70~150℃まで昇温して均一な溶液にした後、室温まで降温することで、本実施形態の電解液が調製され得る。

40

あるいは、非水溶媒と化合物(1)とを混合し、70~150℃まで昇温して化合物(1)を溶解した後に降温し、その後電解質を溶解することで、本実施形態の電解液を調製してもよい。

さらには、全ての化合物を同時に混合して本実施形態の電解液を調製することも可能で

50

ある。

【0046】

なお、本実施形態の電解液は、本実施形態の所望の効果を阻害しない範囲において、ゲル化剤として、化合物(1)に加えて、化合物(1)以外のゲル化剤を含有してもよい。

【0047】

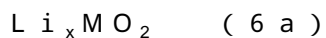
本実施形態の電解液は、電池特性と安全性の両立の観点から、ゲル化された電解質、すなわちゲル電解質であることが好ましい。ここで、ゲル電解質とは、上述した本実施形態の「電解質」とは異なるものであり、本実施形態におけるパーフルオロ基含有化合物の作用により本来液状の電解液がゲル化されたものを示す。ゲル電解質か否かの区別は、例えば、後述の実施例に記載の「電解液のゲル化能の評価」を行うことで判定することができる。

10

【0048】

<正極>

正極は、リチウムイオン二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。正極は、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有すると好ましい。そのような材料としては、以下に限定されないが、例えば、下記一般式(6a)及び(6b)で表される複合酸化物、トンネル構造及び層状構造の金属カルコゲン化物並びに金属酸化物等が挙げられる。



ここで、式中、Mは遷移金属から選ばれる1種以上の金属を示し、xは0~1の数、yは0~2の数を示す。

20

【0049】

より具体的には、以下に限定されないが、例えば、 LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； Li_zMO_2 (MはNi、Mn、Co、Al及びMgからなる群より選ばれる2種以上の元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物； LiFePO_4 で表されるリン酸鉄オリピンが挙げられる。また、正極活物質として、以下に限定されないが、例えば、S、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 及び NbSe_2 に代表されるリチウム以外の金属の酸化物も例示される。さらには、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリピロールに代表される導電性高分子も正極活物質として例示される。

30

【0050】

また、正極活物質がリチウム含有化合物を含むと、より高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであればよく、以下に限定されないが、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物；リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物及びリチウムと遷移金属元素とを含むケイ酸金属化合物(例えば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、Mは上記式(6a)と同義であり、tは0~1の数、uは0~2の数を示す。)が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる1種以上の遷移金属元素とを含む複合酸化物並びにリン酸化合物が好ましい。

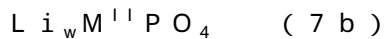
40

【0051】

より具体的には、かかるリチウム含有化合物としてリチウムを有する金属酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物及びリチウムを有するリン酸金属化合物が好ましく、例えば、それぞれ下記一般式(7a)、(7b)で表される化合物が挙げられる。



50



ここで、式中、 M^{I} 及び M^{II} はそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、 v 及び w の値は電池の充放電状態によって異なるが、通常 v は $0.05 \sim 1.10$ 、 w は $0.05 \sim 1.10$ の数を示す。

【0052】

上記一般式(7a)で表される化合物は一般に層状構造を有し、上記一般式(7b)で表される化合物は一般にオリビン構造を有する。これらの化合物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属元素の一部をAl、Mg、その他の遷移金属元素で置換したり結晶粒界に含ませたりしたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したのもも挙げられる。さらに、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したのもも

10

【0053】

正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0054】

正極活物質の数平均粒子径(一次粒子径)は、好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である。正極活物質の数平均粒子径は湿式の粒子径測定装置(例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布計、動的光散乱式粒度分布計)により測定することができる。あるいは、透過型電子顕微鏡にて観察した粒子100個をランダムに抽出し、画像解析ソフト(例えば、旭化成エンジニアリング株式会社製の画像解析ソフト、商品名「A像くん」)で解析し、その相加平均を算出することでも得られる。この場合、同じ試料に対して、測定方法間で数平均粒子径が異なる場合は、標準試料を対象として作成した検量線を用いてもよい。

20

【0055】

正極は、以下に限定されないが、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記正極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤やバインダー等を加えて混合した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製する。次いで、この正極合剤含有ペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって、正極が作製される。

