

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-124122

(P2011-124122A)

(43) 公開日 平成23年6月23日(2011.6.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 0	2 K 1 0 1
G O 2 F 1/15 (2006.01)	G O 2 F 1/15 5 0 8	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2009-281513 (P2009-281513)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成21年12月11日 (2009.12.11)		コニカミノルタホールディングス株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(72) 発明者	竹山 朋子
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
			タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	2K101 AA22 DA01 DB04 DC03
			5H029 AJ11 AK01 AK03 AK04 AK05
			AK16 AL07 AL11 AM09 AM16

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 電解質の膜強度が高く、電気化学反応速度の低下が少なく、かつ電解質に含有される水分量の変動による性能変動が少ない電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】 少なくとも一对の電極間に非水系電解質を有する電気化学デバイスにおいて、該非水系電解質が、その化学構造中にアミド基を少なくとも2個有するゲル化剤によりゲル化されていることを特徴とする電気化学デバイス。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一対の電極間に非水系電解質を有する電気化学デバイスにおいて、該非水系電解質が、その化学構造中にアミド基を少なくとも 2 個有するゲル化剤によりゲル化されていることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 2】

前記ゲル化剤が、その化学構造中に環状構造を少なくとも一つ有することを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 3】

前記ゲル化剤が、アミド基を前記環状構造の側鎖として有することを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学デバイス。 10

【請求項 4】

前記ゲル化剤のアミド基が、環を形成する原子とアミド基との間に、炭素原子を 0 または 1 個有することを特徴とする請求項 3 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 5】

前記ゲル化剤の側鎖が、環のアミド基より遠い位置に炭素数が 2 以上のアルキル基を有することを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 6】

前記アルキル基の炭素数が、5 以上、12 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の電気化学デバイス。 20

【請求項 7】

前記非水系電解質が、イオン液体を含有することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 8】

前記非水系電解質が、フィラーを含有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 9】

前記フィラーが、塩基性無機粒子であることを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 10】

前記ゲル化剤が、さらにシラノール基を有し、該シラノール基を介して前記フィラーに固定されていることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電気化学デバイス。 30

【請求項 11】

表示素子に用いることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 12】

二次電池に用いることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、電極間に非水系電解質層を有する新規の電気化学デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

電極間に非水系電解質を有する電気化学デバイスは、表示素子、二次電池などに用いられている。このような電気化学デバイスにおいては、適用する電解質の取り扱いが課題であった。すなわち、非水系溶媒やイオン液体を使用する液状電解質は、イオン伝導性が良好である点で優れてはいるが、強度が弱く、デバイスからの液漏れの可能性など、取り扱い性に欠けるという問題点があった。このため、増粘剤やゲル化剤と言われる化合物を用 50

いることによる電解質のゲル化、固体化について、様々な提案がなされてきた。特に、近年提案されている薄膜型の電気化学デバイスにおいては、電解質を均一な膜状に形成することが望まれており、加えて、膜の強度が求められる。しかしながら、膜の強度を高くすると、電解質内におけるイオンの移動が阻害され、電気化学反応速度が低下するなどの問題点があった。

【0003】

上記課題に対し、例えば、色素増感光電変換素子において、分子量1000以下のゲル化剤を含むゲル電解質が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。このようなゲル電解質により、光電変換特性と耐久性に優れた色素増感光電変換素子及び光再生型電気化学電池が得られるとされている。しかしながら、このようなゲル電解質においても、膜強度と電気化学反応効率の両立は、依然として課題であることが判明した。

10

【0004】

また、特許文献2においては、エレクトロクロミック装置において、電解質の固体化あるいはゲル化についての一般的な記載が認められるが、電解質を固体化あるいはゲル化することに関する以外の効果については、明確に触れられていないし、加えて具体的な示唆もなされていない。

【0005】

以上の様な状況を踏まえ、特に、非水系電解質を用いる電気化学デバイスで課題となっている電解質に含有される水分量の変動による性能変動に関しては、明快な解決策が見出されていないのが現状である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-185836号公報

【特許文献2】特開2004-151265号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、電解質の膜強度が高く、電気化学反応速度の低下が少なく、かつ電解質に含有される水分量の変動による性能変動が少ない電気化学デバイスを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0009】

1. 少なくとも一対の電極間に非水系電解質を有する電気化学デバイスにおいて、該非水系電解質が、その化学構造中にアミド基を少なくとも2個有するゲル化剤によりゲル化されていることを特徴とする電気化学デバイス。

【0010】

2. 前記ゲル化剤が、その化学構造中に環状構造を少なくとも一つ有することを特徴とする前記1に記載の電気化学デバイス。

40

【0011】

3. 前記ゲル化剤が、アミド基を前記環状構造の側鎖として有することを特徴とする前記2に記載の電気化学デバイス。

【0012】

4. 前記ゲル化剤のアミド基が、環を形成する原子とアミド基との間に、炭素原子を0または1個有することを特徴とする前記3に記載の電気化学デバイス。

【0013】

5. 前記ゲル化剤の側鎖が、環のアミド基より遠い位置に炭素数が2以上のアルキル基を有することを特徴とする前記3または4に記載の電気化学デバイス。

50

【0014】

6. 前記アルキル基の炭素数が、5以上、12以下であることを特徴とする前記5に記載の電気化学デバイス。

【0015】

7. 前記非水系電解質が、イオン液体を含有することを特徴とする前記1から6のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【0016】

8. 前記非水系電解質が、フィラーを含有することを特徴とする前記1から7のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【0017】

9. 前記フィラーが、塩基性無機粒子であることを特徴とする前記8に記載の電気化学デバイス。

【0018】

10. 前記ゲル化剤が、さらにシラノール基を有し、該シラノール基を介して前記フィラーに固定されていることを特徴とする前記8または9に記載の電気化学デバイス。

【0019】

11. 表示素子に用いることを特徴とする前記1から10のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【0020】

12. 二次電池に用いることを特徴とする前記1から10のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、電解質の膜強度が高く、電気化学反応速度の低下が少なく、かつ電解質に含有される水分量の変動による性能変動が少ない電気化学デバイスを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】イオン伝導度の測定に用いた測定用ホルダの側断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0024】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくとも一対の電極間に非水系電解質を有する電気化学デバイスにおいて、該非水系電解質が、その化学構造中にアミド基を少なくとも2個有するゲル化剤によりゲル化されていることを特徴とする電気化学デバイスにより、電解質の膜強度が高く、電気化学反応速度の低下が少なく、かつ電解質に含有される水分量の変動による性能変動が少ない電気化学デバイスを実現することができると見出し、本発明に至った次第である。

【0025】

以下、本発明を実施する形態を具体的に記載する。

【0026】

〔電解質〕

本発明の電気化学デバイスにおいては、一対の電極間に電解質を含有し、この電解質が非水系電解質であることを特徴とする。

【0027】

本発明でいう電解質は、狭義には、溶媒中に溶解した際に陽イオンと陰イオンに電離する物質そのものをさすが、本発明における電解質は、このような狭義の電解質以外に、溶媒、ゲル化剤、その他必要に応じて各種化合物等を含有させた混合物も電解質と称する。

【0028】

10

20

30

40

50

(狭義の電解質)

本発明において用いられる狭義の電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。

【0029】

塩類としては、特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩；4級アンモニウム塩；環状4級アンモニウム塩；4級ホスホニウム塩などが使用できる。

【0030】

塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するLi塩、Na塩、あるいはK塩が挙げられる。

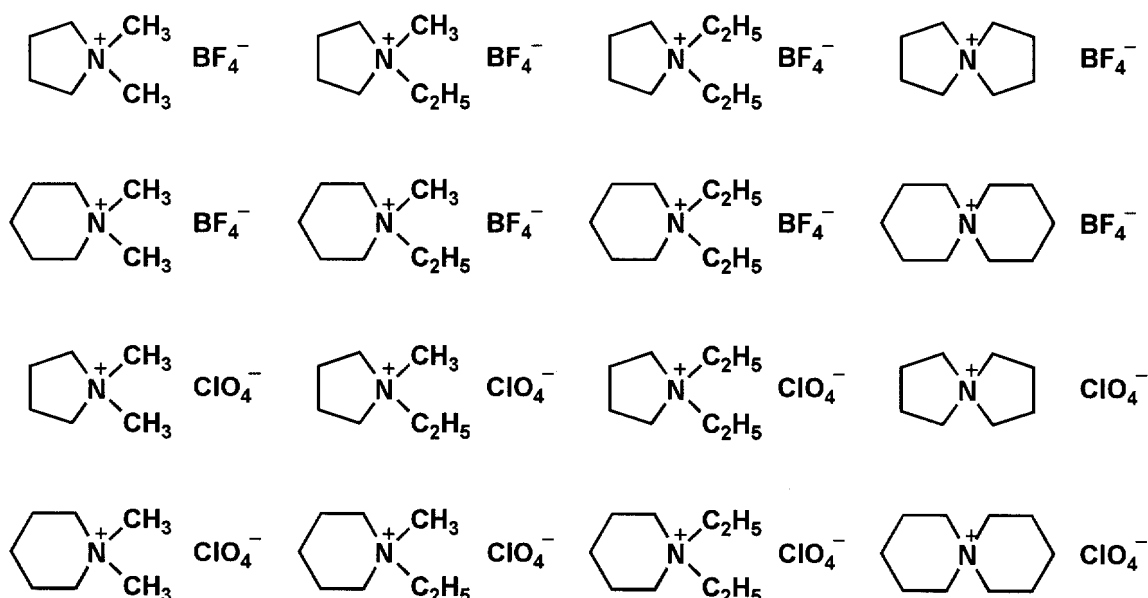
【0031】

また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、

更には、

【0032】

【化1】



【0033】

等が挙げられる。

【0034】

また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$

、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に用いることができる。

【0035】

〔リチウム塩〕

本発明に係る電解質においては、リチウム塩を好適に用いることができる。

【0036】

リチウム塩としては、任意のリチウム化合物を用いることができるが、リチウム塩のアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(C_2H_4O_2)_2B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 等が挙げられる。アニオンとしては、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ がより好ましい。

10

【0037】

代表的な支持電解質塩としては、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiSCN$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ などが挙げられる。これらは一種または二種以上を混合してもよい。

【0038】

これらのリチウム塩の使用量は任意であるが、一般的には、電解質塩は溶媒中に上限としては20M以下、好ましくは10M以下、さらに好ましくは5M以下存在していることが望ましく、下限としては通常0.01M以上、好ましくは0.05M以上、さらに好ましくは0.1M以上存在していることが望ましい。

20

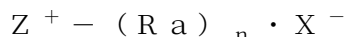
【0039】

〔イオン液体〕

本発明に係る電解質には、イオン伝導性を有し、かつ難燃性であるイオン液体も好適に用いることができる。本発明においては、イオン液体の構造としては、下記一般式(ⅠL)で表されるものが好ましい。

【0040】

一般式(ⅠL)



30

上記一般式(ⅠL)において、ZはN、SまたはPを表し、ZがNまたはPの時は $n=4$ であり、ZがSの時は $n=3$ を表す。

【0041】

また、Zが環を形成する場合としては、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、テトラヒドロチオフェン環、1-メチルホスホラン環、イミダゾール環等が挙げられ、それらは置換基を有してもよい。

【0042】

置換基としては特に限定はなく、例えば、アルキル基(例えば、メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアシル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等の各基)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル等の各基)、アリール基(例えば、フェニル、p-テトラデカニルオキシフェニル、o-オクタデカニルアミノフェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル等の各基)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド等の各基)、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等の各基)、エステル基(例えば、エチルオキシカルボニル、i-プロピルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル等の各基)、カルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等の各基)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、沃素、フッ素の各原子)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の各基)、アリールオキ

40

50

シ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等の各基）、スルホニル基（例えば、メタン
スルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ
、エチルチオ、ブチルチオ等の各基）、アリールチオ（例えば、フェニルチオ基等）、ス
ルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、p-トルエ
ンスルホンアミド等の各基）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル、フェ
ニルスルファモイル等の各基）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、エチルアミノ、
ジメチルアミノ、ヒドロキシアミノ等の各基）、アリールアミノ基（例えば、フェニルア
ミノ、ナフチルアミノ等の各基）が挙げられる。

【0043】

Raで表される基としては特に限定はなく、例えば、アルキル基（例えば、メチル、エ
チル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル
、オレイル等の各基）、シクロアルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル等
の各基）、アリール基（例えば、フェニル、p-テトラデカニルオキシフェニル、o-オ
クタデカニルアミノフェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル等の各基）、ヒドロキシル
基、カルボキシル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基（例えば、アセトアミ
ド、ベンズアミド等の各基）、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル、ブチルカ
ルバモイル、フェニルカルバモイル等の各基）、エステル基（例えば、エチルオキシカル
ボニル、i-プロピルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル等の各基）、カルボ
ニルオキシ基（例えば、メチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、フェニル
カルボニルオキシ等の各基）、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、沃素、フ
ッ素の各原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の各基）、ア
リールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等の各基）、スルホニル基（例え
ば、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基）、アルキルチオ基（例えば、
メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等の各基）、アリールチオ（例えば、フェニルチオ
基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、
p-トルエンスルホンアミド等の各基）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモ
イル、フェニルスルファモイル等の各基）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、エチ
ルアミノ、ジメチルアミノ、ヒドロキシアミノ等の各基）、アリールアミノ基（例えば、
フェニルアミノ、ナフチルアミノ等の各基）が挙げられる。

【0044】

Xは、 $N(SO_2CF_3)_2$ 、 $N(SO_2F)_2$ 、 $N(CN)_2$ 、または BF_3Y を表
し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表し、アルキル基としては、メチル
、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコ
シル、オレイル等の各基が挙げられ、パーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメ
チル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル等の各基が
挙げられる。Xとして好ましくは、 $N(SO_2F)_2$ である。

【0045】

このようなイオン液体としては、カチオン部が1-エチル-3-メチルイミダゾリウム
(EMI)、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム
(DEME)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム(P13)、N-メチル-N-
プロピルピペリジニウム(PP13)等が挙げられる。

【0046】

また、アニオン部がビス(フルオロメチルスルホニル)イミド(FSI)、ビス(トリ
フルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニ
ル)アミド(BETI)、テトラフルオロホウ酸(BF_4)、ヘキサフルオロホスファート
(PF_6)からなるイオン液体が挙げられるが、電池作動電圧範囲内で安定な構造を有
するのであれば特に構造を限定するものではない。

【0047】

〔ゲル化剤〕

次に、本発明に係る電解質が含有するゲル化剤について説明する。

10

20

30

40

50

【0048】

一般に、コロイド粒子や高分子溶質が独立した運動性を失って、集合して固化した状態をゲルと呼ぶ。このゲルに変化させる作用を有する化合物をゲル化剤と呼ぶ。

【0049】

本発明の電気化学デバイスにおいては、電解質がその化学構造中にアミド基を2個以上有するゲル化剤によりゲル化されていることを特徴とする。

【0050】

本発明の電気化学デバイスにおいて、電解質に化学構造中にアミド基を2個以上有するゲル化剤を存在させることにより、電解質の膜強度が高く、電気化学反応速度の低下が少なく、かつ電解質に含有される水分量の変動による性能変動が少ない電気化学デバイスを実現できたメカニズムに関しては、その全てが解明された訳ではないが、現時点では以下の様に推測している。

10

【0051】

すなわち、アミド結合が2つ以上存在することにより、ゲル化剤同士が網目状の結合を形成することができるため、アミド結合が1つのものより強度の高い膜となると考えられる。さらに、硬質の重合体とは異なり、網目状であるため、変形などにも対応できることにより、押しや曲げなどに対する強度も増すと考えられる。また、水分に対しても、アミド結合が水分との親和性を有し、水分を捕獲することにより、電解質内の水分量の影響を緩和できるのではないかと推察している。

20

【0052】

本発明に適用しうるゲル化剤は、その化学構造中にアミド基を2個以上有するものであれば、その他の基本骨格により特定されるものではないが、以下に本発明に適用可能なゲル化剤の構造例を示すが、本発明に係るゲル化剤は下記の化合物にのみ限定されるものではない。

【0053】

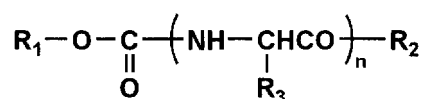
本発明に適用可能な第1のゲル化剤の一例としては、下記一般式(1)で表されるベンジルオキシカルボニルアミノ酸誘導体が挙げられる。

【0054】

【化2】

30

一般式(1)



【0055】

上記一般式(1)において、 R_1 は置換基を有していても良いベンジル基を表し、 R_2 は炭素数6～22のアルキルアミノ基、炭素数6～22のアルケニルアミノ基、置換基を有していても良い炭素数6～22のアルケニルカルボニルフェノキシ基、または置換基を有していても良い炭素数6～22のアルケニルカルボニルフェノキシ基を表し、 R_3 は炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、 n は1～4の整数を表す。ただし、 n が1の時、 R_2 は炭素数6～22のアルキルアミノ基または炭素数6～22のアルケニルアミノ基を表す。また R_3 が2, 2-ジメチルエチル基の場合には、 n は1を取らないものとする。

40

【0056】

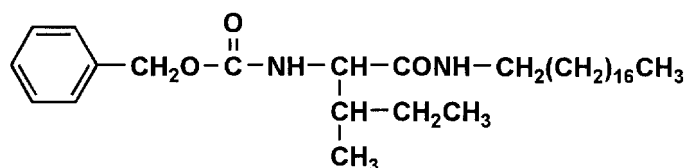
上記一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示す。

【0057】

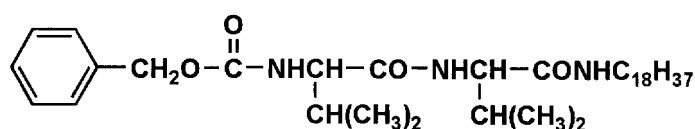
50

【化 3】

化合物1-1



化合物1-2



10

【0058】

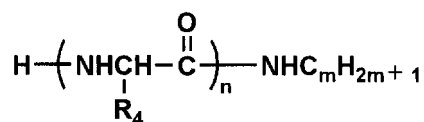
本発明に適用可能な第2のゲル化剤としては、下記一般式(2)で表されるオリゴペプチドアルキルアミド誘導体を挙げることができる。

【0059】

【化 4】

20

一般式(2)



【0060】

30

上記一般式(2)において、 R_4 はフェニル基、アルキルオキシカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を有していても良い炭素数1~4の分岐又は直鎖のアルキル基を表し、 m は1~22の整数を表す。 n は2~30の整数を表す。

【0061】

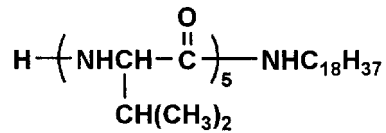
上記一般式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、ペンタバリンステアリルアミド(化合物2-1)、ペンタフェニルアラニンラウリルアミド(化合物2-2)、ペンタ(グルタミン酸メチル)ラウリルアミド(化合物2-3)、テトラ(グルタミン酸エチル)プロピルアミド(化合物2-4)、ヘキサ(グルタミン酸エチル)ヘキシルアミド(化合物2-5)、ペンタ(グルタミン酸エチル)ラウリルアミド(化合物2-6)、ペンタ(グルタミン酸エチル)ステアリルアミド(化合物2-7)、デカ(グルタミン酸エチル)ステアリルアミド(化合物2-8)、ドデカ(グルタミン酸エチル)ステアリルアミド(化合物2-9)、テトラ(グルタミン酸ベンジル)ラウリルアミド(化合物2-10)、トリドデカン(グルタミン酸ベンジル)ラウリル(化合物2-11)などが挙げられ、下記にその具体的な構造を示す。

40

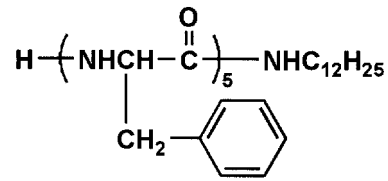
【0062】

【化 5】

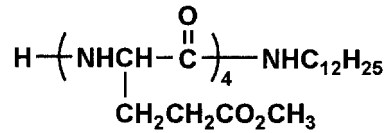
化合物2-1



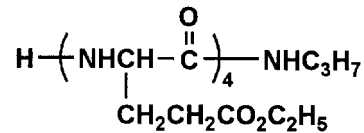
化合物2-2



化合物2-3

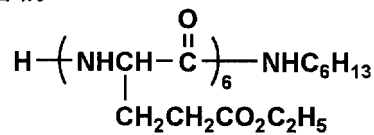


化合物2-4

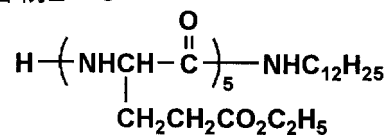


10

化合物2-5

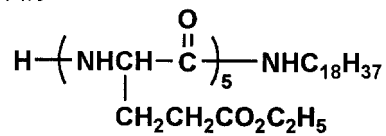


化合物2-6

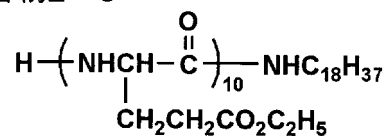


20

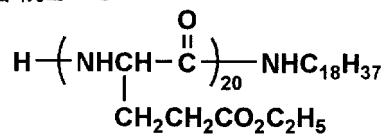
化合物2-7



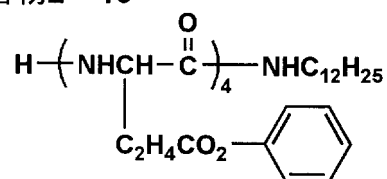
化合物2-8



化合物2-9

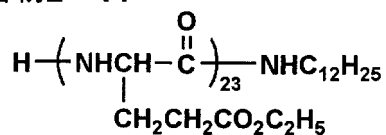


化合物2-10



30

化合物2-11



【0063】

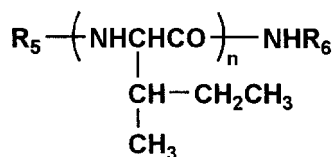
更に、本発明に適用可能な第3のゲル化剤としては、下記一般式(3)で表されるイソロイシン誘導体を挙げることができる。

