



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119547224 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202380047089.4

(22) 申请日 2023.06.16

(30) 优先权数据

2022-098325 2022.06.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022430 2023.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243718 JA 2023.12.21

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本

申请人 大金工业株式会社

(72) 发明人 野本和诚 西村英晃 水野史教

平贺健太郎 山田贵哉 杉山明平

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子传导材料和二次电池

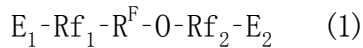
(57) 摘要

本发明公开新型锂离子传导材料。本发明的锂离子传导材料包含下述式(1)所示的全氟聚醚和溶解在所述全氟聚醚中的LiI。E₁-Rf₁-R^F-O-Rf₂-E₂(1) [式(1)中,Rf₁和Rf₂各自独立地为可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基,E₁和E₂各自独立地为选自由氟基、氢基、羟基、醛基、羧酸基、C1-10的烷基酯基、可以具有一个以上取代基的酰胺基、可以具有一个以上取代基的氨基组成的组中的一价基团,R^F为二价的氟聚醚基。]

100



1. 一种锂离子传导材料,其包含下述式(1)所示的全氟聚醚和溶解在所述全氟聚醚中的LiI,

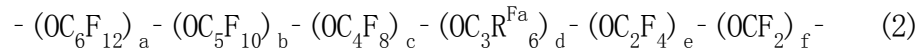


式(1)中,Rf₁和Rf₂各自独立地为可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基,

E₁和E₂各自独立地为选自由氟基、氢基、羟基、醛基、羧酸基、C1-10的烷基酯基、可以具有一个以上取代基的酰胺基、可以具有一个以上取代基的氨基组成的组中的一价基团,

R^F为二价的氟聚醚基。

2. 根据权利要求1所述的锂离子传导材料,其中,所述R^F为由式(2)表示的基团,



式(2)中,每个出现的R^{Fa}各自独立地为氢原子、氟原子或氯原子,

a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,

a、b、c、d、e和f之和为1以上,

标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,

其中,在所有的R^{Fa}为氢原子或氯原子的情况下,a、b、c、e和f中的至少一者为1以上。

3. 根据权利要求2所述的锂离子传导材料,其中,所述R^{Fa}为氟原子。

4. 根据权利要求3所述的锂离子传导材料,其中,所述每个出现的R^F各自独立地为由下述式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)或(2-5)表示的基团,



式(2-1)中,d为1~200的整数,e为0或1,

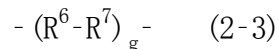


式(2-2)中,c和d各自独立地为0~30的整数,

e和f各自独立地为1~200的整数,

c、d、e和f之和为10~200的整数,

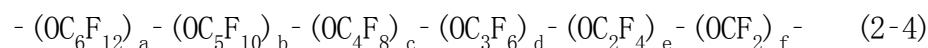
标注下标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,



式(2-3)中,R⁶为OCF₂或OC₂F₄,

R⁷为选自OC₂F₄、OC₃F₆、OC₄F₈、OC₅F₁₀和OC₆F₁₂中的基团或者选自这些基团中的两个或三个基团的组合,

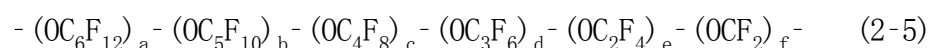
g为2~100的整数,



式(2-4)中,e为1以上且200以下的整数,

a、b、c、d和f各自独立地为0以上且200以下的整数,

标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,

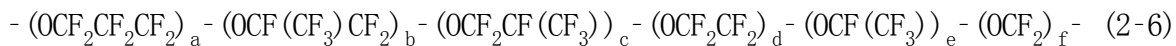


式(2-5)中,f为1以上且200以下的整数,

a、b、c、d和e各自独立地为0以上且200以下的整数,

标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

5. 根据权利要求4所述的锂离子传导材料,其中,所述R^F为由下述式(2-6)表示的基团,

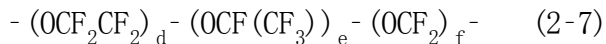


式(2-6)中,a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,

a、b、c、d、e和f之和为1以上,

标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

6. 根据权利要求4所述的锂离子传导材料,其中,所述 R^F 为由下述式(2-7)表示的基团,



式(2-7)中,d、e和f各自独立地为0~200的整数,

d、e和f之和为1以上,

标注d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂离子传导材料,其中,所述 E_1-Rf_1 和所述 E_2-Rf_2 各自独立地为选自由 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 组成的组中的基团。