ここで、正極合剤含有ペースト中の固形分濃度は、好ましくは $30 \sim 80$ 質量%であり、より好ましくは $40 \sim 70$ 質量%である。

30

正極集電体は、以下に限定されないが、例えば、アルミニウム箔又はステンレス箔などの金属箔等により構成される。

【0056】

<負極>

負極は、リチウムイオン二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。負極は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有すると好ましい。そのような材料としては金属リチウムの他に、以下に限定されないが、例えば、アモルファスカーボン(ハードカーボン)、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、カーボンブラック等に代表される炭素材料が挙げられる。これらのうち、コークスとしては、以下に限定されないが、例えば、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等が挙げられる。また、有機高分子化合物の焼成体は、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものである。なお、本実施形態においては、負極活物質に金属リチウムを採用した電池もリチウムイオン二次電池に含めるものとする。

40

【0057】

さらに、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料としては、リチウムと合金を形成可能な元素を含む材料も挙げられる。この材料は金属又は半金属の単体であっても合金であっても化合物であってもよく、またこれらの1種又は2種以上の相を少なくと

50

も一部に有するようなものであってもよい。

【0058】

なお、本明細書において、「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを有するものも含める。また、合金が、その全体として金属の性質を有するものであれば非金属元素を有していてもよい。その合金の組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物又はこれらのうちの2種以上が共存する。

【0059】

このような金属元素及び半金属元素としては、以下に限定されないが、例えば、チタン（Ti）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）が挙げられる。

10

【0060】

これらの中でも、長周期型周期表における4族又は14族の金属元素及び半金属元素が好ましく、特に好ましいのはチタン、ケイ素及びスズである。

【0061】

スズの合金としては、以下に限定されないが、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれた1種以上の元素を有するものが挙げられる。

20

【0062】

ケイ素の合金としては、以下に限定されないが、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれた1種以上の元素を有するものが挙げられる。

【0063】

チタンの化合物、スズの化合物及びケイ素の化合物としては、以下に限定されないが、例えば酸素（O）又は炭素（C）を有するものが挙げられ、チタン、スズ又はケイ素に加えて、上述の第2の構成元素を有していてもよい。

30

【0064】

本実施形態における負極活物質は、電池容量及び取扱い性の観点から、金属リチウム、炭素材料、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、及び、リチウム含有化合物からなる群より選ばれた1種以上の材料を含有することが好ましい。このうち、リチウム含有化合物は、上記正極において説明したものと同様のものであればよい。

【0065】

負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0066】

負極活物質の数平均粒子径（一次粒子径）は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。負極活物質の数平均粒子径は、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。

40

【0067】

負極は、以下に限定されないが、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記負極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤やバインダー等を加えて混合した負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストを調製する。次いで、この負極合剤含有ペーストを負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって、負極が作製される。

ここで、負極合剤含有ペースト中の固形分濃度は、好ましくは30～80質量%であり、より好ましくは40～70質量%である。

負極集電体は、以下に限定されないが、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔又

50

はステンレス箔などの金属箔等により構成される。

【 0 0 6 8 】

正極及び負極の作製にあたって、必要に応じて用いられる導電助剤としては、以下に限定されないが、例えば、グラファイト、アセチレンブラック及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、炭素繊維等が挙げられる。導電助剤の数平均粒子径（一次粒子径）は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であり、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。また、バインダーとしては、以下に限定されないが、例えば、P V D F、P T F E、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

< セパレータ >

本実施形態のリチウムイオン二次電池において、正負極の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極と負極との間にセパレータを備えることが好ましい。セパレータは、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。

【 0 0 7 0 】

本実施形態に用いるセパレータの材質は、以下に限定されないが、例えば、セラミック、ガラス、樹脂、及びセルロースが挙げられる。樹脂としては、合成樹脂であっても天然樹脂（天然高分子）であってもよく、また、有機樹脂であっても無機樹脂であってもよいが、有機樹脂であるとセパレータとしての性能に優れる傾向にあるため好ましい。有機樹脂としては、以下に限定されないが、異常時のシャットダウン性能をより確実に確保し、製膜を更に容易とし、分子設計の自由度（他部材との親和性）を一層良好とする観点から、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドや、液晶ポリエステル及びアラミドなどの耐熱樹脂等が挙げられる。高い耐熱性の観点から、セラミック及びガラスが好ましく、取り扱い性及び耐熱性の観点から、ポリエステル、ポリアミド、液晶ポリエステル、アラミド、及びセルロースが好ましい。また、コスト及び加工性の観点から、ポリオレフィンが好ましい。これらの材質のうち、樹脂を採用する場合、単独重合体である樹脂を用いてもよく、共重合樹脂を用いてもよく、また、複数種の樹脂の混合体及びアロイを用いてもよい。