40

【0064】

【化 6】

一般式(3)



10

【0065】

上記一般式(3)において、 R_5 、 R_6 は各々フェニル基、アルキルオキシカルボニル基もしくはベンジルオキシカルボニル基を有していても良い炭素数1～4の分岐又は直鎖のアルキル基を表す。 n は2～30の整数を表す。

【0066】

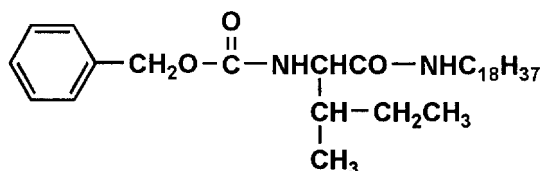
一般式(3)で表されるイソロイシン誘導体の具体的化合物としては、例えば、N-(ベンジルオキシカルボニル)イソロイシンステアリルアミド(化合物3-1)、N-(ベンジルオキシカルボニル)イソロイシンラウリルアミド(化合物3-2)又はペンタイソロイシンステアリルアミド(化合物3-3)などを挙げられ、その具体的な構造を下記に示す。

20

【0067】

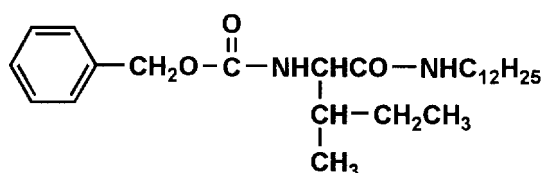
【化 7】

化合物3-1

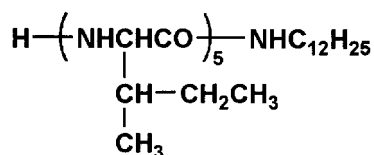


30

化合物3-2



化合物3-3



40

【0068】

更に、本発明に適用可能なその他のゲル化剤としては、下記一般式(4)で表されるオリゴアミノ酸とモノアルキルアミンとのアルキルアミド誘導体、下記一般式(5)で表される $\text{N}\alpha$ -アルキルもしくはアルケニルカルバモイル-N ω -アシルアミノ酸エステル化合物、下記一般式(6)で表される重合官能基含有アルキレンアミド誘導体、下記一般式(7)で表される1,2-ビス(ステアリルアミノカルボニルアミノ)シクロヘキサンな

50

どのシクロヘキサンアルキルウレア誘導体、下記一般式（８）で表されるシクロヘキサン誘導体、下記一般式（９）及び（１０）で表されるベンゼンカルボン酸アミド化合物、下記一般式（１１）で表されるアスパラギン酸フェニルアラニン環状ジペプチド誘導体、下記一般式（１２）で表されるシクロジペプチド誘導体、下記一般式（１３）～（１６）で表される環状ジペプチド、下記一般式（１７）～（２２）で表される化合物等を挙げることができる。

【００６９】

以下、一般式（４）～（２２）で表される各ゲル化剤について説明する。

【００７０】

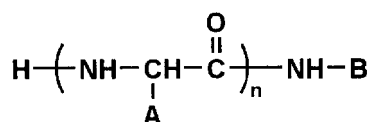
はじめに、下記一般式（４）で表されるオリゴアミノ酸とモノアルキルアミンとのアルキルアミド誘導体について説明する。

10

【００７１】

【化８】

一般式(4)



20

【００７２】

上記一般式（４）において、 n は２～３０の整数を表し、 A は $(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ 、 $(\text{CH}_2)_2-\text{COOR}$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ または $\text{CH}_2(\text{Phe})$ を表す。ここで、 R は炭素数１～２２のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、 Phe はフェニル基を表す。 B は炭素数１～２０の直鎖状または側鎖状アルキル基を表す。

【００７３】

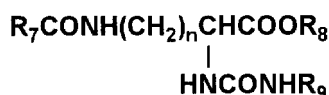
次いで、一般式（５）で表される $\text{N}\alpha$ -アルキルもしくはアルケニルカルバモイル- $\text{N}\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物について説明する。

30

【００７４】

【化９】

一般式(5)



40

【００７５】

上記一般式（５）において、 R_7 は炭素原子数が７～２１の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を表し、 R_8 は炭素原子数が１～２２の直鎖、分岐若しくは環状を有するアルキル基またはアルケニル基を表す。 R_9 は炭素原子数が８～２２の直鎖、分岐若しくは環状を有するアルキル基またはアルケニル基を表し、 n は２～４の整数を表す。

【００７６】

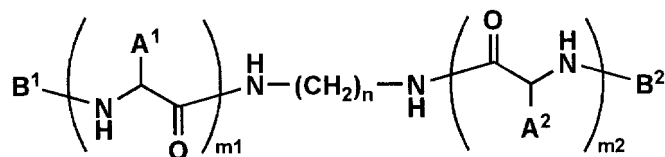
次いで、一般式（６）で表される重合官能基含有アルキレンアミド誘導体について説明する。

【００７７】

50

【化 1 0】

一般式(6)



10

【0078】

上記一般式(6)において、 n は2～30の整数を表し、 A^1 および A^2 は、各々 $-(\text{CH}_2)_2\text{COOR}$ (ここで、 R は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ または $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を表し、 B^1 および B^2 は、各々 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ および $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ から選ばれるビニル含有基、またはアルキル基を表し、少なくとも一方はビニル含有基である。 A^1 と A^2 とは同一でも異なるものであってもよく、両方がビニル含有基であるときの B^1 と B^2 とは同一でも異なるものであってもよい。 $m1$ および $m2$ は、それぞれ、1または2である。

20

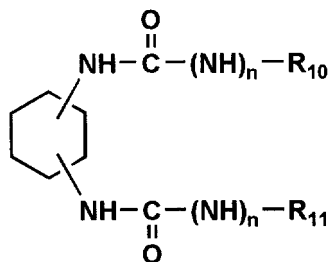
【0079】

次いで、一般式(7)で表される1, 2-ビス(ステアリルアミノカルボニルアミノ)シクロヘキサンなどのシクロヘキサンアルキルウレア誘導体について説明する。

【0080】

【化 1 1】

一般式(7)



30

【0081】

上記一般式(7)において、 R_{10} 、 R_{11} は各々炭素数2～18の飽和直鎖状または飽和分岐状アルキル基を表す。 n は0または1を表す。

40

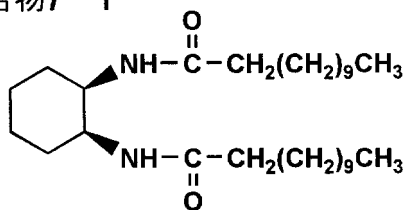
【0082】

以下に、一般式(7)で表される化合物の具体例を示す。

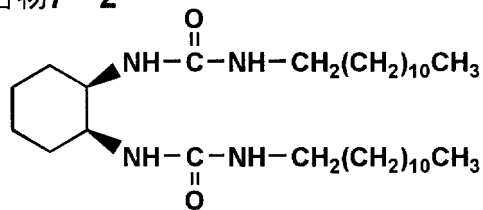
【0083】

【化 1 2】

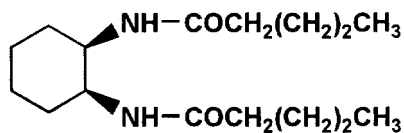
化合物7-1



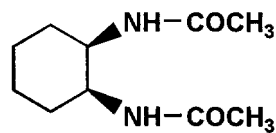
化合物7-2



化合物7-3



化合物7-4



10

【0084】

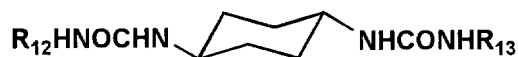
次に、一般式(8)で表されるシクロヘキサン誘導体について説明する。

【0085】

【化 1 3】

20

一般式(8)



【0086】

上記一般式(8)において、 R_{12} 、 R_{13} は、各々同一または異なる炭素数8～20のアルキル基を表す。

30

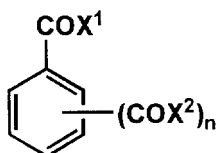
【0087】

次いで、一般式(9)で表されるベンゼンカルボン酸アミド化合物について説明する。

【0088】

【化 1 4】

一般式(9)



40

【0089】

上記一般式(9)において、 X^1 および X^2 は、各々-AA-NHRを表し、AAはアミノ酸アシル基、Rは炭素数8～22のアルキル基を表す。 n は1または2を表す。

【0090】

上記一般式(9)で表される化合物の具体例は、例えば、特開2000-72736号公報の段落番号(0015)～(0020)に記載されている各化合物を挙げることができる。

50

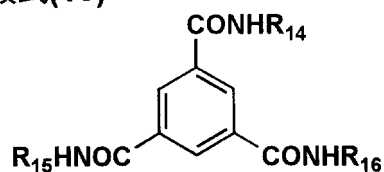
【0091】

次いで、一般式(10)で表されるベンゼンカルボン酸アミド化合物について説明する。

【0092】

【化15】

一般式(10)



10

【0093】

上記一般式(10)において、R₁₄、R₁₅、R₁₆はそれぞれ独立に炭素数8～22の環状構造を含むことのできる直鎖若しくは分岐のアルキル基又はアルケニル基を表す。

【0094】

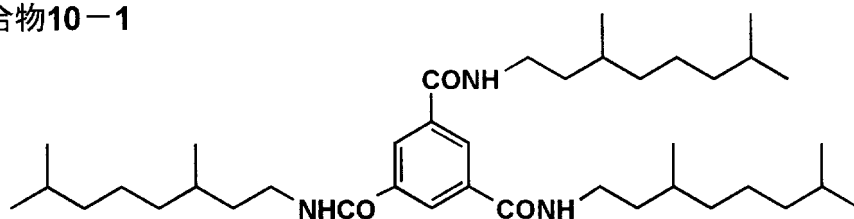
上記一般式(10)で表される化合物の具体例としては、例えば、1,3,5-トリス{[N-(3,7-ジメチルオクチル)アミノ]カルボニル}ベンゼン(化合物10-1)、1,3,5-トリス[(N-ステアリルアミノ)カルボニル]ベンゼン(化合物10-2)又は1,3,5-トリス[(N-ラウリルアミノ)カルボニル]ベンゼン(化合物10-3)などを挙げられ、その具体的な構造を下記に示す。

20

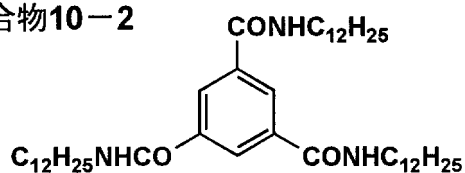
【0095】

【化 1 6】

化合物10-1

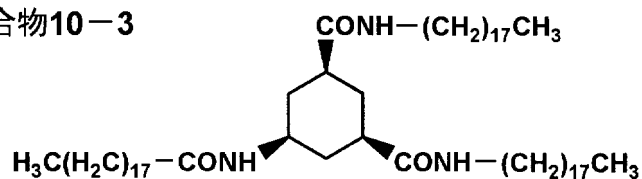


化合物10-2



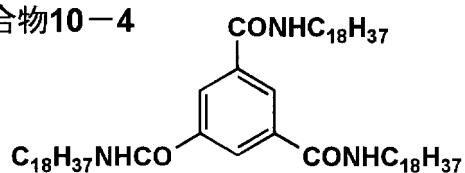
10

化合物10-3



20

化合物10-4



30

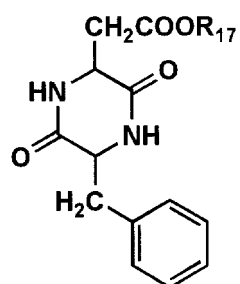
【0096】

次いで、一般式(11)で表されるアスパラギン酸フェニルアラニン環状ジペプチド誘導体について説明する。

【0097】

【化 1 7】

一般式(11)



40

【0098】

上記一般式(11)において、 R_{17} は炭素数6～22の直鎖、分岐及び環状の少なく

50

とも１つの構造が含まれるアルキル基またはアルケニル基を表す。

【００９９】

上記一般式（９）で表される化合物の具体例としては、例えば、シクロ（Ｌ－β－ジメチルオクチルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－１）、シクロ（Ｌ－β－ラウリルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－２）、シクロ（Ｌ－β－ステアリルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－３）、シクロ（Ｌ－β－オレイルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－４）、シクロ（Ｌ－β－イソオクチルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－５）、シクロ（Ｌ－β－シクロヘキシルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）（化合物１１－６）、シクロ（Ｌ－β－ベヘニルアスパラギル－Ｌ－フェニルアラニル）等が好ましく例示できる。これらの内、特に好ましいものは化合物１１－１～１１－３である。

10

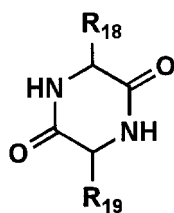
【０１００】

次いで、一般式（１２）で表されるシクロジペプチド誘導体について説明する。

【０１０１】

【化１８】

一般式(12)



20

【０１０２】

上記一般式（１２）において、 R_{18} は炭素数１～４のアルキル基、ベンジル基または水素原子を表し、 R_{19} は炭素数３～２２のアルキルオキシカルボニル基あるいは炭素数３～２２のアルケニルオキシカルボニル基を有していても良い炭素数１～４のアルキル基を表す。

30

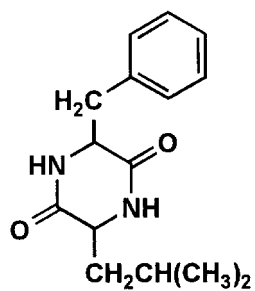
【０１０３】

以下に、一般式（１２）で表される化合物の具体例を示す。

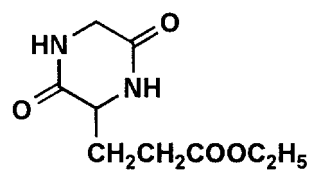
【０１０４】

【化 19】

化合物12-1

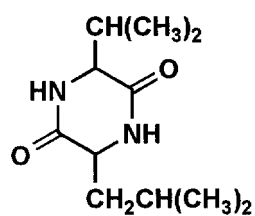


化合物12-2

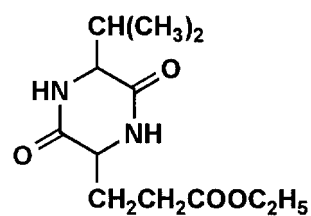


10

化合物12-3

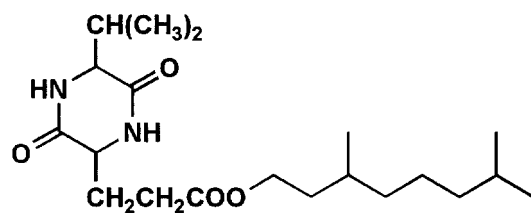


化合物12-4

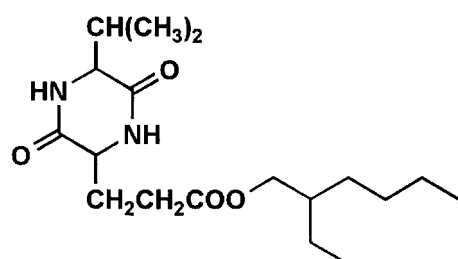


20

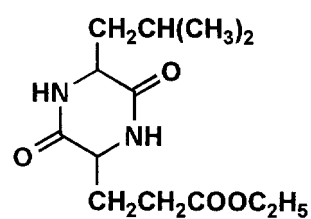
化合物12-5



化合物12-6



化合物12-7



30

【0105】

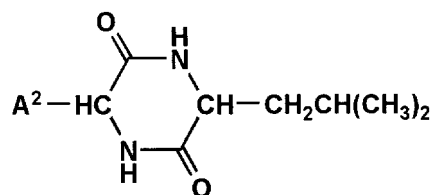
次いで、一般式(13)～(16)で表される環状ジペプチドについて説明する。

【0106】

40

【化 2 0】

一般式(13)



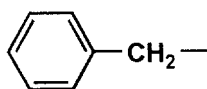
10

【0 1 0 7】

上記一般式(13)において、 A^2 は $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}$ または

【0 1 0 8】

【化 2 1】



20

【0 1 0 9】

を表す。

【0 1 1 0】

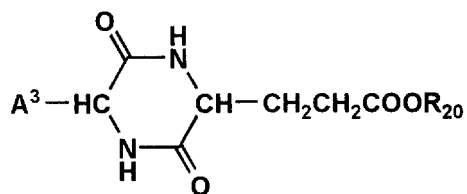
上記一般式(13)で表される化合物の具体例及び合成方法は、例えば、特許2921730号公報に記載されている化合物及び合成方法を参照することができる。

【0 1 1 1】

【化 2 2】

30

一般式(14)



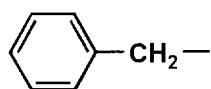
40

【0 1 1 2】

上記一般式(14)において、 A^3 は水素原子、 CH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}$ または

【0 1 1 3】

【化 2 3】



【0 1 1 4】

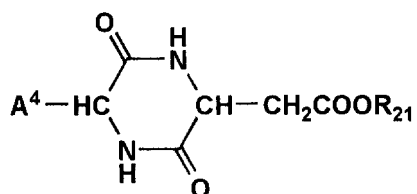
であり、 R_{20} は水素原子または炭素数 1 ～ 22 の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基である。

10

【0 1 1 5】

【化 2 4】

一般式(15)



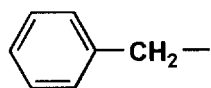
20

【0 1 1 6】

上記一般式 (15) において、 A^4 は水素原子、 CH_3 、 $(CH_3)_2CH$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)CH$ または

【0 1 1 7】

【化 2 5】



30

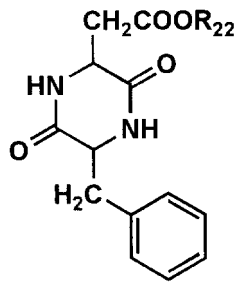
【0 1 1 8】

であり、 R_{21} は水素原子または炭素数 1 ～ 22 の直鎖状あるいは側鎖状アルキル基である。

【0 1 1 9】

【化 2 6】

一般式(16)



10

【0 1 2 0】

上記一般式（16）において、R22は炭素数8～22の環状構造を含むことのできる直鎖若しくは分岐のアルキル基又はアルケニル基を表す。

【0 1 2 1】

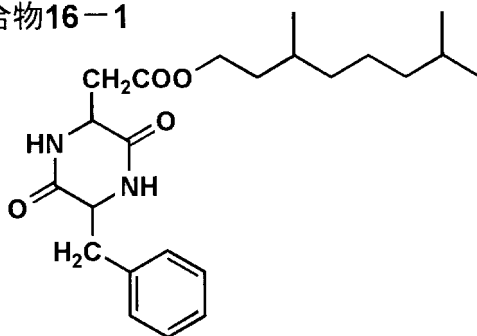
上記一般式（16）で表される化合物の具体例としては、シクロ（L-β-ジメチルオクチルアスパラギニル-L-フェニルアラニル）（化合物16-1）、シクロ（L-β-ラウリルアスパラギニル-L-フェニルアラニル）（化合物16-2）又はシクロ（L-β-ステアリルアスパラギニル-L-フェニルアラニル）（化合物16-3）などが挙げられ、その具体的な構造を下記に示す。

20

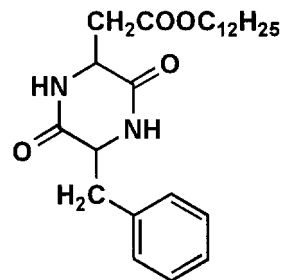
【0 1 2 2】

【化 2 7】

化合物16-1

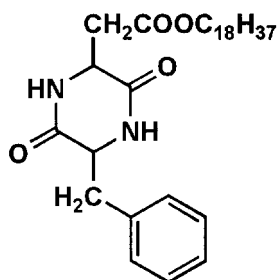


化合物16-2



30

化合物16-3



40

【0 1 2 3】

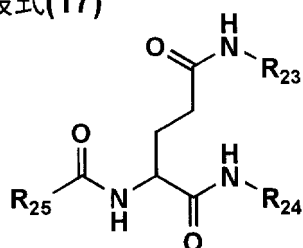
次いで、一般式（17）で表される化合物について説明する。

【0 1 2 4】

50

【化 2 8】

一般式(17)