【 0 0 7 1 】

また、セパレータは、複数の材質の膜を積層した積層体であってもよい。セパレータが積層体の場合、各層の材質が互いに同じものであっても異なるものであってもよい。積層体のセパレータを作製する場合、ある層を別の層上に形成することを繰り返すことで順に積層して、すなわち逐次多層化して作製してもよく、それぞれ別に作製した複数の膜を貼り合わせることで積層体を作製してもよく、各層を同時に製膜してインラインで積層してもよい。

【 0 0 7 2 】

本実施形態に用いるセパレータの形態は、以下に限定されないが、例えば、合成樹脂を製膜して製造した合成樹脂性微多孔膜、合成樹脂又は天然樹脂を紡糸した繊維、ガラス繊維又はセラミック繊維を加工した織布、不織布、編布、抄紙や、合成樹脂及びガラスの微粒子を配列して作製した膜等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

本実施形態のセパレータは、膜の補強、充放電の補助、耐熱性向上などの観点から、上記以外の成分、例えば、有機フィラー、無機フィラー、有機粒子又は無機粒子をセパレータの表面及び/又は内部に含んでもよい。

【 0 0 7 4 】

< 電池の作製方法 >

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述の本実施形態の電解液、正極、負極及び任意にセパレータを用いて、公知の方法により作製される。例えば、正極と負極とを、その間にセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体に成形したり、それらを折り曲げや複数層の積層などによって、交互に積層した複数の正極と負極との間にセ

10

20

30

40

50

パレータが介在する積層体に成形したりする。次いで、電池ケース（外装）内にその積層体を収容して、本実施形態に係る電解液をケース内部に注液し、上記積層体を電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態のリチウムイオン二次電池を作製することができる。あるいは、ゲル化させた電解液を含む電解質膜を予め作製しておき、正極、負極、電解質膜及び任意にセパレータを、上述のように折り曲げや積層によって積層体を形成した後、電池ケース内に収容してリチウムイオン二次電池を作製することもできる。本実施形態のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形などが好適に採用される。

【0075】

本実施形態の電解液（電気化学デバイス用電解液）及びリチウムイオン二次電池は、高い安全性（例えば、難燃性、保液性）と高い電池特性（例えば、長期耐久性、高レートでの放電特性、低温特性）を達成し、リチウムイオン二次電池は、高い電池特性（例えば、充放電特性、低温作動性、高温耐久性等）を有すると同時に高い安全性（リチウムデンドライトの抑制）をも実現する。例えば、本実施形態の電解液が非水溶媒と電解質とを合わせて4種以上含む場合でも、本実施形態において添加される低分子量のパーフルオロ基含有化合物は、当該非水溶媒と電解質の性質を損ね難いものである。そのため、本実施形態の電解液及びリチウムイオン二次電池は、当該非水溶媒及び電解質に由来する高い電池特性を低下させることなく高い安全性を発現できる。また、本実施形態の電解液が低分子量のパーフルオロ基含有化合物を含有することにより、電解液の電池外部への漏洩を防止できるのはもちろんのこと、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、リチウムデンドライトによる不具合や燃焼が生ずるおそれも更に低減することができる。

【0076】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。例えば、本実施形態の電解液は、リチウムイオン二次電池だけでなく、その他の電気化学デバイス、例えば、リチウムを使用する各種革新二次電池、及びリチウムイオンキャパシタの電解液にも適用できる。

【実施例】

【0077】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、電解液及びリチウムイオン二次電池の各種特性及び安全性は下記のようにして測定、評価された。

【0078】

(i) 電解液のゲル化能の評価

電解液をガラスサンプル瓶内で調製し、25℃で2時間放置した後にサンプル瓶を上下逆にして、その際の流動性を目視で確認することでゲル化能を評価した。評価基準は下記のとおりである。

○：流動しない。

×：流動する。

【0079】

(ii) 電解液のゲル性状安定性の評価

「(i) 電解液のゲル化能の評価」で調製した電解液を25℃の条件下で3日間静置し、ゲル性状を保持しているか否かを目視で確認した。評価基準は下記のとおりである。

○：調製直後と同程度のゲル性状を保持している。

△：一部液体が染み出したゲルになっている。

×：ゲル性状を喪失し均一な液体になっている。あるいは、液体と固体とが分離している。

【0080】

(iii) 電解液の電気伝導度測定

電解液をガラスサンプル瓶内で調製し、東亜ディーケーケー（株）製の電気伝導度計「

10

20

30

40

50

CM-30R」(商品名)に接続した東亜ディーケーケー(株)製の電気伝導度測定用セル「CT-57101B」(商品名)を電解液の收容されたサンプル瓶に挿入し、75まで加熱した。その後、電気伝導度測定用セルを挿入したままサンプル瓶を30まで降温し、30での電解液の電気伝導度を測定した。