10

【 0 1 2 5】

上記一般式（１７）において、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は同じでも異なってもよいアルキル基またはアリール基を表す。

【 0 1 2 6】

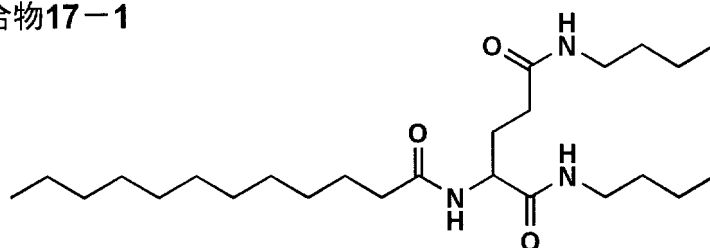
一般式（１７）で表される化合物の具体例としては、下記に示す化合物１７－１を挙げることができる。

【 0 1 2 7】

20

【化 2 9】

化合物17-1



30

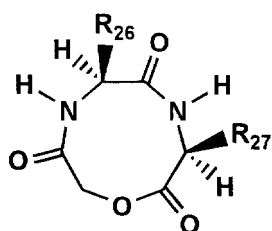
【 0 1 2 8】

次いで、一般式（１８）で表される化合物について説明する。

【 0 1 2 9】

【化 3 0】

一般式(18)



40

【 0 1 3 0】

50

上記一般式（１８）において、 R_{26} 、 R_{27} は同じでも異なってもよいアルキル基またはアリール基を表す。

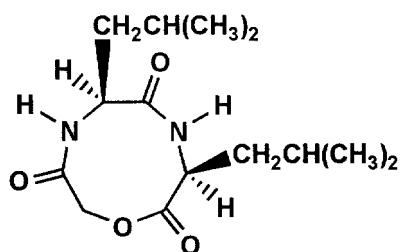
【０１３１】

一般式（１８）で表される化合物の具体例としては、下記に示す化合物１８－１を挙げることができる。

【０１３２】

【化３１】

化合物１８－１



10

【０１３３】

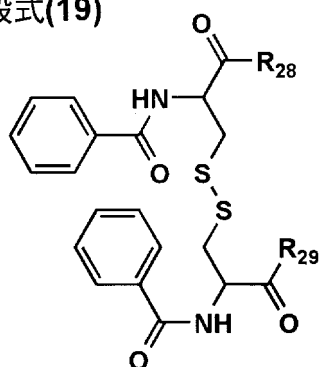
次いで、一般式（１９）で表される化合物について説明する。

20

【０１３４】

【化３２】

一般式(19)



30

【０１３５】

上記一般式（１９）において、 R_{28} 、 R_{29} は同じでも異なってもよいアルキル基またはアリール基を表す。

【０１３６】

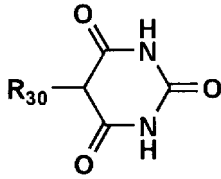
次いで、一般式（２０）で表される化合物について説明する。

40

【０１３７】

【化 3 3】

一般式(20)



10

【0 1 3 8】

上記一般式（20）において、 R_{30} はアルキル基またはアリール基を表す。

【0 1 3 9】

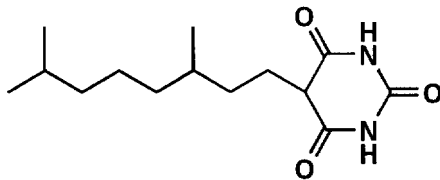
一般式（20）で表される化合物の具体例としては、下記に示す化合物 20-1 を挙げることができる。

【0 1 4 0】

【化 3 4】

20

化合物20-1



30

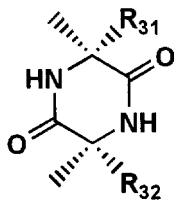
【0 1 4 1】

次いで、一般式（21）で表される化合物について説明する。

【0 1 4 2】

【化 3 5】

一般式(21)



40

【0 1 4 3】

上記一般式（21）において、 R_{31} 、 R_{32} は同じでも異なってもよいアルキル基またはアリール基を表す。

【0 1 4 4】

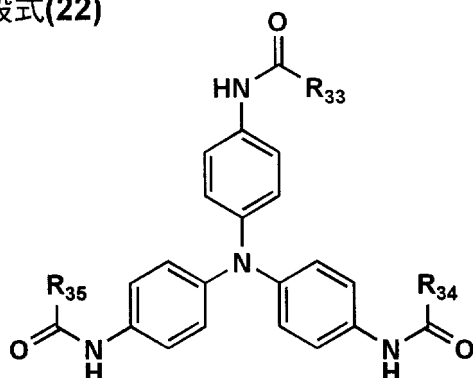
次いで、一般式（22）で表される化合物について説明する。

【0 1 4 5】

50

【化 3 6】

一般式(22)



10

【0146】

上記一般式(22)において、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} は同じでも異なってもよいアルキル基またはアリール基を表す。

【0147】

上記各一般式(1)～(22)で表される化合物の中でも、その化学構造中に環状構造を有する化合物がゲルの均一性がよく膜強度の点で良好な傾向にあり、特にアミド基が側鎖にあるものが反応速度の低下が少なく好適である。適度なアルキル鎖を有するものが安定であり、また、環とアミド基との距離が長くない方が好適な性能を示す傾向にあった。

20

【0148】

本発明に係るゲル化剤は、更にはシラノール基を有し、該シラノール基を介してフィラーに固定されていることが好ましい。すなわち、アミノ酸誘導体セグメント含有シロキサンポリマーのようにシラノール基を有するゲル化剤は、フィラーが存在する場合にシラノール基を介してフィラーに固定されるため、膜強度がより向上する観点から好ましい。

【0149】

以下、本発明に適用可能なシラノール基を有するゲル化剤の一例として、一般式(A)～(C)で表されるシラノール基を有するゲル化剤例を説明する。

30

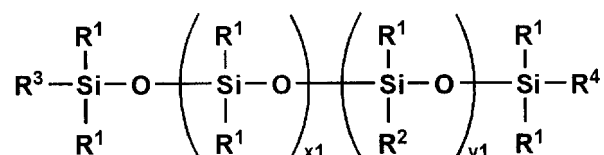
【0150】

はじめに、下記一般式(A)で表される化合物を説明する。

【0151】

【化 3 7】

一般式(A)



40

【0152】

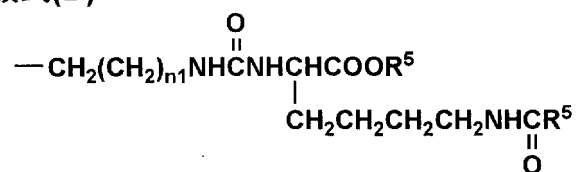
上記一般式(A)において、複数の R^1 は互いに独立して、炭素数1～12の直鎖のアルコキシ基、置換もしくは非置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^2 は、下記一般式(D)

50

【 0 1 5 3 】

【 化 3 8 】

一般式(D)



10

【 0 1 5 4 】

(式中、 n_1 は 1 ～ 15 の整数、 R^5 は互いに独立して置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 22 のアルキル基を示す。) で表されるアミノ酸誘導体セグメントを表し、 R^3 および R^4 は前記 R^1 および R^2 のいずれかと同義であり、 x_1 は 0 ～ 500 の整数、 y_1 は 0 ～ 400 の整数を示すが、 $y_1 = 0$ のときは R^3 、 R^4 の少なくとも一つは、上記一般式 (D) で表されるアミノ酸誘導体セグメントを表す。

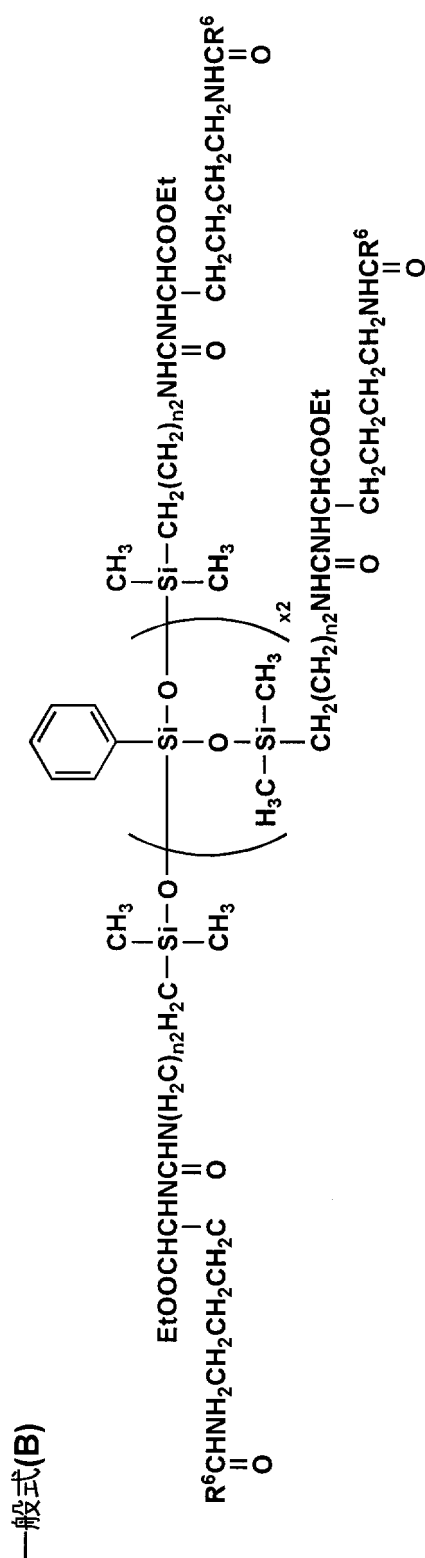
【 0 1 5 5 】

次いで、下記一般式 (B) で表される化合物について説明する。

20

【 0 1 5 6 】

【化 3 9】



【 0 1 5 7 】

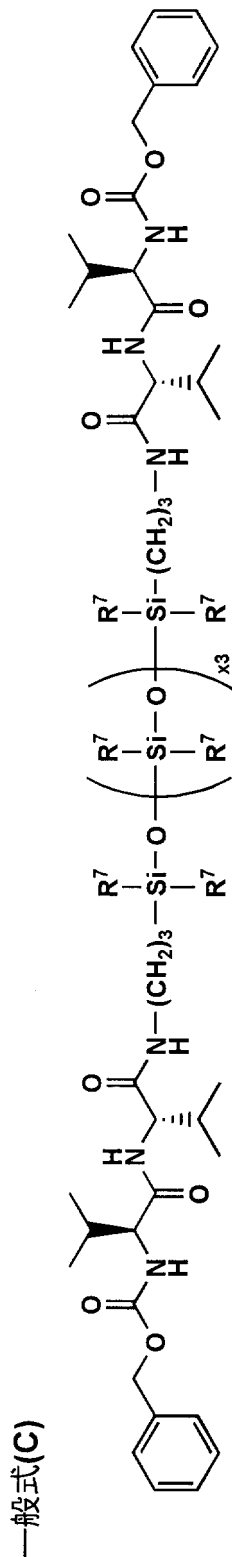
上記一般式（B）において、複数のR⁶は置換若しくは非置換の炭素数1～22のアルキル基を表し、x₂は1～500の整数を、n₂は1～15の整数を表す。

【 0 1 5 8 】

次いで、下記一般式（C）で表される化合物について説明する。

【 0 1 5 9 】

【化 4 0】



10

20

30

40

【0160】

上記一般式(C)において、複数のR⁷は、互いに独立して、炭素数1～22の直鎖のアルコキシ基、置換若しくは非置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリール基を表し、x₃は0～500の整数を表す。

50

【0161】

〔フィラー〕

本発明の電気化学デバイスにおいては、本発明に係る非水系電解質が、フィラーを含有することが好ましい。本発明に係る非水系電解質に用いることができるフィラーとしては、無機粒子を用いることが好ましい。

【0162】

〈白色無機粒子〉

本発明の電気化学デバイスが表示素子である場合には、白色の無機粒子を用いることで、好適な白色表示を行うことができる。

【0163】

本発明に適用可能な白色粒子としては、例えば、二酸化チタン（アナターゼ型あるいはルチル型）、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラスなどが単体または複合混合で、使用されてもよい。

【0164】

上記白色粒子の中でも、二酸化チタンが好ましく用いられ、特に無機酸化物（ Al_2O_3 、 $AlO(OH)$ 、 SiO_2 等）で表面処理した二酸化チタン、これらの表面処理に加えてトリメチロールエタン、トリエタノールアミン酢酸塩、トリメチルシクロシラン等の有機物処理を施した二酸化チタンがより好ましく用いられる。

【0165】

〈塩基性無機粒子〉

本発明の電気化学デバイスが二次電池である場合には、フィラーは塩基性無機粒子が好ましい。

【0166】

本発明に適用可能な塩基性無機粒子は、ブレンステッド塩基点、ルイス塩基点またはそれら両方を有するいずれのものであってもよい。ブレンステッド塩基点とは H^+ を受け取る点であり、ルイス塩基点とは電子対を供与する点である。

【0167】

ルイス塩基性を表す指標としては、電子対供与能を表すドナー数を用いることができる。ドナー数とは $D + SbCl_5 \rightleftharpoons D^+ - SbCl_5^-$ の反応熱を測定し決定する。Dは本願における塩基性無機粒子である。本発明においては、ルイス塩基性であるとは、ドナー数が10以上であることを指す。

【0168】

そのような塩基性無機粒子としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、 SiO_2-MgO 、 SiO_2-CaO 、 Al_2O_3-MgO 、ゼオライト（アルカリ金属、アルカリ土類金属イオン交換）、ハイドロタルサイト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸セリウム、炭酸亜鉛などを単独、または複合して用いることができる。中でも、イオン液体中での安定性が高い酸化マグネシウムが好ましい。

【0169】

これらの塩基性無機粒子は固体塩基であり、イオン液体に溶解しないものである。

【0170】

また、これらの塩基性無機粒子は、第一の効果として電池内部においてイオン液体の分解によって生ずる腐食性ガスをトラップし、電池の寿命を向上させる。第二の効果としては、酸化マグネシウムのようなルイス塩基性の強い無機酸化物はイオン液体中でのリチウムイオン輸率の改善効果が期待できる。これは、塩基性無機粒子表面の塩基にイオン液体中に存在する有機カチオンが優先的にトラップされるため、リチウムイオン輸率が上がる

と考えられる。

【0171】

これら塩基性無機粒子の平均粒子径は100nm～1μmが非水系電解質中での分散安定性が高いことから望ましい。平均粒子径は一次粒子またはその凝集体を同体積の球に換算した時の直径（球換算粒径）の平均値であり、この値は電子顕微鏡写真から評価することができる。

【0172】

具体的には、日本電子製透過型電子顕微鏡（JEM2010F）に備えられた画像処理プログラムを使用し、球換算粒径の平均値を算出することができる。即ち、粒子紛体の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、一定の視野範囲にある粒子を200個以上測定して各粒子の球換算粒径を求め、その平均値を求めることにより得られた値である。塩基性無機粒子の非水系電解質への添加量としては、1%以上、30%以下が望ましい。前記範囲内の量で塩基性無機粒子を添加することにより、電池の寿命を向上させる効果が得られるからである。これらの無機微粒子によりイオン液体はゲル化されており、電池を作製した場合、液漏れを防ぐことができる。

【0173】

これらの塩基性無機粒子の表面は疎水化処理されていてもよい。疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルシリルクロライドなどを用いることが好ましい。表面処理方法としては、直接粉体に噴霧して加熱定着させる乾式法、溶液中に粒子を分散させておき、表面処理剤を添加して表面処理する湿式法とあるが、より均一に粒子が分散する湿式法が望ましい。例えば、特開2007-264581号公報に記載されているように、湿式処理における分散手法により得た分散液に疎水化処理剤を加えて表面処理する方法がある。このように湿式で処理した粒子は高い分散性を持つため、好ましく用いることができる。

【0174】

〔溶媒〕

本発明に係る非水系電解質に適用可能な溶媒としては、本発明に係る非水系電解質を構成する各種化合物（ただし、フィラーは除く）を溶解できる溶媒であればいずれも使用することができる。

【0175】

具体的には、無水酢酸、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、アセチルアセトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、プロピオニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、メチルピロリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、エチルジメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリス（トリフフロロメチル）ホスフェート、トリス（ペンタフフロロエチル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルホスフェート、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、4-メチル-2-ペンタノン、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート、及びエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のポリエチレングリコール類などの非水系溶媒が使用可能である。

【0176】

上記溶媒の中でも非プロトン性極性溶媒が好ましく、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートが好ましい。溶媒はその1種を単独で使用しても良いし、また2種以上を混合して使用しても良い。

【0177】

〔電極〕

本発明の電気化学デバイスでは、少なくとも一对の電極を有し、この電極間に非水系電解質を有することを特徴とする。

10

【0178】

本発明に適用可能な電極を構成する材料としては、電気を通じるものであれば、特に制限されず用いることができる。例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマスなどの金属およびそれらの合金、カーボン等、Indium Tin Oxide (ITO: インジウム錫酸化物)、Indium Zinc Oxide (IZO: インジウム亜鉛酸化物)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素、アルミニウム、シリコン、アモルファスシリコン、BSO (Bismuth Silicon Oxide)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリセレノフェニレン等、およびそれらの修飾化合物を単独あるいは混合して好ましく用いることができる。

20

【0179】

本発明においては、電気化学デバイスが表示素子である場合には、少なくとも一方の電極 (鑑賞側電極) は、透明性を有することが好ましい。

【0180】

〔基板〕

本発明の電気化学デバイスに適用可能な基板としては、ガラス、金属、セラミック、樹脂等、公知の各種基板を挙げることができる。

【0181】

表示素子で用いる透明基板としては、ポリエステル (例えば、ポリエチレンテレフタレート等)、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、ポリアセタール樹脂、フッ素樹脂、セルロース誘導体、ポリオレフィンなどの高分子のフィルムや板状基板、ガラス基板などが用いられる。

30

【0182】

また、本発明でいう基板は、上記素材による基板上に、電極となる導電性層や、絶縁層などの各種機能層を有するものを包含する。

【0183】

〔表示素子の構成〕

本発明の電気化学デバイスが、表示素子であることが好ましい態様の1つである。以下、本発明に係る表示素子の構成について説明する。

40

【0184】

(エレクトロクロミック化合物)

本発明の電気化学デバイスに、電気化学反応により色調を変動させる化合物であるエレクトロクロミック化合物を用いることにより、エレクトロクロミック方式の表示素子とすることができる。

【0185】

本発明に適用可能なエレクトロクロミック化合物としては、電気化学的な酸化反応及び

50

還元反応の少なくとも一方により発色又は消色する作用を示す限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが出来る。EC化合物としては、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化インジウム、酸化クロム、酸化マンガン、プルシアンブルー、窒化インジウム、窒化錫、窒化塩化ジルコニウム等の無機化合物に加え、有機金属錯体、導電性高分子化合物及び有機色素が知られている。

【0186】

エレクトロクロミック特性を示す有機金属錯体としては、例えば、金属ービピリジル錯体、金属フェナントロリン錯体、金属ーフタロシアニン錯体、希土類ジフタロシアニン錯体、フェロセン系色素などが挙げられる。

10

【0187】

エレクトロクロミック特性を示す導電性高分子化合物としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリフェニレンジアミン、ポリベンジジン、ポリアミノフェノール、ポリビニルカルバゾール、ポリカルバゾール及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0188】

また、例えば、特開2007-112957号公報に記載されているような、ビスターピリジン誘導体と金属イオンから成る高分子材料もエレクトロクロミック特性を示す。

【0189】

エレクトロクロミック特性を示す有機色素としては、ビオロゲン等ピリジニウム系化合物、フェノチアジン等アジン系色素、スチリル系色素、アントラキノ系色素、ピラゾリン系色素、フルオラン系色素、ドナー／アクセプター型化合物類（例えば、テトラシアノキノジメタン、テトラチアフルバレン）等が挙げられる。その他、酸化還元指示薬、pH指示薬として知られている化合物を用いる事もできる。

20

【0190】

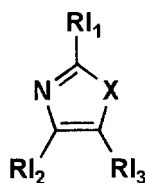
中でも、下記一般式(L)で示されるロイコ色素であるエレクトロクロミック化合物は、発色性とメモリー性の点で、より好ましい。

【0191】

【化41】

30

一般式(L)



【0192】

40

上記一般式(L)において、R1は置換もしくは無置換のアリール基を表し、R2、R3は各々水素原子または置換基を表す。Xは>N-R4、酸素原子または硫黄原子を表し、R4は水素原子、または置換基を表す。

【0193】

R1が置換基を有するアリール基を表す場合、置換基としては特に制限は無く、例えば以下のような置換基が挙げられる。

【0194】

アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基（例えば、

50

プロパルギル基等)、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ペペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基(例えば、ホスホノエチル基、ホスホノプロピル基、ホスホノオキシエチル基)等を挙げることができる。また、これらの基はさらにこれらの基で置換されていてもよい。

10

20

30

【0195】

R1₁としては、置換もしくは無置換のフェニル基が好ましく、更に好ましくは置換もしくは無置換の2-ヒドロキシフェニル基または4-ヒドロキシフェニル基である。

【0196】

R1₂、R1₃で表される置換基としては特に制限は無く、前記R1₁のアリール基上への置換基として例示した置換基等が挙げられる。好ましくはR1₂、R1₃は置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環基である。R1₂、R1₃は互いに連結して、環構造を形成しても良いR1₂、R1₃の組み合わせとしては、双方共に置換基を有しても良いフェニル基、複素環基である場合、若しくは何れか一方が置換基を有しても良いフェニル基、複素環基であり、他方が置換基を有しても良いアルキル基の組み合わせである。

40

【0197】

Xとして好ましくは>N-R1₄である。R1₄として好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族基、複素環基、アシル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~10のアリール基、アシル基である。

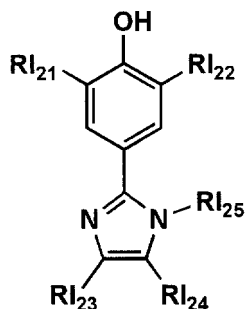
【0198】

前記一般式(L)で表されるエレクトロクロミック化合物であるアゾール系色素の中でも、特に、下記一般式(L2)で表されるイミダゾール系色素が好ましい。

【0199】

【化 4 2】

一般式(L2)



10

【0200】

上記一般式(L2)において、 R_{121} 、 R_{122} は各々脂肪族基、脂肪族オキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、スルホンアミド基またはスルファモイル基を表し、 R_{123} は芳香族基または芳香族複素環基を表し、 R_{124} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または芳香族複素環基を表し、 R_{125} は水素原子、脂肪族基、芳香族基またはアシル基を表す。

20

【0201】

これら R_{121} から R_{125} で表される基は、更に任意の置換基で置換されていても良い。ただし、 R_{121} から R_{125} で表される基の少なくとも1つは、その部分構造として $-COOH$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ または $-Si(OR)_3$ (R は、アルキル基を表す)を有する。

【0202】

一般式(L2)において、 R_{121} 、 R_{122} で表される基としては、アルキル基(特に分岐アルキル基)、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基が好ましい。 R_{123} としては置換若しくは無置換のフェニル基、5員もしくは6員環複素環基(例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基等)が好ましい。 R_{124} としては置換若しくは無置換のフェニル基、5員もしくは6員環複素環基、アルキル基が好ましい。 R_{125} としては、特に、水素原子またはアリール基が好ましい。

30

【0203】

本発明の表示素子においては、上記一般式(L)または(L2)で表される化合物が、電極表面と化学吸着または物理吸着する吸着性基を有していることが好ましい。本発明でいう化学吸着とは、電極表面との化学結合による比較的強い吸着状態であり、本発明でいう物理吸着とは、電極表面と吸着物質との間に働くファンデルワールス力による比較的弱い吸着状態である。

【0204】

本発明において、吸着性基としては化学吸着性の基である方が好ましく、化学吸着する吸着性基としては、 $-COOH$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ または $-Si(OR)_3$ (R は、アルキル基を表す)が好ましい。

40

【0205】

また、一般式(L2)で表される化合物を電極上に固定する際、これら $R_{121} \sim R_{125}$ で示される基の少なくともひとつに、部分構造として、 $-P=O(OH)_2$ または $-Si(OR)_3$ (R は、アルキル基を表す)を有することが好ましく、特に、 R_{123} 若しくは R_{124} で示される基の部分構造として $-Si(OR)_3$ (R は、アルキル基を表す)を有することが好ましい。

【0206】

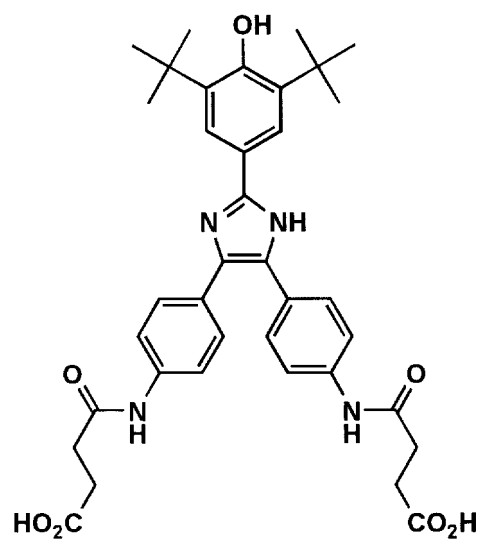
50

以下、一般式（L 2）で表される E C 色素の具体的化合物例、及び一般式（L 2）には該当しないが、一般式（L）に含まれるエレクトロクロミック色素の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

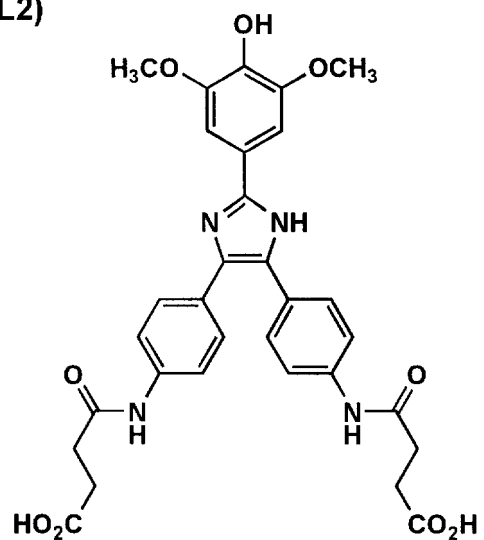
【 0 2 0 7 】

【化 4 3】

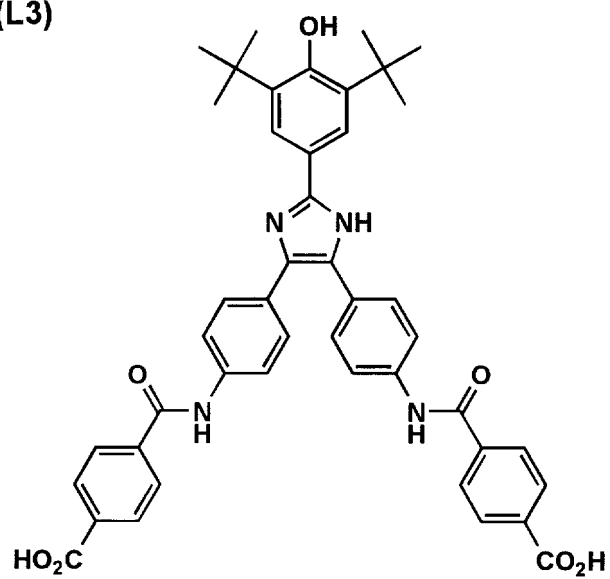
(L1)



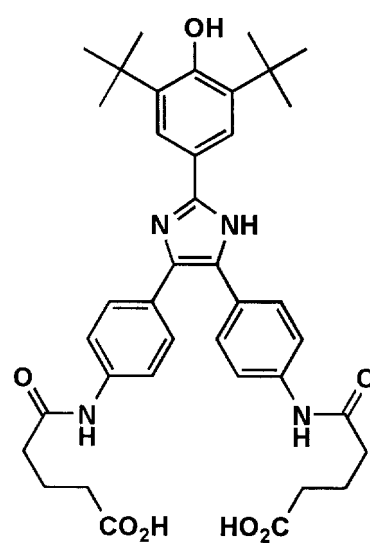
(L2)



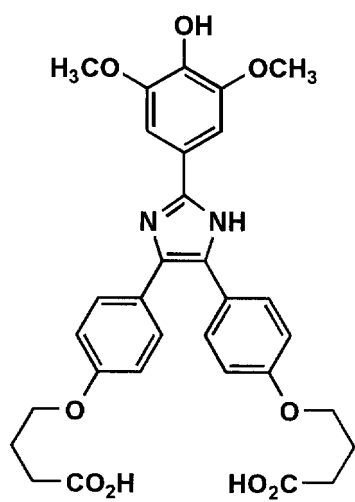
(L3)



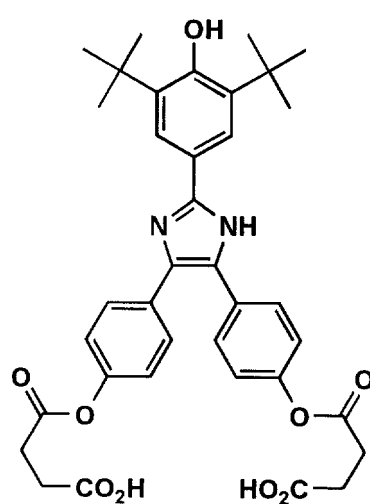
(L4)



(L5)



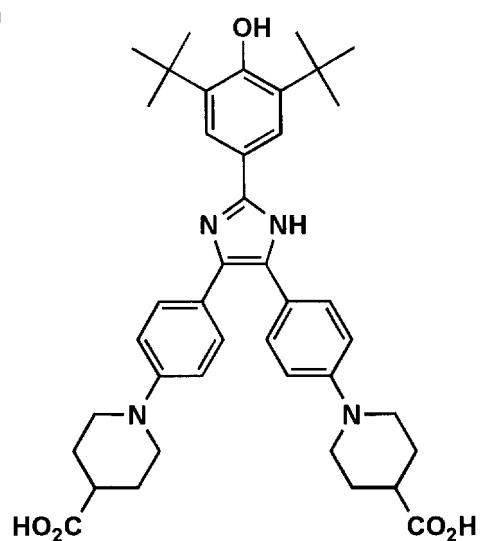
(L6)



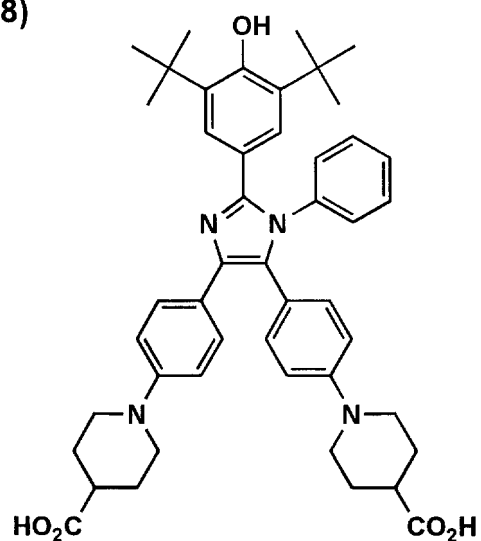
【 0 2 0 8 】

【化 4 4】

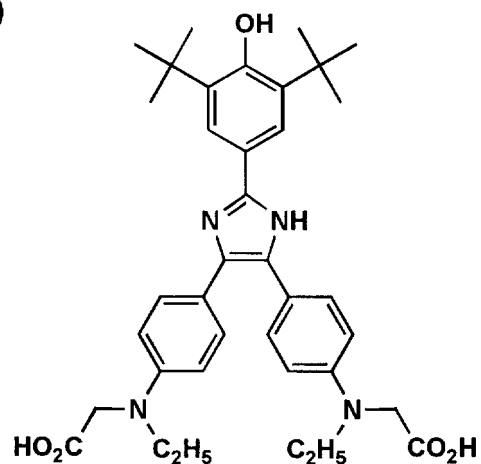
(L7)



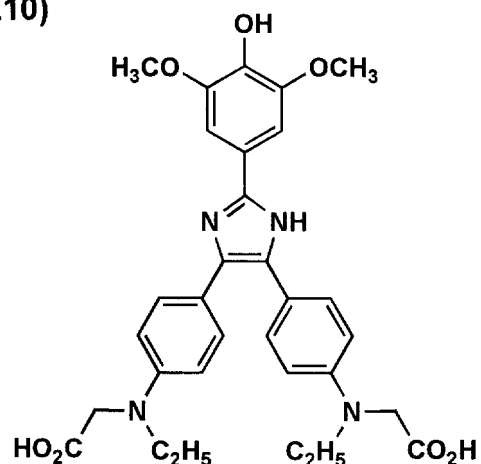
(L8)



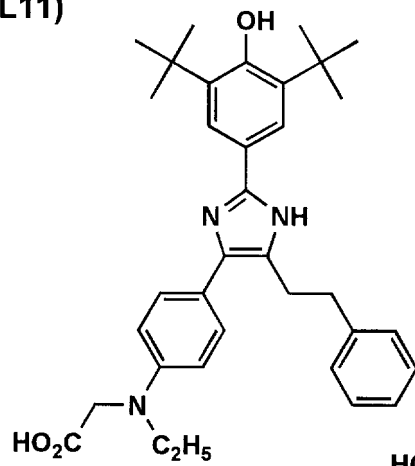
(L9)



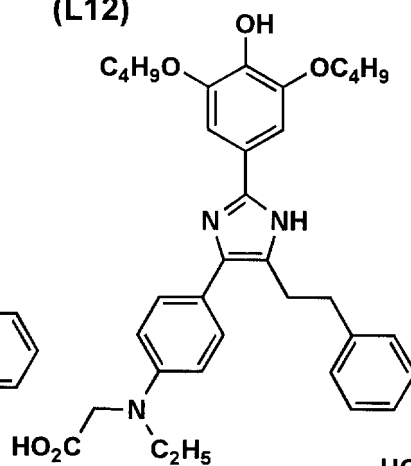
(L10)



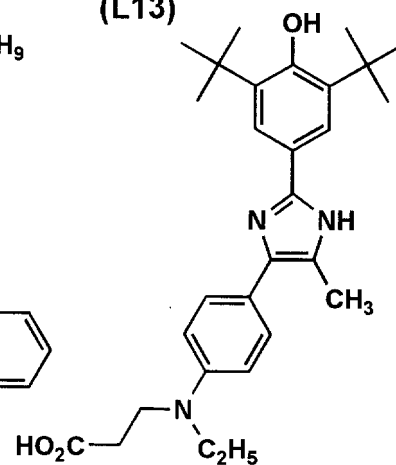
(L11)



(L12)



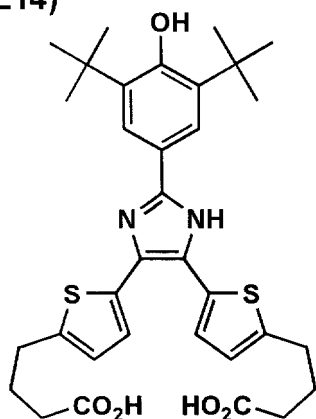
(L13)



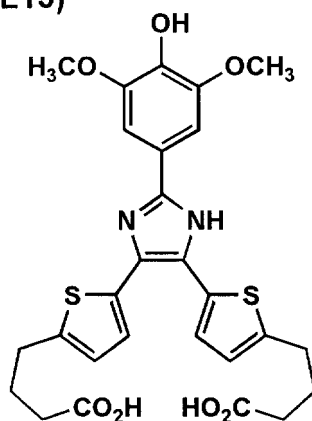
【 0 2 0 9】

【化 4 5】

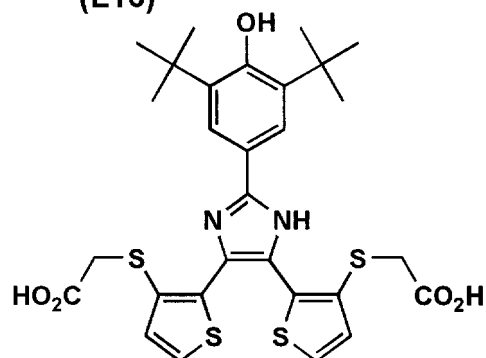
(L14)



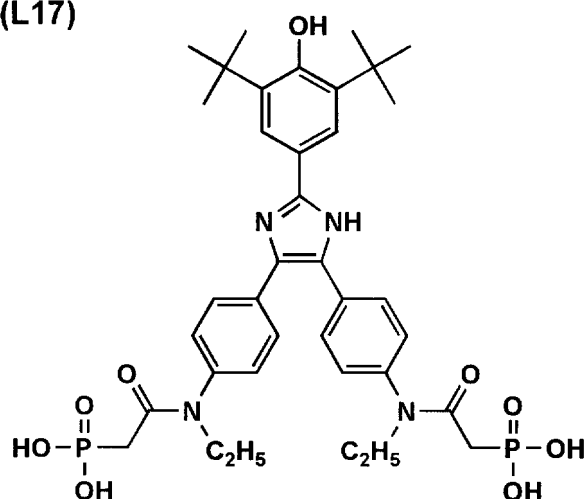
(L15)



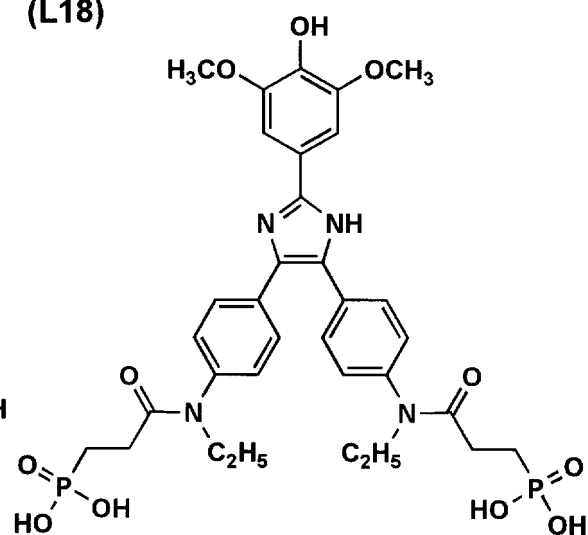
(L16)



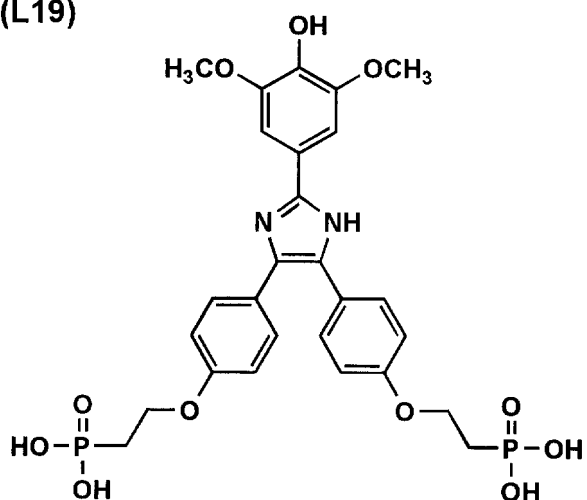
(L17)



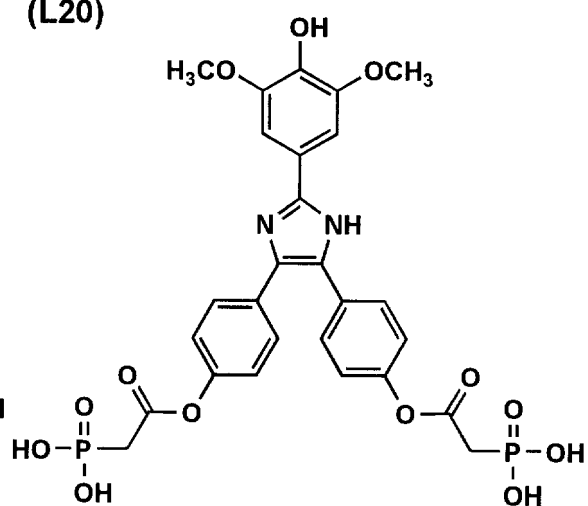
(L18)



(L19)



(L20)



10

20

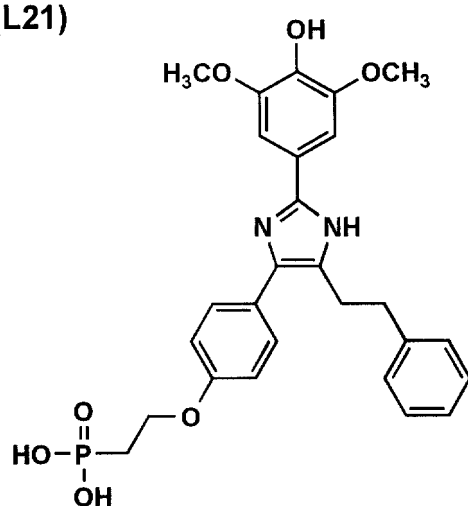
30

40

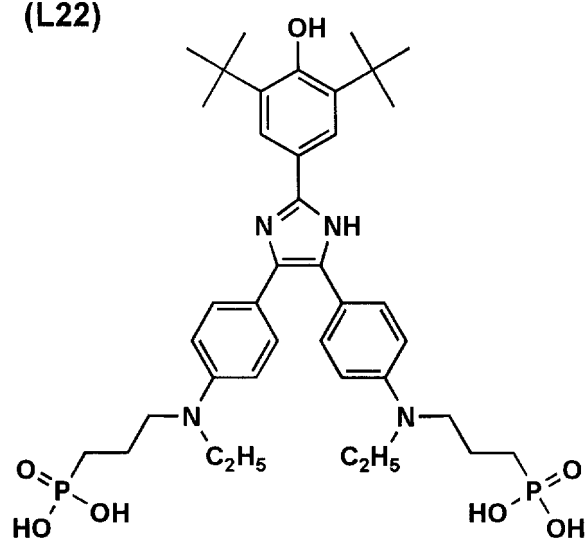
【 0 2 1 0 】

【化 4 6】

(L21)