【0081】

(iv) 放電容量測定

特定の放電電流における放電容量を測定してリチウムイオン二次電池の放電特性を評価した。測定用のリチウムイオン二次電池として、1C=6mAとなる小型電池を作製して用いた。測定にはアスカ電子(株)製充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製恒温槽PLM-63S(商品名)を用いた。6mAの定電流で充電し、4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で、合計3時間充電を行った。その後、定電流で3.0Vまで放電したときの放電容量を測定した。なお、放電電流を6mAと18mAとにして放電容量を測定した。このときの電池周囲温度は25に設定した。

10

【0082】

(v) 安全性試験(燃焼試験)

電解液成分の燃焼試験を行い電池安全性の評価とした。まず、110に昇温した電解液を13mm×125mm×2mmのガラスろ紙に1mL吸液させた後、ガラスろ紙を25まで降温することでサンプルを調製した。サンプルを東洋精機(株)製のマルチカロリメーターである「mcm-2」(商品名)の所定位置にセットし、UL94HBの水平燃焼試験を行い、そのときの着火に要した時間(着火時間)、着火から炎がろ紙の端まで伝播するのに要した時間(経過時間)、及び、着火から消火までの時間(燃焼時間)を測定した。

20

【0083】

(実施例1)

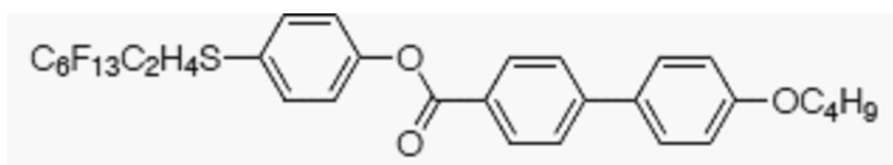
(1) 電解液の調製

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを質量比で1:2になるように混合し、その混合液に、LiPF₆を1mol/Lになるよう添加してゲル化されていない電解液(A)を作製した。その電解液(A)に対して、ゲル化剤である下記式(3)で表される化合物を電解液の全体量に対して1質量%となるように添加し、95に加熱して均一に混合した後、25に降温して電解液(a)を得た。なお、電解液(a)は十分にゲル化したゲル電解質であった。

30

【0084】

【化1】



【0085】

(実施例2)

ブチロラクトンにLiClO₄を1mol/Lになるように添加してゲル化されていない電解液(B)を作製した。その電解液(B)に対してゲル化剤である上記式(3)で表される化合物を電解液の全体量に対して4質量%になるように添加し、95に加熱して均一に混合した後、25に降温して電解液(b)を得た。

40

【0086】

(実施例3)

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとブチロラクトンとを質量比で1:1:2になるように混合し、その混合液に、LiBF₄を1.5mol/Lになるように添加してゲル化されていない電解液(C)を作製した。その電解液(C)に対してゲル化

50

剤として上記式(3)で表される化合物を電解液の全体量に対して7質量%になるように添加し、105℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液(c)を得た。

【0087】

(比較例1)

ゲル化剤を添加しない他は実施例1における電解液(a)の調製と同様にして、電解液(f)を得た。

【0088】

(比較例2)

ゲル化剤を添加しない他は実施例2における電解液(b)の調製と同様にして、電解液(g)を得た。

【0089】

(比較例3)

ゲル化剤を添加しない他は実施例3における電解液(c)の調製と同様にして、電解液(h)を得た。

【0090】

(比較例4)

電解液(C)に対して分子量1000、OH価が110mg KOH/gのジオール化合物とイソシアネートとからなるポリウレタンを10質量%添加し、そのポリウレタンに電解液(C)を吸液させてポリウレタンゲル電解質(i)(以下、電解液(i)という。)を得た。得られたポリウレタンゲル電解質(i)の厚みは30μmであった。

【0091】

(比較例5)

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを質量比で1:2になるように混合し、ゲル化されていない混合溶媒(D)を作製した。その混合溶媒(D)に対してゲル化剤として上記式(3)で表される化合物を電解液の全体量に対して10質量%となるように添加し、105℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液(j)を得た。なお、電解液(j)は十分にゲル化したゲル電解質であった。