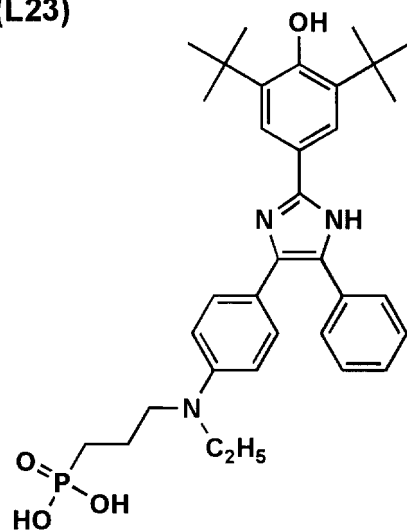


(L22)

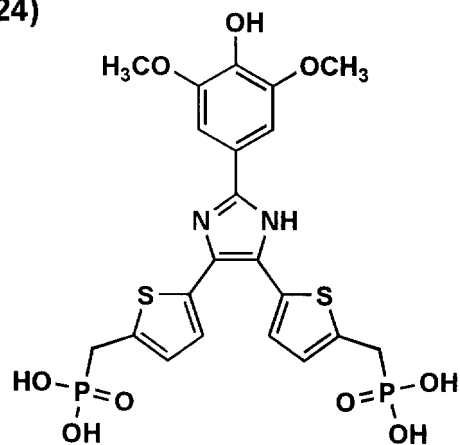


10

(L23)

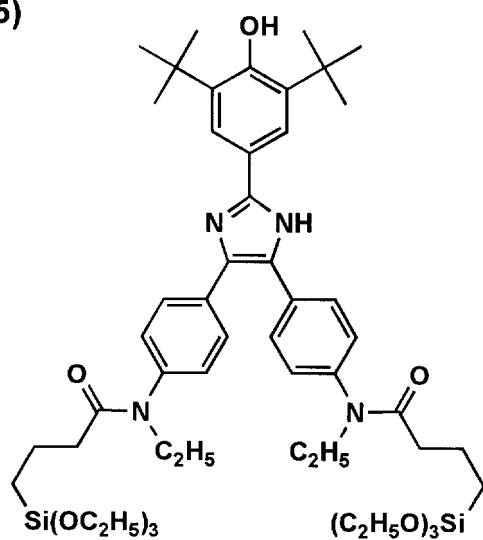


(L24)

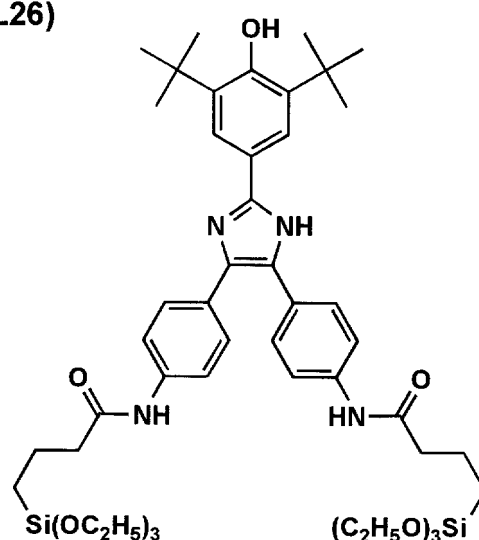


20

(L25)



(L26)



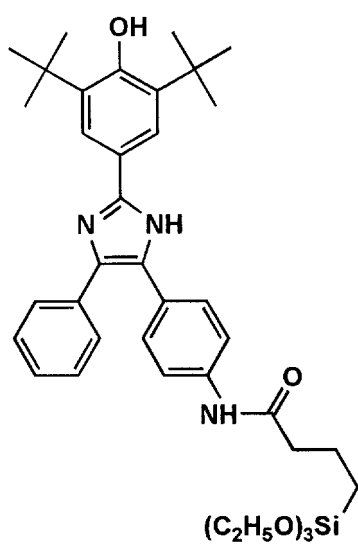
40

【 0 2 1 1 】

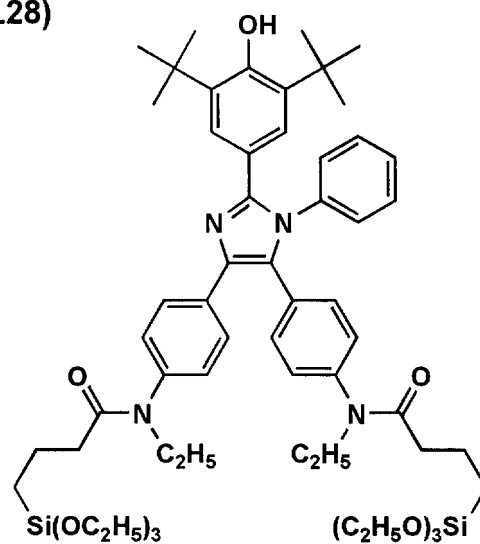
50

【化 4 7】

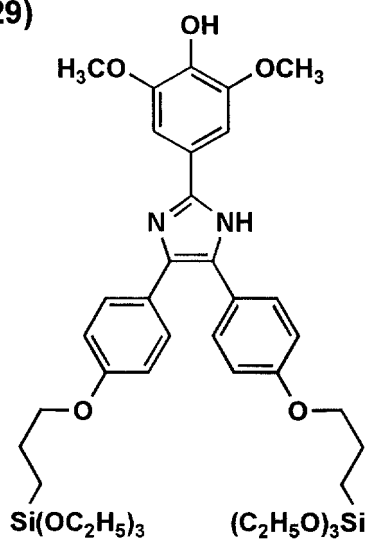
(L27)



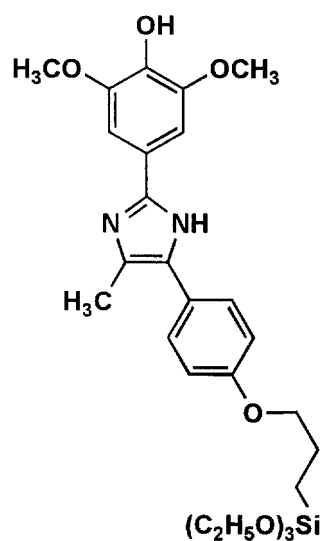
(L28)



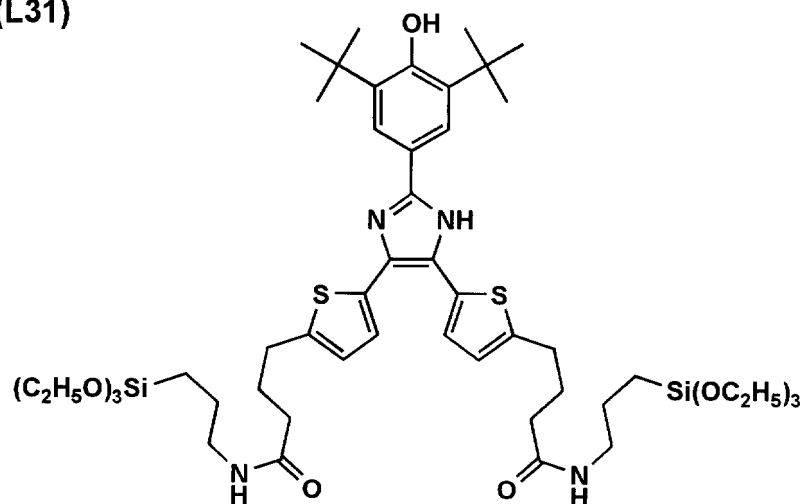
(L29)



(L30)



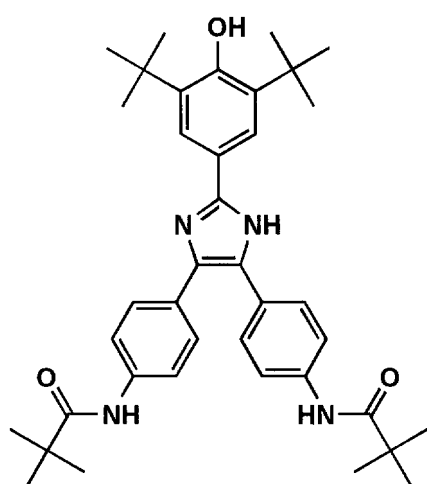
(L31)



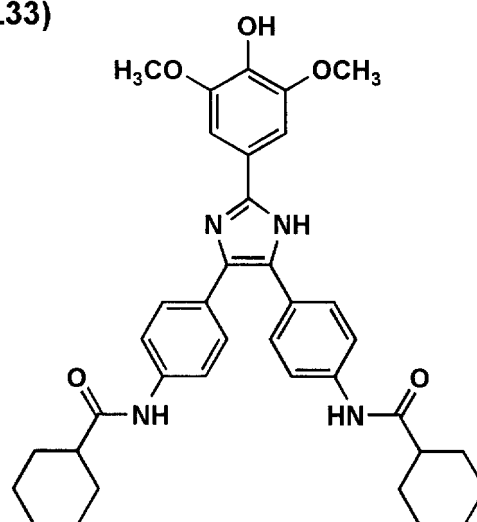
【 0 2 1 2】

【化 4 8】

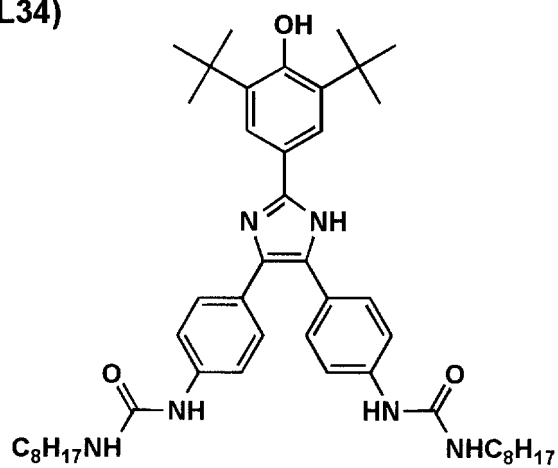
(L32)



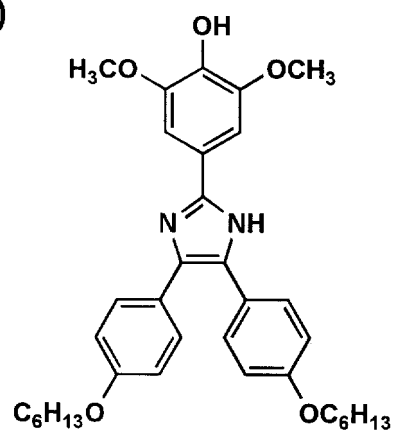
(L33)



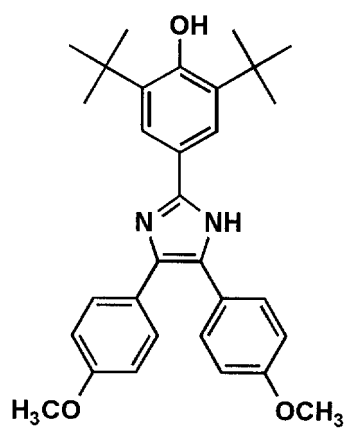
(L34)



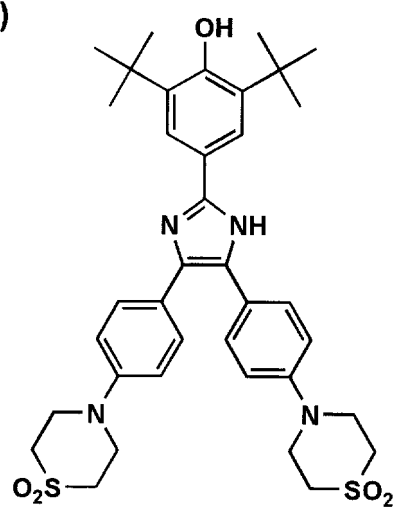
(L35)



(L36)



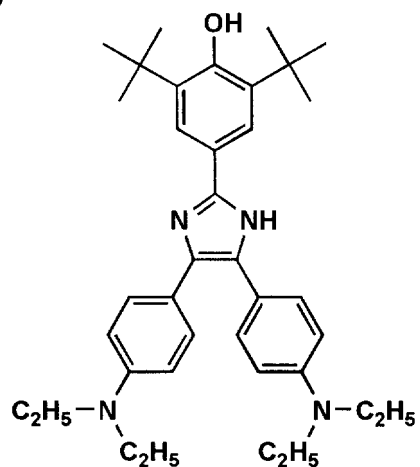
(L37)



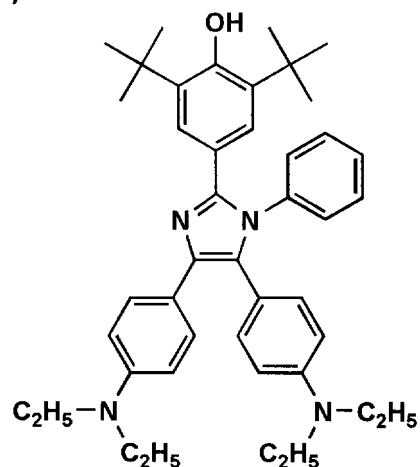
【 0 2 1 3】

【化 4 9】

(L38)

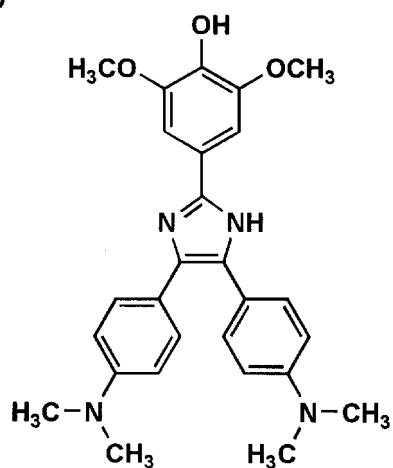


(L39)

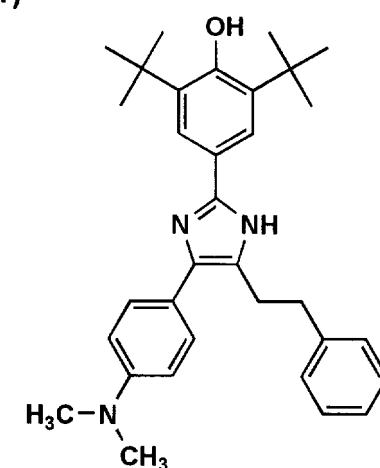


10

(L40)

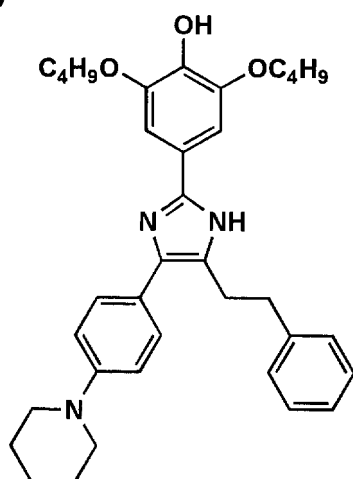


(L41)

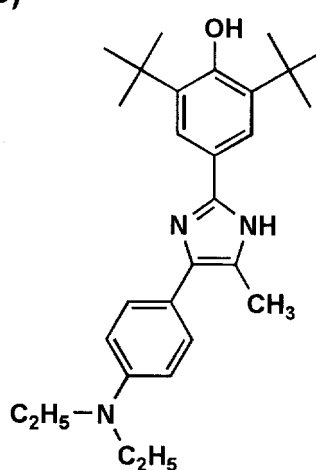


20

(L42)



(L43)



30

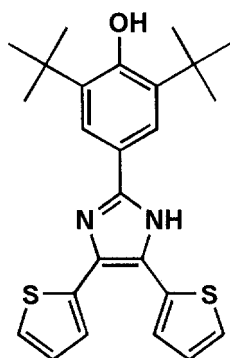
40

【 0 2 1 4 】

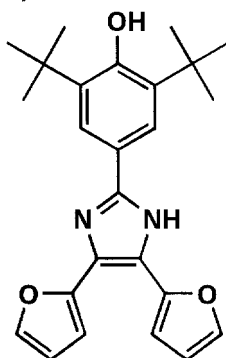
50

【化 5 0】

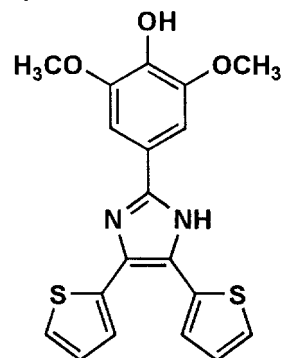
(L44)



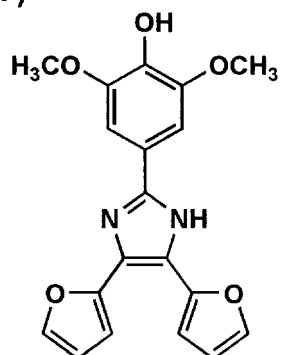
(L45)



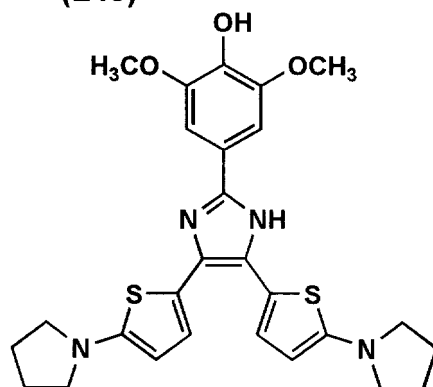
(L46)



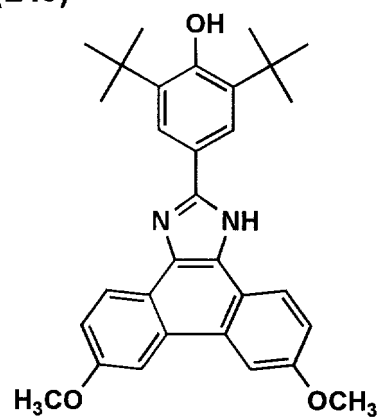
(L47)



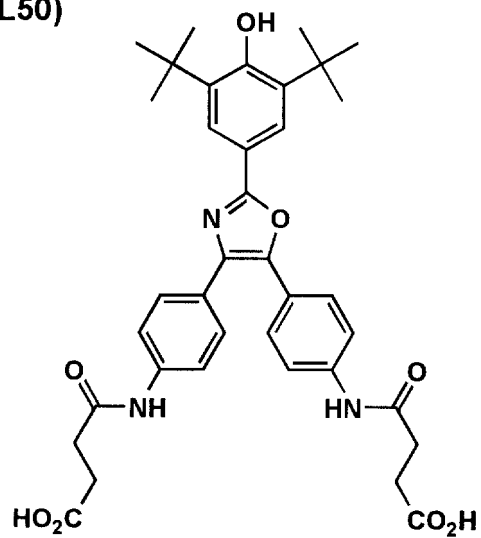
(L48)



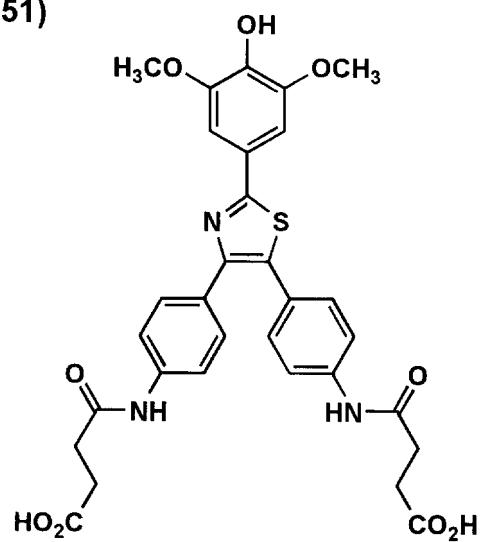
(L49)



(L50)



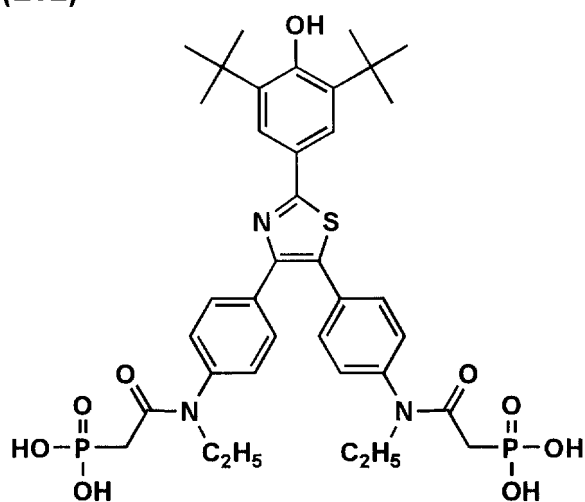
(L51)



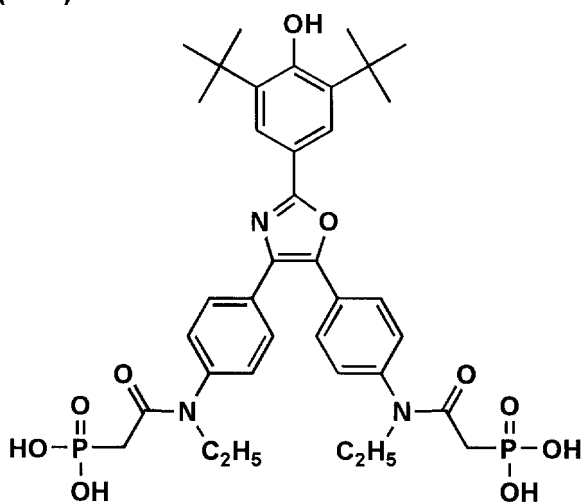
【 0 2 1 5】

【化 5 1】

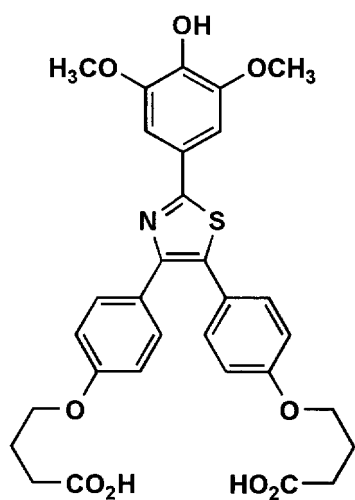
(L52)



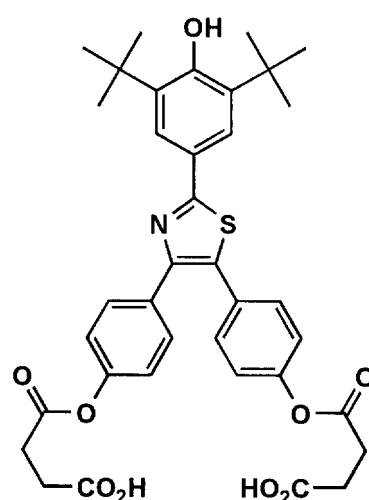
(L53)



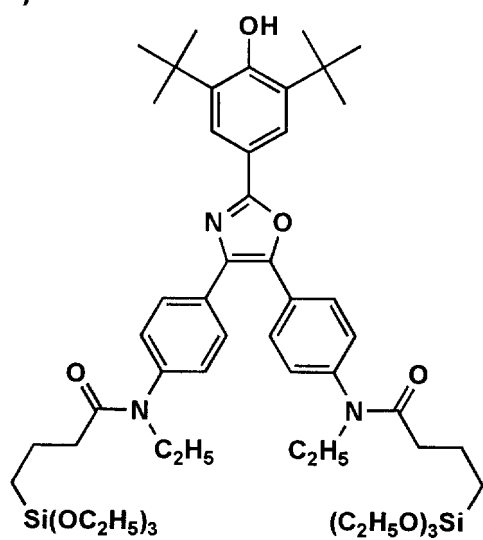
(L54)



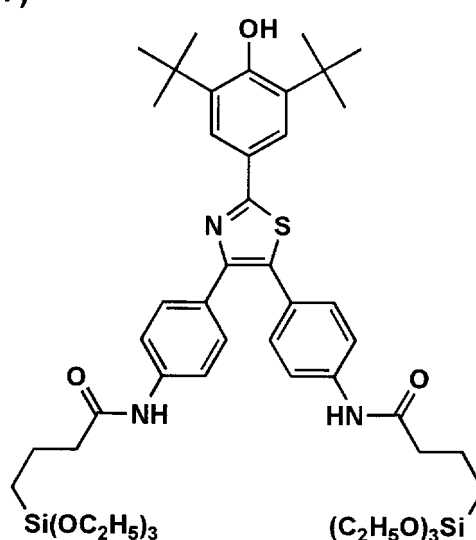
(L55)



(L56)



(L57)



【 0 2 1 6 】

10

20

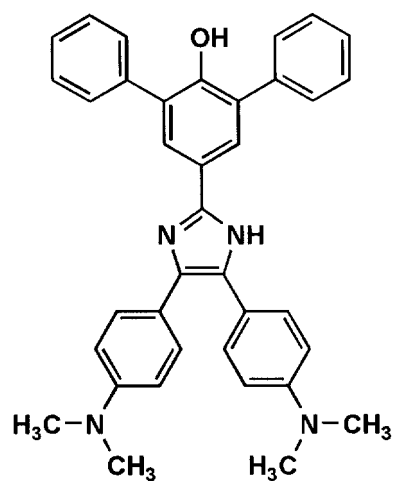
30

40

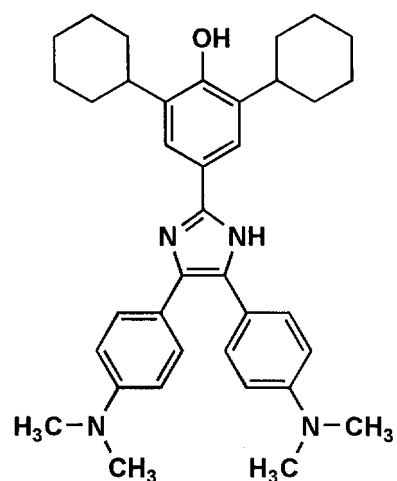
50

【化 5 2】

(L58)

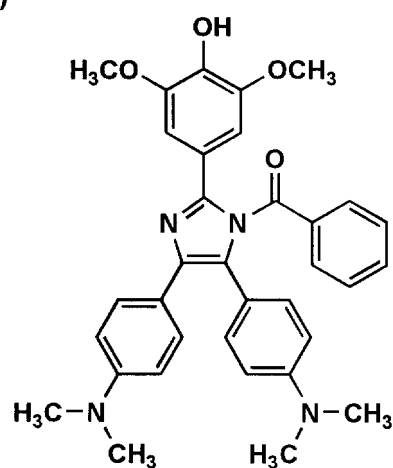


(L59)

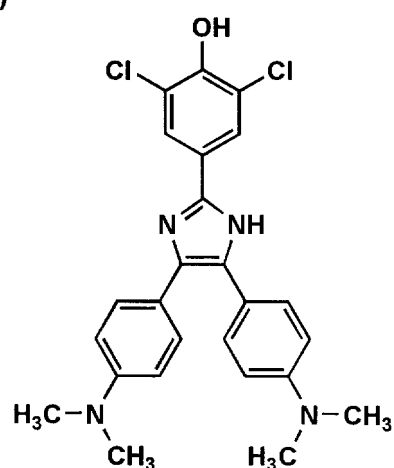


10

(L60)

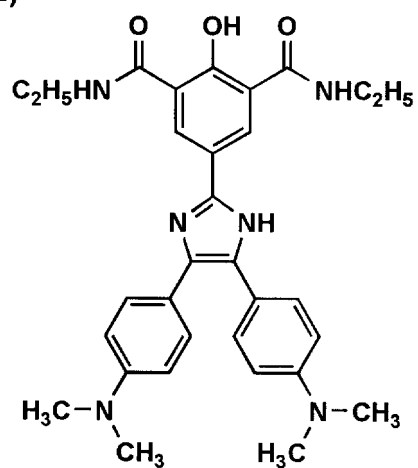


(L61)

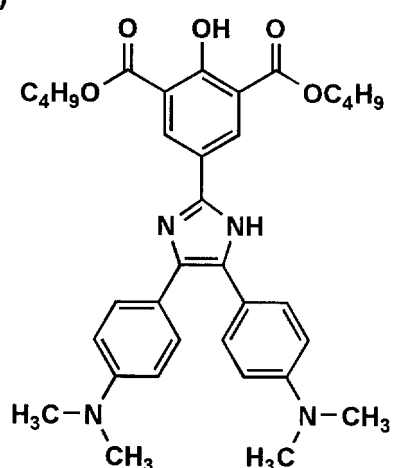


20

(L62)



(L63)



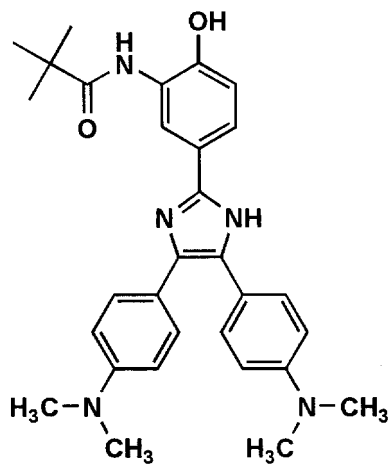
30

40

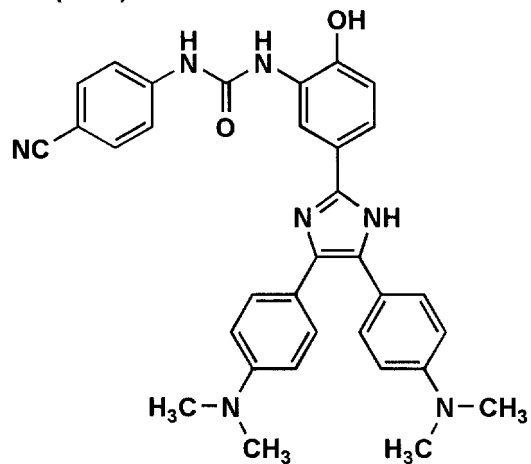
【 0 2 1 7】

【化 5 3】

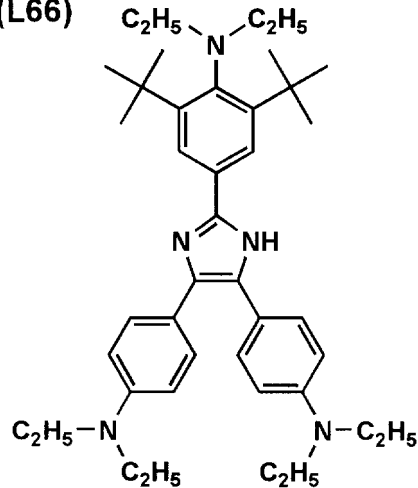
(L64)



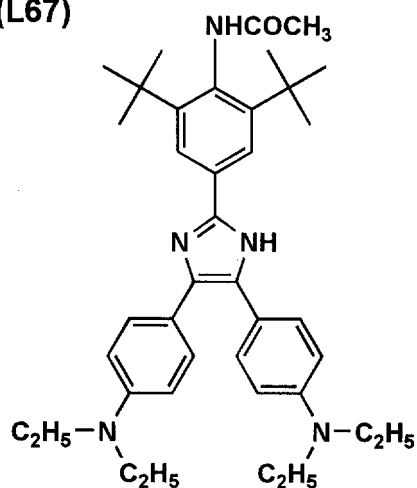
(L65)



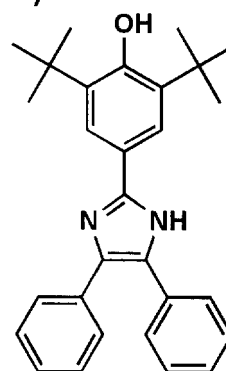
(L66)



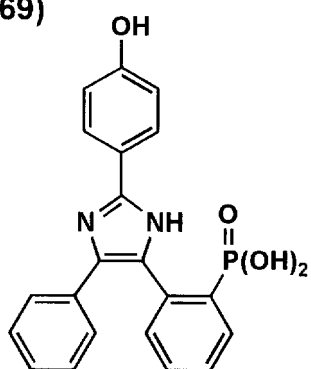
(L67)



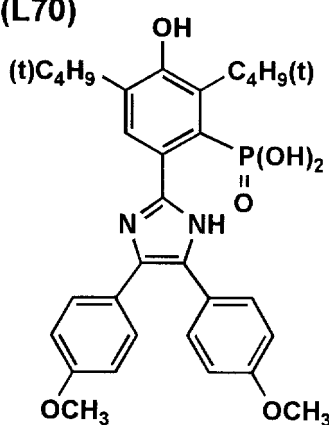
(L68)



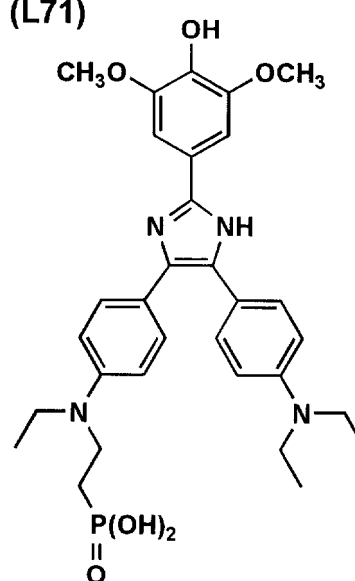
(L69)



(L70)



(L71)



【 0 2 1 8 】

(電氣的に溶解、析出を行う金属種)

10

20

30

40

50

本発明に係る表示素子においては、非水系電解質に、電気化学的に溶解析出する金属種を含むことができる。このような金属種としては、銀、ビスマス、銅、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛等であり、更には黒色表示が良好に行える点で好ましいのは銀、ビスマスであり、特に、その黒色表示性から銀が好ましい。これら金属種は、金属塩化合物の形態、好ましくは銀塩化合物で添加されることが好ましい。

【0219】

本発明に好ましく適用できる銀塩化合物としては、銀または、銀を化学構造中に含む化合物、例えば、酸化銀、硫化銀、金属銀、銀コロイド粒子、ハロゲン化銀、銀錯体化合物、銀イオン等の化合物の総称であり、固体状態や液体への可溶化状態や気体状態等の相の状態種、中性、アニオン性、カチオン性等の荷電状態種は、特に問わない。

10

【0220】

本発明の表示素子においては、ヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、酸化銀、硫化銀、クエン酸銀、酢酸銀、ベヘン酸銀、p-トルエンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、メルカプト類との銀塩、イミノジ酢酸類との銀錯体、等の公知の銀塩化合物を用いることができる。これらの中でハロゲンやカルボン酸や銀との配位性を有する窒素原子を有しない化合物を銀塩として用いるのが好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸銀が好ましい。

【0221】

本発明に係る非水系電解質に含まれる金属イオン濃度は、 $0.2 \text{ mol/kg} \leq [\text{Metal}] \leq 2.0 \text{ mol/kg}$ が好ましい。金属イオン濃度が 0.2 mol/kg 以上であれば、十分な濃度の銀溶液となり所望の駆動速度を得ることができ、 2 mol/kg 以下であれば析出を防止し、低温保存時での電解質液の安定性が向上する。

20

【0222】

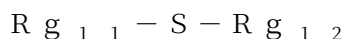
(銀塩溶媒)

本発明においては、銀塩溶媒として、下記一般式 (G-1) または一般式 (G-2) で表される化合物を含有することが好ましい。

【0223】

〈一般式 (G-1) または一般式 (G-2) で表される化合物〉

一般式 (G-1)



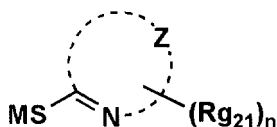
30

上記一般式 (G-1) において、 Rg_{11} 、 Rg_{12} は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。また、これらの炭化水素基は、1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含んでも良く、 Rg_{11} と Rg_{12} が互いに連結し、環状構造を取っても良い。

【0224】

【化54】

一般式(G-2)



40

【0225】

上記一般式 (G-2) において、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を構成するのに必要な原子群を表す。nは0～5の整数を表し、Rg

50

g_{21} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、ヒドロキシ基または複素環基を表し、 n が 2 以上の場合、それぞれの $R_{g_{21}}$ は同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して縮合環を形成してもよい。

10

【0226】

本発明に好ましく適用することができる上記一般式 (G-1) で表されるチオエーテル化合物及び一般式 (G-2) で表されるメルカプト化合物は、金属種 (特に銀) の溶解析出を促進するための銀塩溶剤として機能する化合物である。

【0227】

銀塩溶剤とは、非水系電解質中で銀を可溶化できる化合物であり、例えば、銀と配位結合を生じさせ、銀と弱い供給結合を生じさせるような、銀と相互作用を示す化学構造種を含む化合物等と共存させて、銀または銀を含む化合物を可溶化物に変換する手段を用いるものが一般的である。化学構造種として、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシ基、イミノ基等が知られているが、本発明においては、一般式 (G-1) で表されるチオエーテル基を含有する化合物及び一般式 (G-2) で表されるメルカプトアゾール類は、銀溶剤として有用に作用し、かつ共存化合物への影響が少なく溶媒への溶解度が高い特徴がある。

20

【0228】

上記一般式 (G-1) において、 $R_{g_{11}}$ 、 $R_{g_{12}}$ は各々置換または無置換の炭化水素基を表すが、これらの炭化水素基では、1 個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子を含んでも良く、 $R_{g_{11}}$ と $R_{g_{12}}$ が互いに連結し、環状構造を取っても良い。

【0229】

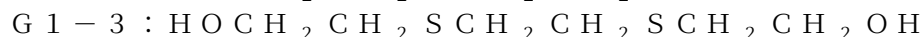
炭化水素基に置換可能な基としては、例えば、アミノ基、グアニジノ基、4 級アンモニウム基、ヒドロキシ基、ハロゲン化合物、カルボン酸基、カルボキシレート基、アミド基、スルフィン酸基、スルホン酸基、スルフェート基、ホスホン酸基、ホスフェート基、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

30

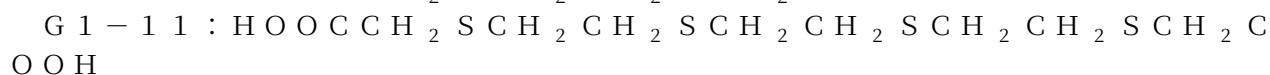
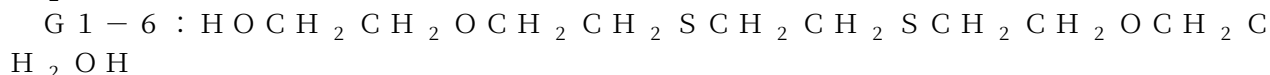
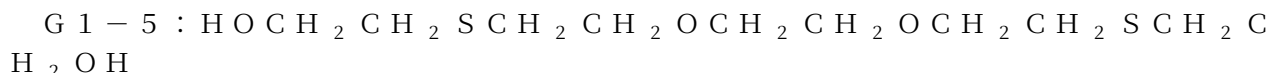
【0230】

以下、本発明において適用可能な一般式 (G-1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

【0231】



40



50

G 1-12 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G 1-13 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G 1-14 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-15 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-16 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-17 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-18 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 10

G 1-19 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-20 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-21 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-22 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-23 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 20

G 1-24 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$

G 1-25 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$

G 1-26 : $\text{H}_2\text{NHN}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}_2$

G 1-27 : $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{C})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$

G 1-28 : $\text{H}_2\text{NO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$

G 1-29 : $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 30

G 1-30 : $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHO}_2\text{SCH}_3$

G 1-31 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$

G 1-32 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$

G 1-33 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$

G 1-34 : $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$

【0232】

10

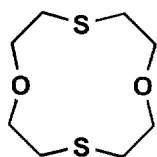
20

30

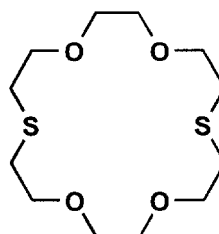
40

【化 5 5】

G1-35

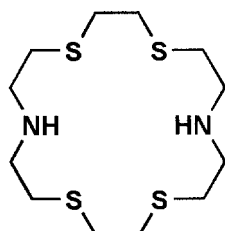


G1-36

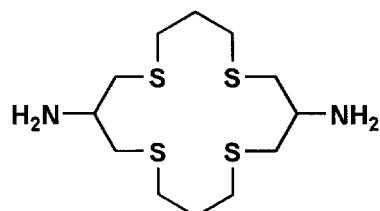


10

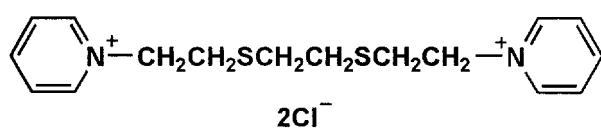
G1-37



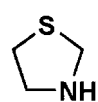
G1-38



G1-39

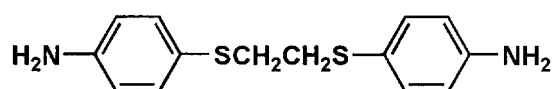


G1-40

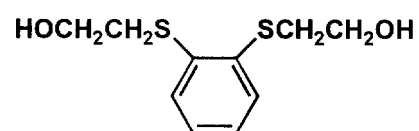


20

G1-41



G1-42

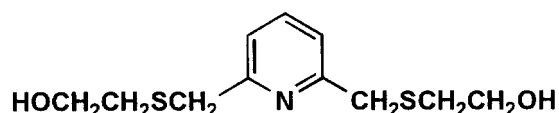


30

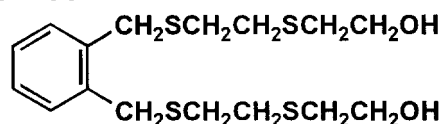
【 0 2 3 3】

【化 5 6】

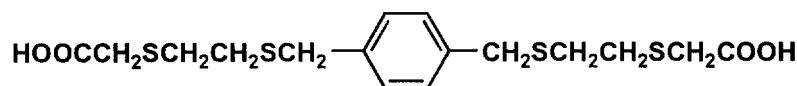
G1-43



G1-44

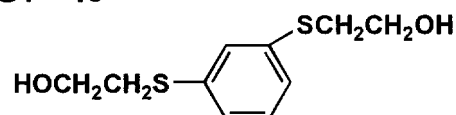


G1-45

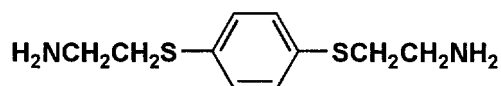


10

G1-46



G1-47



20

【0 2 3 4】

上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果をいかに発揮できる観点から、特に、例示化合物 G 1 - 2、G 1 - 3 が好ましい。