【0092】

(実施例4)

(2) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径5μmのリチウムコバルト酸(LiCoO₂)と、導電助剤として数平均粒子径3μmのグラファイト炭素粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを85:10:5の質量比で混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドン(固形分60質量%)となるように投入して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径16mmの円盤状に打ち抜いて正極を得た。

【0093】

(3) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径5μmのメソカーボンマイクロビーズと、バインダーとしてジエン系ゴム(ガラス転移温度:-5℃、乾燥時の数平均粒子径:120nm、分散媒:水、固形分濃度40質量%)とを、カルボキシメチルセルロースで粘度調整しつつ、負極活物質の固形分濃度が60質量%になるように混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ10μmの銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径16mmの円盤状に打ち抜いて負極を得た。

【0094】

(4) 電池組み立て

上述のようにして作製した正極と負極とをポリエチレンからなるセパレータ(膜厚25μm、空孔率50%、孔径0.1μm~1μm)の両側に重ね合わせた積層体を、SUS

10

20

30

40

50

製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、その電池ケース内に 110 に加熱した電解液 (a) を 0.5 mL 注入し、積層体を電解液 (a) に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池 (小型電池) を作製した。このリチウムイオン二次電池を 110 で 1 時間保持した後、25 まで降温して電池 (a) を得た。

【0095】

(比較例 6)

電解液 (a) に代えて、電解液 (f) を用いた以外は実施例 4 と同様にして、電池 (f) を得た。

【0096】

(比較例 7)

実施例 4 におけるものと同様にして作製した正極と負極とを電解液 (i) の両側に重ね合わせた積層体を、SUS 製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、積層体を電解液に浸漬することなく、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を 70 で 1 時間保持した後、25 まで降温して電池 (i) を得た。

【0097】

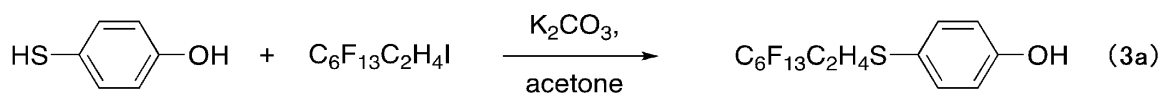
なお、上記式 (3) で表される化合物は、次のようにして合成した。

【0098】

(化合物 (3a) の合成)

まず、下記のスキームにて、フェノール誘導体である化合物 (3a) を得た。

【化 2】



【0099】

具体的には、まず、250 mL 丸底フラスコ中で、2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアイオダイド 20.4 g (42.19 mmol)、及び 4-メルカプトフェノール 5.32 g (42.19 mmol) をアセトン 50 mL に溶解し、そこに炭酸カリウム 5.83 g (42.19 mmol) を加えて、還流した。原料の消失を高速液体クロマトグラフィーで確認した後、そこにシクロペンチルメチルエーテル、水、及び 1 N 塩酸を加えた。水相を除去し、残存した有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の有機相を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、ひだ折り濾過を用いて硫酸マグネシウムを取り除き、得られた溶液を減圧下で濃縮した。濃縮により得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (充填剤: シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム) で精製し、19.13 g (40.51 mmol) の無色固体である化合物 (3a) を得た。得られた化合物 (3a) の融点は 68 ~ 70 であり、収率は 96% であった。また、核磁気共鳴装置 (日本電子株式会社製、商品名「JMN-LA500」) により、化合物 (3a) を同定した。その結果を下記に示す。

IR (KBr): =3381, 1580, 1228-1276 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): = 2.25-2.35 (2H, m), 3.00 (2H, m), 5.00 (1H, s), 6.82 (2H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.38 (2H, d, $J = 9.2$ Hz) ppm