【0 2 3 5】

次いで、一般式 (G - 2) で表される化合物について説明する。

【0 2 3 6】

前記一般式 (G - 2) において、M で表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag 等が挙げられ、4 級アンモニウムとしては、例えば、NH₄、N(CH₃)₄、N(C₄H₉)₄、N(CH₃)₃C₁₂H₂₅、N(CH₃)₃C₁₆H₃₃、N(CH₃)₃CH₂C₆H₅ 等が挙げられる。

30

【0 2 3 7】

Z を構成成分とする含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゼセレナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0 2 3 8】

R_{g21} で表される具体的な基としては、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル等、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等、アルキルカルボンアミド基としては、例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチロイルアミノ等、アリールカルボンアミド基としては、例えば、ベンゾイルアミノ等、アルキルスルホンアミド基としては、例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等、アリールスルホンアミド基としては、例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ等、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等、アルキルカルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ピペリジルカルバモイル、モルホルルカルバモイ

40

50

ル等、アリールカルバモイル基としては、例えば、フェニルカルバモイル、メチルフェニルカルバモイル、エチルフェニルカルバモイル、ベンジルフェニルカルバモイル等、アルキルスルファモイル基としては、例えば、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル、ピペリジルスルファモイル、モルホリルスルファモイル等、アリールスルファモイル基としては、例えば、フェニルスルファモイル、メチルフェニルスルファモイル、エチルフェニルスルファモイル、ベンジルフェニルスルファモイル等、アルキルスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等、アリールスルホニル基としては、例えば、フェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル等、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等、アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル等、アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル等、アリールカルボニル基としては、例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等、アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ等、複素環基としては、例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有するものを含む。

10

20

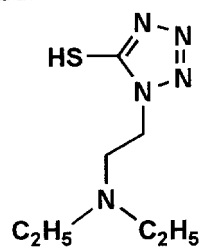
【0239】

次に、一般式（G-2）で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

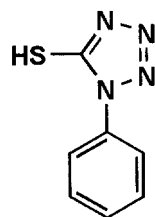
【0240】

【化 5 7】

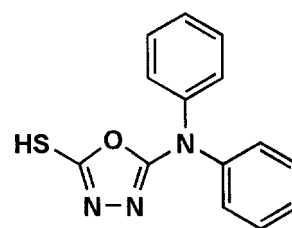
G2-1



G2-2

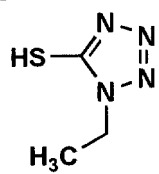


G2-3

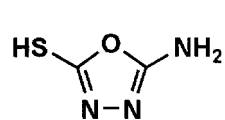


10

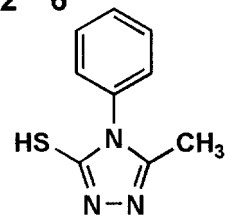
G2-4



G2-5

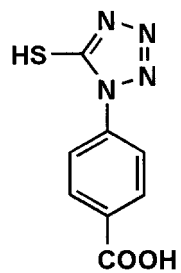


G2-6

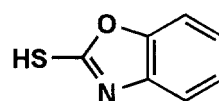


20

G2-7



G2-8

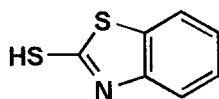


【 0 2 4 1】

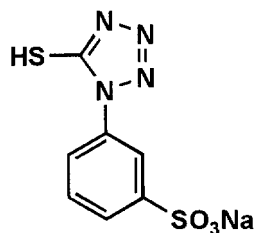
30

【化 5 8】

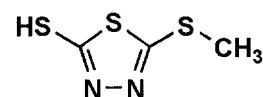
G2-9



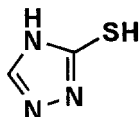
G2-10



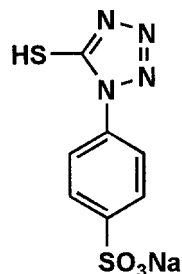
G2-11



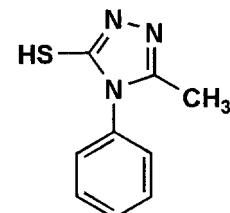
G2-12



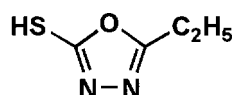
G2-13



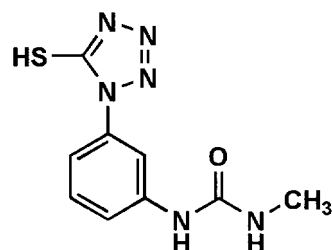
G2-14



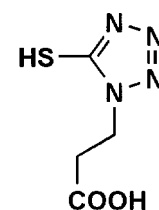
G2-15



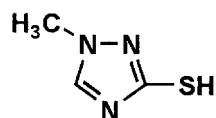
G2-16



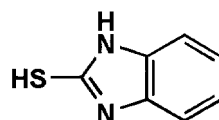
G2-17



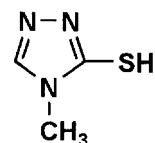
G2-18



G2-19



G2-20



【0 2 4 2】

上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果を好適に発揮できる観点から、特に、例示化合物 G 2 - 1 2、G 2 - 1 3、G 2 - 1 8、G 2 - 2 0 が好ましい。

【0 2 4 3】

(表示素子の構成)

本発明に係る表示素子の好ましい態様においては、上記エレクトロクロミック化合物のうち、異なる発色を示すものを組み合わせて用いることである。特に黒以外の発色を示すエレクトロクロミック化合物と、良好な黒表示を示す銀やビスマスなどの金属塩を併用することにより、単純な構成で黒表示、白表示及び黒以外の着色表示の 3 色以上の多色表示を行うことが可能となる。この場合、金属塩は還元されて黒表示を示すため、併用するエレクトロクロミック化合物は酸化により発色する化合物が好ましく、特に発色の多様性、低駆動電圧、メモリー性等の点でアゾール系色素、特に一般式 (L) で表される化合物が好ましい。

【0 2 4 4】

(二次電池の構成)

10

20

30

40

50

次いで、本発明の電気化学デバイスを適用した二次電池、具体的にはリチウムイオン二次電池について説明する。

【0245】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、主に、正極活物質と電極合剤を集電体上に固定化した正極、負極活物質と電極合剤を集電体上に固定化した負極、及び電解質組成物からなる。

【0246】

(正極活物質)

正極活物質としては、無機系活物質、有機系活物質、及びこれらの複合体が挙げられるが、無機系活物質あるいは無機系活物質と有機系活物質の複合体が特にエネルギー密度が

10

【0247】

無機系活物質としては、例えば、 $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 V_2O_5 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2})_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_{0.76}\text{Mn}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 Fe_2O_3 等の金属酸化物、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn)、 $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{MSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn)、 LiMBO_3 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn)などのリン酸、ケイ酸、ホウ酸系が挙げられる。なお、これらの化学式中、 x は0～1の範囲であることが好ましい。

20

【0248】

更に、無機系活物質として、 FeF_3 、 Li_3FeF_6 、 Li_2TiF_6 などのフッ素系、 Li_2FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物等が挙げられる。有機系活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリパラフェニレン等の導電性高分子、有機ジスルフィド化合物、有機イオウ化合物DMcT(2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール)、ベンゾキノン化合物PDBM(ポリ2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゾキノン-3, 6-メチレン)、カーボンジスルフィド、活性硫黄等の硫黄系正極材料、有機ラジカル化合物等が用いられる。

30

【0249】

また、正極活物質の表面には、無機酸化物が被覆されていることが電池の寿命を延ばす点で好ましい。無機酸化物を被覆するに当たっては、正極活物質の表面にコーティングする方法が好ましく、コーティングする方法としては、例えばハイブリタイザーなどの表面改質装置を用いてコーティングする方法などが挙げられる。

【0250】

かかる無機酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン等のIIA～VA族、遷移金属、IIIB、IVBの酸化物、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、 LiTiO_3 等が挙げられ、特に酸化ケイ素が好ましい。

40

【0251】

(負極活物質)

負極については特に制限はなく、集電体に負極活物質を密着させたものを利用することができる。例えば、黒鉛系やスズ合金系などの粉末を、スチレンブタジエンゴムやポリフッ化ビニリデンなどの結着材とともにペースト状として、集電体上に塗布して、乾燥後、プレス成形して作製したものを利用することができる。

【0252】

他にも物理蒸着(スパッタリング法や真空蒸着法など)によって3～5 μm のシリコン

50

系薄膜を、集電体上に直接形成したシリコン系薄膜負極などを利用することができる。リチウム金属負極の場合は、銅箔上に10～30 μmのリチウム箔を付着させたものが好ましく、また高容量化の観点から、シリコン系薄膜負極やリチウム金属負極からなるものであることが好ましい。

【0253】

(電極合剤)

電極合剤としては、導電剤、結着剤やフィラーなどの他に、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒等が添加されたものが挙げられる。

【0254】

前記導電剤は、構成された二次電池において、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、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、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148554号公報に記載）等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報に記載）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。

【0255】

その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用が特に好ましい。前記導電剤の添加量としては1～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は2～15質量%が特に好ましい。

【0256】

電極合剤を保持するための結着剤を用いることが好ましい。このような結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。

【0257】

前記結着剤は、一種単独または二種以上を混合して用いることができる。結着剤の添加量は1～30質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。結着剤の添加量を上記範囲に調整することにより、電極合剤の保持力・凝集力を十分に確保することができる。

【0258】

前記説明したフィラーは、本発明に係る二次電池において、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30質量%が好ましい。

【0259】

(集電体)

リチウムイオン二次電池においては、正・負極の集電体として電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

【0260】

負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、銅あるいは銅合金がより好ましい。

【0261】

また、前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。前記集電体の厚みは特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、集電体表面は表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

【0262】

〔電極の作製〕

次いで、本発明に係るリチウムイオン二次電池の電極作製について説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池の形状は、シート、角、シリンダーなどいずれの形としても適用できる。正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

【0263】

前記合剤の塗布方法として、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法等が挙げられる。その中でも、ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。また、塗布は $0.1 \sim 100 \text{ m/分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は片面ずつ逐時または両面同時に行ってもよい。

【0264】

更に、前記塗布は連続、間欠、またはストライプにより行うことができる。その塗布層の厚み、長さ及び巾は電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0265】

電極シート塗布物の乾燥及び脱水方法としては、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

【0266】

また、含水量は電池全体で 2000 ppm 以下であることが好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質では、それぞれ 500 ppm 以下にすることが好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は特に限定されないが、 $19.6 \sim 294 \text{ MPa}$ であることが好ましい。前記カレンダープレス法のプレス速度は $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ であることが好ましく、プレス温度は室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ であることが好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、 $0.9 \sim 1.1$ であることが好ましく、 $0.95 \sim 1.0$ であることが特に好ましい。正極活物質と負極活物質との含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

【0267】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の形態は特に限定されないが、コイン、シート、円筒等、種々の電池セルに封入することができる。

【0268】

〔二次電池の用途〕

本発明に係る二次電池の用途は特に限定されないが、例えば、電子機器としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、

10

20

30

40

50

コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。

【0269】

その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることも可能である。

10

【実施例】

【0270】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0271】

なお、本実施例に用いる粒子状素材は、予め乾燥機に入れ、真空減圧により乾燥させ手から用いる。液状素材は、モレキュラーシーブによる水分除去と真空減圧とを併用し、水分を除去してから用い、調製および表示素子の作製は、グローブボックス中で行った。

【0272】

20

実施例1

下記の方法に従って、表示素子を作製、評価した。

【0273】

《電極の作製》

（電極1の作製）

市販のITO膜付きガラス（ガラス厚み1.5mm）を、公知の方法でエッチングし、ピッチ145μm、電極幅130μmの電極を形成し、電極1を得た。

【0274】

（電極2の作製）

厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板上に、公知の方法を用いて、電極厚み0.8μm、ピッチ145μm、電極間隔130μmの銀-パラジウム電極を形成して、電極2を得た。

30

【0275】

（電極3の作製）

二酸化チタン分散液（Solaronix社製 Ti-Nanoxide HT/SP）を上記電極2上にスクリーンプリントし、120℃のオーブンで焼成して、厚み約5μmの二酸化チタン膜を形成し、電極3を得た。

【0276】

（電極4の作製）

ピッチ145μm、電極幅130μmのITO膜を表面に形成したポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み150μm）を、電極4として用意した。

40

【0277】

（電極5の作製）

厚さ150μmのポリカーボネートフィルム上に、電極厚み0.8μm、ピッチ145μm、電極間隔130μmの銀-パラジウム電極を形成し、これを電極5とした。

【0278】

（電極6の作製）

二酸化チタン分散液（Solaronix社製 Ti-Nanoxide HT/SP）を、上記電極5上にスクリーンプリントし、120℃のオーブンで焼成して、厚み約5μmの二酸化チタン膜を形成し、電極6を得た。

50

【0279】

(電極7の作製)

上記作製した電極1上に、酸化スズを厚さ3 μm となるように形成し、電極7を得た。

【0280】

(電極8の作製)

上記作製した電極4上に、酸化スズを厚さ3 μm となるように形成し、電極8を得た。

【0281】

《表示素子の作製》

(表示素子1の作製：比較例)

1モル/Lの過塩素酸リチウムのポリカーボネート溶液に、エレクトロクロミック化合物として例示化合物(L1)を0.2モル/Lとなるように溶解させた。この液に、ポリエチレングリコール(平均分子量50万)を4質量部相当加え、加熱溶解して、電解質1を調製した。

10

【0282】

次いで、電極3の周囲にエポキシ系封止剤を高さ約30 μm となるように形成し、この中に上記調製した電解質1を滴下した。これに電極1を重ね、密着した後、エポキシ系封止剤を硬化させて、表示素子1を得た。

【0283】

(表示素子2の作製：比較例)

上記表示素子1の作製において、電解質1を下記電解質2に変更した以外は同様にして、表示素子2を作製した。

20

【0284】

〈電解質2の調製〉

上記電解質1の調製において、ポリエチレングリコールに代えて、ゲル化剤として化合物O-1を30 g/L用いた以外は同様にして、電解質2を調製した。

【0285】

(表示素子3の作製：比較例)

上記表示素子2の作製において、電解質2を下記電解質3に変更した以外は同様にして、表示素子3を作製した。

【0286】

〈電解質3の調製〉

上記電解質2の調製において、ゲル化剤として化合物O-1の30 g/Lに代えて、ゲル化剤として化合物O-2を40 g/L用いた以外は同様にして、電解質3を調製した。

30

【0287】

(表示素子4の作製：比較例)

〈電解質4の調製〉

上記電解質2の調製において、ゲル化剤として化合物O-1の30 g/Lに代えて、ゲル化剤として化合物O-3を40 g/L用いた以外は同様にして、電解質4を調製した。

【0288】

〈表示素子の作製〉

電極6の周囲にエポキシ系封止剤を高さ約30 μm となるように形成し、この中に電解質4を滴下した。これに電極4を重ね、密着させて、エポキシ系封止剤を硬化させて表示素子4を得た。

40

【0289】

(表示素子5の作製：本発明)

N, N-ジメチルアセトアミドの1.0質量部に、エレクトロクロミック化合物としてEC化合物1を0.4質量部、2, 5-ジ-tert-アミルキノンを0.04質量部、トリフェニルアンチモンを0.035質量部、 $(n-C_4H_9)_4NBF_4$ を0.04質量部添加、溶解した後、ゲル化剤として例示化合物17-1を30 g/L相当加えて、電解質5を調製した。

50

【0290】

次いで、上記表示素子1の作製において、電解質1に代えて上記調製した電解質5を用いた以外は同様にして、表示素子5を作製した。

【0291】

(表示素子6の作製：本発明)

上記表示素子5の作製において、電解質5を下記電解質6に変更した以外は同様にして、表示素子6を作製した。

【0292】

〈電解質6の調製〉

上記電解質5の調製において、ゲル化剤として例示化合物17-1に代えて、同質量の例示化合物20-1を用いた以外は同様にして、電解質6を調製した。

10

【0293】

(表示素子7の作製：本発明)

上記表示素子5の作製において、電解質5を下記電解質7に変更した以外は同様にして、表示素子7を作製した。

【0294】

〈電解質7の調製〉

上記電解質5の調製において、ゲル化剤として例示化合物17-1の30g/Lに代えて、ゲル化剤として例示化合物10-3の35g/L相当を用いた以外は同様にして、電解質7を調製した。

20

【0295】

(表示素子8の作製：本発明)

上記表示素子7の作製において、電解質7を下記電解質8に変更した以外は同様にして、表示素子8を作製した。

【0296】

〈電解質8の調製〉

上記電解質7の調製において、ゲル化剤として例示化合物10-3の35g/Lに代えて、ゲル化剤として例示化合物7-3の30g/L相当を用いた以外は同様にして、電解質8を調製した。

【0297】

(表示素子9の作製：本発明)

エレクトロクロミック化合物であるEC化合物2の5mM水溶液に、電極7を24時間浸漬させ、EC化合物2を吸着させた。

30

【0298】

次いで、ガンマブチロラクロンに、過塩素酸リチウムを0.1mol/L溶解させ、これにゲル化剤として例示化合物12-3を25g/L添加して、電解質9を調製した。

【0299】

次いで、EC化合物2を吸着させた電極7の周囲に、高さ30μmのエポキシ系封止材の壁を形成し、この内部に上記調製した電解質9を滴下し、電極2を被せて密着し、封止剤を硬化して表示素子9を得た。

40

【0300】

(表示素子10の作製：本発明)

上記表示素子9の作製において、電解質9を下記電解質10に変更した以外は同様にして、表示素子10を作製した。

【0301】

〈電解質10の調製〉

上記電解質9の調製において、ゲル化剤として例示化合物12-3に代えて、ゲル化剤として同質量の例示化合物7-1を用いた以外は同様にして、電解質10を調製した。

【0302】

(表示素子11の作製：本発明)

50

上記表示素子 10 の作製において、電解質 10 を下記電解質 11 に変更した以外は同様にして、表示素子 11 を作製した。

【0303】

〈電解質 11 の調製〉

上記電解質 10 の調製において、ゲル化剤として例示化合物 7-1 に代えて、ゲル化剤として同質量の例示化合物 1-1 を用いた以外は同様にして、電解質 11 を調製した。

【0304】

(表示素子 12 の作製：本発明)

上記表示素子 11 の作製において、電解質 11 を下記電解質 12 に変更した以外は同様にして、表示素子 12 を作製した。

10

【0305】

〈電解質 12 の調製〉

上記電解質 11 の調製において、ゲル化剤として例示化合物 1-1 に代えて、ゲル化剤として例示化合物 7-4 を 30 g/L 用いた以外は同様にして、電解質 12 を調製した。

【0306】

(表示素子 13 の作製：本発明)

エレクトロクロミック化合物として EC 化合物 3 をメタノール、イソプロパノール混合溶媒中に 0.2 モル/L 溶解させ、この溶液に電極 7 を浸漬させることで電極表面に EC 化合物 3 を吸着させた。

20

【0307】

次いで、テトラブチルアンモニウムクロリドのジメチルスルホキシド溶液（濃度 0.2 モル/L）に、ゲル化剤として例示化合物 2-1 を 25 g/L 添加して電解質 13 を得た。

【0308】

次いで、表示素子 12 の作製と同様にして、EC 化合物 3 を吸着させた電極 7 と電極 2 の間に電解質 13 を挟んだ表示素子 13 を作製した。

【0309】

(表示素子 14 の作製：本発明)

上記表示素子 13 の作製において、電解質 13 を下記電解質 14 に変更した以外は同様にして、表示素子 14 を作製した。

30

【0310】

〈電解質 14 の調製〉

上記電解質 13 の調製において、ゲル化剤として例示化合物 2-1 に代えて、ゲル化剤として同質量の例示化合物 10-3 を用いた以外は同様にして、電解質 14 を調製した。

【0311】

(表示素子 15 の作製：本発明)

上記電解質 14 の調製において、ゲル化剤として例示化合物 10-3 に代えて、ゲル化剤として同質量の例示化合物 7-3 を用いた以外は同様にして、電解質 15 を調製した。

【0312】

次いで、エレクトロクロミック化合物として EC 化合物 3 をメタノール、イソプロパノール混合溶媒中に 0.2 モル/L 溶解させ、この溶液に電極 6 を浸漬させることで電極表面に EC 化合物 3 を吸着させた。

40

【0313】

次いで、EC 化合物 3 を吸着させた電極 6 と電極 5 とを用い、樹脂基板間に電解質 15 を封入した表示素子 15 を作製した。

【0314】

(表示素子 16 の作製：本発明)

N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレーの 5 質量部に、テトラフルオロホウ酸スピロ(1, 1')-ビピロリジニウムの 0.05 質量部、ゲル化剤として例示化合物(7-1)を 12 g/L、例示化合物

50

(7-2)を12 g/L添加して、電解質16を調製した。

【0315】

次いで、エレクトロクロミック化合物として、例示化合物(L1)をメタノール、イソプロパノール混合溶媒中に0.2 mol/Lで溶解させ、この溶液に電極7を浸漬させることで、電極表面にエレクトロクロミック化合物として例示化合物(L1)を吸着させた。

【0316】

この電極と電極1とを用い、樹脂基板間に電解質16を封入して、表示素子1の作製と同様にして、表示素子16を作製した。

【0317】

(表示素子17の作製：本発明)

10

ジメチルスルホキシド5.0質量部に、エレクトロクロミック化合物として例示化合物(L1)を0.8質量部、トリフェニルホスフィン0.30質量部、テトラブチルアンモニウムパークロライド0.05質量部、p-トルエンスルホン酸銀(トシル酸銀)を0.30質量部、例示化合物(G1-13)を0.4質量部添加、溶解した後、ポリエチレングリコール(平均分子量50万)を1質量部、ゲル化剤として例示化合物7-1を1質量部添加、加熱、溶解し、これに二酸化チタン(平均粒径0.25 μm)を2.5質量部添加して分散し、電解質17を調製した。

【0318】

次いで、電極1と電極2の間に電解質17を封入し、表示素子1の作製と同様にして表示素子17を作製した。

20

【0319】

(表示素子18の作製：本発明)

公知の方法に従って、シラノール基を有するゲル化剤である化合物S-1とTiO₂粒子(平均粒子径25 nm)と水/エタノールとを混合し、85℃で1時間加熱、攪拌して、シラノール基をTiO₂にカップリングさせた修飾TiO₂粒子1を得た。

【0320】

次いで、ジメチルスルホキシドの5.0質量部に、エレクトロクロミック化合物として例示化合物(L1)を0.8質量部、トリフェニルホスフィン0.30質量部、テトラブチルアンモニウムパークロライド0.05質量部、p-トルエンスルホン酸銀(トシル酸銀)を0.30質量部、例示化合物(G1-13)を0.4質量部添加、溶解した後、

30

上記修飾TiO₂粒子1を3質量部添加して分散し、電解質18を調製した。

【0321】

次いで、電極4と電極5の間に電解質18を封入し、表示素子1の作製と同様にして表示素子18を作製した。

【0322】

(表示素子19の作製：本発明)

上記修飾TiO₂粒子1の調製において、シラノール基を有するゲル化剤である化合物S-1に代えて、シラノール基を有するゲル化剤である化合物S-2を用いた以外は同様にして、修飾TiO₂粒子2を調製した。

【0323】

40

次いで、ジメチルスルホキシド5.0質量部に、エレクトロクロミック化合物として例示化合物(L1)を40.8質量部、テトラフルオロホウ酸スピロ(1,1')-ビピロリジニウム0.05質量部、p-トルエンスルホン酸銀(トシル酸銀)を0.30質量部、ゲル化剤として例示化合物(3-1)を0.2質量部、銀塩溶剤として例示化合物(G2-20)を0.4質量部添加、溶解した後、修飾TiO₂粒子2を3質量部添加して、エレクトロクロミック媒体19を調製した。

【0324】

次いで、電極4と電極5の間に電解質19を封入し、表示素子1の作製と同様にして、表示素子19を作製した。

【0325】

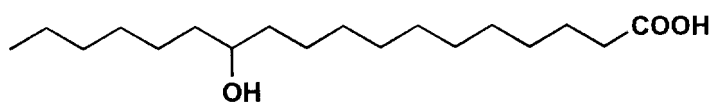
50

上記各表示素子の作製に用いた例示化合物以外の化合物の具体的構造を以下に示す。

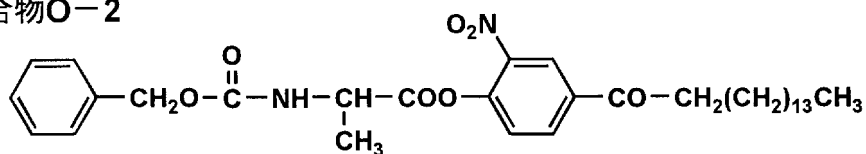
【0326】

【化59】

化合物O-1

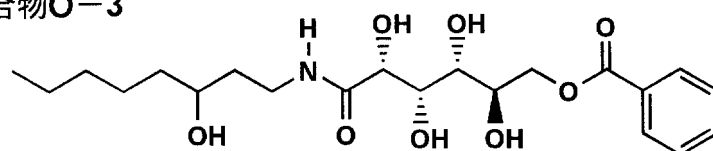


化合物O-2

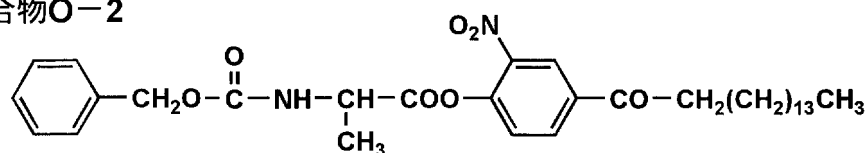


10

化合物O-3

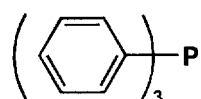


化合物O-2

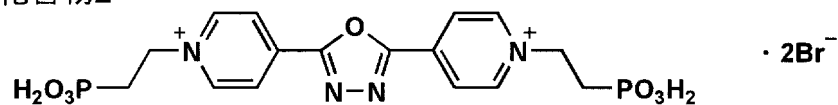


20

EC化合物1

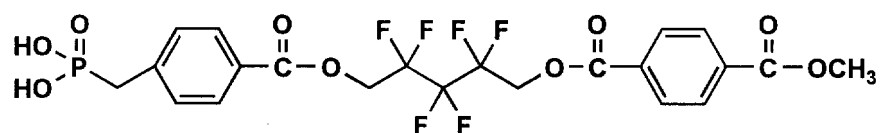


EC化合物2



30

EC化合物3

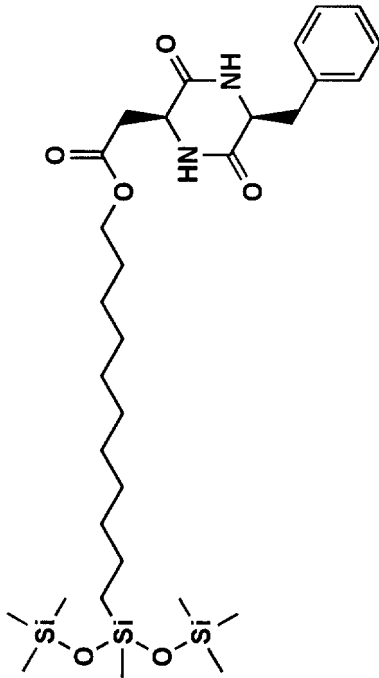


40

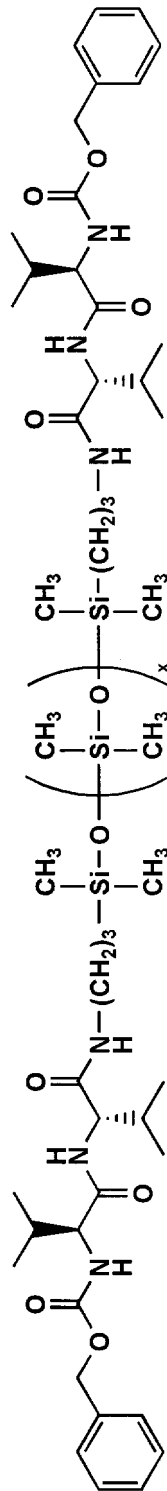
【0327】

【化 6 0】

化合物S-1



化合物S-2



【 0 3 2 8】

《表示素子の評価》

〔機械強度 1 の評価〕

上記作製した各表示素子の側面部（基板側）から圧縮加重を徐々に付与し、表示素子に破壊が生じる加重値を測定し、下記の基準に従って機械強度 1 を評価した。

10

20

30

40

50

【0329】

◎：圧縮加重が0.6 MPa以上で破壊が発生

○：圧縮加重が0.4 MPa以上、0.6 MPa未満で破壊が発生

△：圧縮加重が0.2 MPa以上、0.4 MPa未満で破壊が発生

×：圧縮加重が0.2 MPa未満で破壊が発生

〔反応速度の評価〕

（各標準表示素子の作製）

〈表示素子1～4用の基準表示素子A～Dの作製〉

表示素子1～4の作製において、それぞれ電解質から増粘剤あるいはゲル化剤を除いた以外は同様にして、基準表示素子A～Dを作製した

10

〈表示素子5～8用の基準表示素子Eの作製〉

表示素子5の作製において、電解質5からゲル化剤である例示化合物17-1を除いた以外は同様にして、基準表示素子Eを作製した。

【0330】

〈表示素子9～12用の基準表示素子Fの作製〉

表示素子9の作製において、電解質9からゲル化剤である例示化合物12-3を除いた以外は同様にして、基準表示素子Fを作製した。

【0331】

〈表示素子13～15用の基準表示素子Gの作製〉

表示素子13の作製において、電解質13からゲル化剤である例示化合物2-1を除いた以外は同様にして、基準表示素子Gを作製した。

20

【0332】

〈表示素子16～19用の基準表示素子H～Kの作製〉

表示素子16～19の作製において、それぞれ電解質からゲル化剤を除去した以外は同様にして、基準表示素子H～Kを作製した。

【0333】

（評価）

各表示素子および各基準表示素子に1.5 Vの電圧を印加し、コントラストが5となるまでの時間を求めた。次いで、それぞれの基準表示素子に対する時間の変化率（％）を求め、これを反応速度の尺度とした。－（％）が小さいほど反応速度が高いことを表す。

30

【0334】

〔水分耐性1の評価〕

各表示素子の作製時に、その電解質に水分を50 ppm、100 ppm、500 ppm、1000 ppm、2500 ppmとなるように添加して、水分を含む電解質から構成される表示素子を作製し、これに1.5 Vの電圧でコントラストが5となるまでの時間を求めた。書込み時間が倍となる水分量を求め、これを水分耐性1の尺度とした。水分含有量（ppm）が高いほど、水分耐性に優れていることを表す。また、水分添加で起動しなかったものは、「×」と表示した。

【0335】

以上により得られた結果を、表1に示す。

40

【0336】

【表 1】

表示素子番号	機械強度 1	反応速度 (%)	水分耐性 1 (ppm)	備 考
1	×	-75	×	比較例
2	×	-70	×	比較例
3	△	-55	50	比較例
4	△	-50	×	比較例
5	○	-20	500	本発明
6	○	-15	1000	本発明
7	○	-2	2500以上	本発明
8	○	-10	1000	本発明
9	○	-9	500	本発明
10	○	-3	2500以上	本発明
11	○	-11	1000	本発明
12	○	-12	500	本発明
13	○	-16	500	本発明
14	○	-10	1000	本発明
15	○	-2	2500以上	本発明
16	◎	0	1000	本発明
17	◎	-1	2500以上	本発明
18	◎	-5	2500以上	本発明
19	◎	-6	2500以上	本発明

10

20

30

【0337】

表 1 に記載の結果より明らかな様に、本発明で規定するゲル化剤を用いた表示素子は、比較例に対し、機械強度、反応速度が高く、かつ水分耐性に優れていることが分かる。

【0338】

実施例 2

下記の方法に従って、二次電池の作製及び評価を行った。

【0339】

《二次電池の作製》

〔二次電池 1 の作製：比較例〕

（正極シートの作製）

正極活物質として、 LiCoO_2 を 43 g、鱗片状黒鉛を 2.0 g、アセチレンブラックを 2.0 g、更に結着剤としてポリアクリロニトリルを 3.0 g 加え、アクリロニトリル 100 g を媒体として混練して得られたスラリーを、厚さ 20 μm のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接し、厚さ 95 μm 、幅 54 mm × 長さ 49 mm の正極シートを作製、露点 -40 °C 以下の乾燥空气中、230 °C で 30 分脱水乾燥した。

40

【0340】

（電解質 D 1 の調製）

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムフルオロスルホニルイミド (EMIFS I) を

50

3. 2 g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.29 g、アルゴングローブボックス中において、乳鉢で混合した。

【0341】

さらに、酸化マグネシウム粒子（平均粒子径15 nm）を1.6 g加え、混合し、これにポリエチレングリコール（平均分子量50万）を0.1 g加え、電解質D1を得た。

【0342】

（二次電池の形成）

ドライボックス中で、幅54 mm×長さ49 mmの脱水乾燥済み正極シート上に、上記調製した電解質D1にN-メチルピロリドン（NMP）を加えた。次いで、NMPで希釈した電解質D1をワイヤーバーで塗布し、80℃で減圧乾燥することによって膜厚20 μm の層を形成した。ここに、セパレーターとしてCelgard 2400（厚み25 μm 、気孔率37%）を重ね、更に、電解質D1に対してNMPを加えた後、粘度を落としたゲルをワイヤーバーで塗布し、80℃で減圧乾燥することによって膜厚20 μm の層を形成した。更に上記のリード板を溶接した幅55 mm×長さ50 mmの負極シート（リチウム張り合わせ銅箔（リチウム膜厚30 μm 、銅箔の膜厚20 μm ））を積層し、減圧下で80℃に3時間加熱した。その後、ポリエチレン（50 μm ）-ポリエチレンテレフタレート（50 μm ）のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し、4縁を真空下で熱融着して密閉し、シート型の二次電池1を作製した。

10

【0343】

〔二次電池2の作製：本発明〕

20

上記二次電池1の作製において、電解質D1を下記電解質D2に変更した以外は同様にして、二次電池2を作製した。

【0344】

〈電解質D2の調製〉

上記電解質D1の調製において、ポリエチレングリコールに代えて、ゲル化剤として例示化合物17-1の0.1 gを用いた以外は同様にして、電解質D2を調製した。

【0345】

〔二次電池3の作製：本発明〕

上記二次電池2の作製において、電解質D2を下記電解質D3に変更した以外は同様にして、二次電池3を作製した。

30

【0346】

〈電解質D3の調製〉

上記電解質D2の調製において、ゲル化剤である例示化合物17-1に代えて、ゲル化剤として同量の例示化合物20-1を用いた以外は同様にして、電解質D3を調製した。

【0347】

〔二次電池4の作製：本発明〕

上記二次電池2の作製において、電解質D2を下記電解質D4に変更した以外は同様にして、二次電池4を作製した。

【0348】

〈電解質D4の調製〉

40

上記電解質D2の調製において、ゲル化剤である例示化合物17-1に代えて、ゲル化剤として同量の例示化合物7-1を用いた以外は同様にして、電解質D4を調製した。

【0349】

〔二次電池5の作製：本発明〕

上記二次電池2の作製において、電解質D2を下記電解質D5に変更した以外は同様にして、二次電池5を作製した。

【0350】

〈電解質D5の調製〉

上記電解質D2の調製において、酸化マグネシウム粒子（平均粒子径15 nm）に代えて、 SiO_2 -MgO粒子（平均粒子径26 nm）を1.6 g加え、更にゲル化剤である

50

例示化合物 17-1 に代えて、ゲル化剤として同量の例示化合物 7-2 を用いた以外は同様に、電解質 D5 を調製した。

【0351】

〔二次電池 6 の作製：本発明〕

上記二次電池 2 の作製において、電解質 D2 を下記電解質 D6 に変更した以外は同様に、二次電池 6 を作製した。

【0352】

〈電解質 D6 の調製〉

公知の方法に従って、シラノール基を有するゲル化剤である化合物 S-1（実施例 1 に具体的構造は記載）と $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 粒子（平均粒子径 26 nm）と水／エタノールを混合し、85℃で 1 時間過熱攪拌し、シラノール基を $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 粒子にカップリングさせて、修飾 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 粒子を得た。

【0353】

次いで、上記電解質 D5 の作製において、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 粒子を上記修飾 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 粒子に変更し、更にゲル化剤を除いた以外は同様に、電解質 D6 を得た。

【0354】

〔二次電池 7 の作製：本発明〕

上記二次電池 6 の作製において、電解質 D6 を下記電解質 D7 に変更した以外は同様に、二次電池 7 を作製した。

【0355】

〈電解質 D7 の調製〉

上記電解質 D6 の調製において、シラノール基を有するゲル化剤である化合物 S-1 に代えて、同じくシラノール基を有するゲル化剤である化合物 S-2（実施例 1 に具体的構造は記載）に変更した以外は同様に、電解質 D7 を得た。

【0356】

《二次電池の評価》

〔機械強度 2 の評価〕

上記作製した各二次電池の側面部（基板側）から圧縮加重を徐々に付与し、二次電池に破壊が生じる加重値を測定し、下記の基準に従って機械強度 2 を評価した。

【0357】

◎：圧縮加重が 0.6 MPa 以上で破壊が発生

○：圧縮加重が 0.4 MPa 以上、0.6 MPa 未満で破壊が発生

△：圧縮加重が 0.2 MPa 以上、0.4 MPa 未満で破壊が発生

×：圧縮加重が 0.2 MPa 未満で破壊が発生

〔イオン伝導性の評価〕

上記作製した二次電池について、下記の方法に従ってイオン伝導度を測定し、下記の基準に準じてイオン伝導性を評価した。

【0358】

（イオン伝導度の測定）

イオン伝導度の測定は、図 1 に示す測定用ホルダを用い、25℃の環境下で各フィルム試料の交流インピーダンスを測定し、インピーダンス切片から計算してイオン伝導度を求めた。アルゴンガス雰囲気下、各フィルム試料から所定サイズ（試料 1）を切り取り、この試料 1 をステンレス電極 2、3 で挟み、これを電極差込用の穴の開いたステンレス製ホルダ 4 に入れ、さらに電極 3 の上に内部にバネ 5 の設けられたテフロン（登録商標）製カバー 6 を被せ、バネ 5 で電極 3 に圧力をかけた。電極 2 および電極 3 と通電しているネジ 7 およびネジ 8 に導線を延ばし、交流インピーダンスを測定した。

【0359】

（評価基準）

◎：イオン伝導度が、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である

○：イオン伝導度が、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満である

△：イオン伝導度が、 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 未満である

×：イオン伝導度が、 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 未満である

〔水分耐性 2 の評価〕

各二次電池の作製時に、その電解質に水分を 50 ppm、100 ppm、500 ppm、1000 ppm、2500 ppm となるように添加して、水分を含む電解質から構成される二次電池を作製し、100% DOD 充放電サイクルによる容量変化を測定し、初期容量を 100% としたとき、容量が 85% を下回るサイクル数を求め、これを水分耐性 2 の尺度とした。水分添加によるサイクル数の低減が少ないほど、水分耐性に優れていることを表す。

【0360】

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【0361】

【表 2】

二次電池 番号	機械強度 2	イオン 伝導性	水分耐性 2 (各水分添加量におけるサイクル数)						備 考
			0ppm	50ppm	100ppm	500ppm	1000ppm	2500ppm	
1	×	×	210	85	—	—	—	—	比較例
2	○	○	315	300	275	275	265	250	本発明
3	○	◎	330	312	290	290	278	262	本発明
4	○	◎	350	330	302	302	290	282	本発明
5	○	◎	362	349	330	330	321	310	本発明
6	◎	◎	378	367	350	350	339	326	本発明
7	◎	◎	385	378	359	359	348	335	本発明

【0362】

表 2 に記載の結果より明らかな様に、本発明で規定するゲル化剤を用いた二次電池は、比較例に対し、機械強度、イオン伝導性が高く、かつ水分耐性に優れていることが分かる。

【0363】

以上の各評価により、本発明に係るその化学構造中にアミド基を 2 つ以上有するゲル化剤を用いることにより、電解質内の電子あるいはイオンの移動を妨げず、すなわち電気化学反応の速度を著しく低下させること無く、電解質の膜強度を確保できることが明らかになった。さらに、アミド基を 2 つ以上有するゲル化剤を用いることにより、電気化学デバイスの水分耐性が向上した。

【0364】

さらに、電解質内にフィラーを添加することで、膜強度がさらに向上する。

【0365】

ゲル化剤としてフィラー表面に結合するような化合物を用いれば、さらに効果的であることが判明した。

【符号の説明】

【0366】

- 1 試料
- 2、3 ステンレス電極
- 4 ホルダ
- 5 バネ
- 6 テフロン（登録商標）製カバー

7、8 ネジ

【図 1】