【0100】

次に、下記のスキームにて、化合物 (3) を得た。

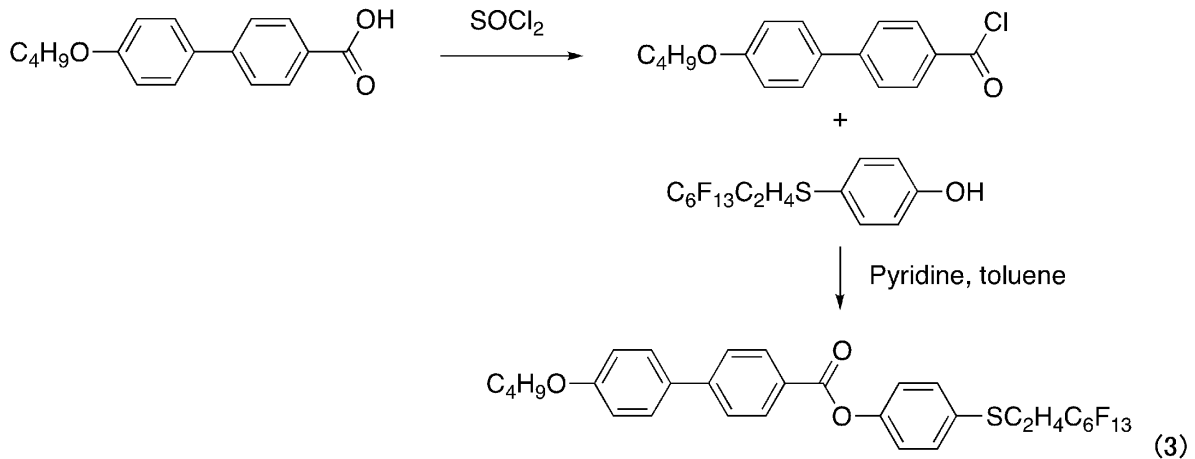
10

20

30

40

【化3】



【0101】

具体的には、まず、100 mLナスフラスコ中で、4'-ブトキシ-4-ビフェニルカルボン酸 1.83 g (6.77 mmol) に塩化チオニル 8 mL を加えて、塩化カルシウム管を付けて 60 で 1 時間、加熱、攪拌した。その後、過剰の塩化チオニルを減圧除去して、無色固体を得た。そこに無水トルエン 10 mL を加えた。一方、化合物 (3a) (3.20 g, 6.77 mmol) を無水ピリジン 10 mL に溶解し、これを上記の 100 mL ナスフラスコに滴下し、70 で 3 時間加熱、攪拌した。減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (充填剤: シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム) で精製し、3.80 g (5.40 mmol) の無色固体である化合物 (3) を得た。得られた化合物 (3) の収率は 77% であった。また、赤外分光光度計 (株式会社島津製作所社製、商品名「IR Prestige-21」)。以下同様。)、及び、核磁気共鳴装置により、化合物 (3) を同定した。その結果を下記に示す。

20

IR (KBr): =1728.2, 1186.22, 1143.8 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): =0.99 (3H, t, $J=7.3$ Hz), 1.53 (2H, m), 1.81 (2H, m), 2.42 (2H, m), 3.13 (2H, m), 4.03 (2H, t, $J=6.7$ Hz), 7.01 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.23 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.45 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.60 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.70 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 8.22 (2H, d, $J=8.5$ Hz) ppm

30

【0102】

以上の実施例 1~3、比較例 1~5 の電解液 (a)~(c) 及び (f)~(j) について、ゲル化能、ゲルの安定性及び電気伝導度を評価又は測定した。結果を表 1 に示す。また、実施例 4、及び比較例 6 及び 7 の電池 (a)、(f) 及び (i) について、放電容量を測定し、サイクル特性を評価した。結果を表 2 に示す。さらに、実施例 1、及び比較例 1 及び 4 の電解液 (a)、(f) 及び (i) について、安全性試験を実施した。それらの結果を表 3 に示す。

【0103】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
電解液	a	b	c	f	g	h	i	j
電解液のゲル化能	○	○	○	x	x	x	○	○
電解液のゲル性状 安定性	○	○	○	x	x	x	○	△
電気伝導度 (S/m)	0.50	0.49	0.47	0.59	0.54	0.52	0.25	0.0001

40

【0104】

【表 2】

		実施例 4	比較例 6	比較例 7
電池		a	f	i
放電容量 (mA h)	6 mA	6.50	6.80	4.20
	18 mA	2.92	2.89	1.15

【0105】

【表 3】

		実施例 1	比較例 1	比較例 4
電解液		a	f	i
安全性試験 (秒)	着火時間	1.55	0.5	1.21
	経過時間	22.5	1.9	3.1
	燃焼時間	35.7	19.5	25.2

10

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明の電解液は、リチウムイオン二次電池、リチウムを使用する各種革新二次電池、リチウムイオンキャパシタにも適用できる。したがって、本発明は、これらの分野において産業上の利用可能性がある。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 岡本 浩明
山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学内
- (72)発明者 森田 由紀
山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学内

審査官 赤樫 祐樹

- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 7 5 8 7 3 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 1 9 0 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 9 1 6 2 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 |
| H 0 1 G | 1 1 / 5 6 |
| H 0 1 G | 1 1 / 6 4 |