8. 一种二次电池,其具有正极、电解质层和负极,所述正极、所述电解质层和所述负极中的至少一者包含权利要求1~7中任一项所述的锂离子传导材料。

锂离子传导材料和二次电池

技术领域

[0001] 本申请公开锂离子传导材料和二次电池。

背景技术

[0002] 在专利文献1中公开了,在固体高分子电解质中混合作为结构改进剂(texturing agents)的全氟聚醚。另外,在专利文献2中公开了作为非水电解液的添加成分的全氟聚醚。在专利文献3中公开了,为了提高电极的保存性,使电极的表面存在含有全氟聚醚基的化合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2018-513539号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2018-200866号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2018-147887号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 如在专利文献1~3中公开的那样,采用全氟聚醚作为各种电池材料。但是,全氟聚醚本身不具有锂离子传导性,因此在采用全氟聚醚作为电池材料的情况下,电池的电阻容易增大。在这一点上,需要能够使全氟聚醚表现出锂离子传导性的新技术。

[0010] 另外,在设想应用于电池等各种用途的情况下,对于锂离子传导材料,除了要求具有锂离子传导性以外,还要求对锂的反应性低。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 作为用于解决上述问题的手段,本申请公开了以下多个方式。

[0013] <方式1>

[0014] 一种锂离子传导材料,其包含下述式(1)所示的全氟聚醚和溶解在上述全氟聚醚中的LiI。

[0015] $E_1-Rf_1-R^F-O-Rf_2-E_2$ (1)

[0016] [式(1)中,Rf₁和Rf₂各自独立地为可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基,

[0017] E₁和E₂各自独立地为选自由氟基、氢基、羟基、醛基、羧酸基、C1-10的烷基酯基、可以具有一个以上取代基的酰胺基、可以具有一个以上取代基的氨基组成的组中的一价基团,

[0018] R^F为二价的氟聚醚基。]

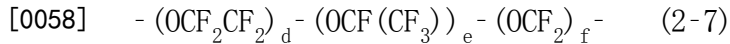
[0019] <方式2>

[0020] 根据方式1所述的锂离子传导材料,其中,上述R^F为由式(2)表示的基团。

[0021] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3R^{Fa})_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ (2)

- [0022] [式(2)中,每个出现的 R^{Fa} 各自独立地为氢原子、氟原子或氯原子,
- [0023] a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,
- [0024] a、b、c、d、e和f之和为1以上,
- [0025] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,
- [0026] 其中,在所有的 R^{Fa} 为氢原子或氯原子的情况下,a、b、c、e和f中的至少一者为1以上。]
- [0027] <方式3>
- [0028] 根据方式2所述的锂离子传导材料,其中,上述 R^{Fa} 为氟原子。
- [0029] <方式4>
- [0030] 根据方式3所述的锂离子传导材料,其中,上述每个出现的 R^F 各自独立地为由下述式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)或(2-5)表示的基团。
- [0031] $-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e$ (2-1)
- [0032] [式(2-1)中,d为1~200的整数,e为0或1。]
- [0033] $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ (2-2)
- [0034] [式(2-2)中,c和d各自独立地为0~30的整数,
- [0035] e和f各自独立地为1~200的整数,
- [0036] c、d、e和f之和为10~200的整数,
- [0037] 标注下标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0038] $-(R^6-R^7)_g$ (2-3)
- [0039] [式(2-3)中, R^6 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ,
- [0040] R^7 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 中的基团或者选自这些基团中的两个或三个基团的组合,
- [0041] g为2~100的整数。]
- [0042] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ (2-4)
- [0043] [式(2-4)中,e为1以上且200以下的整数,
- [0044] a、b、c、d和f各自独立地为0以上且200以下的整数,
- [0045] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0046] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ (2-5)
- [0047] [式(2-5)中,f为1以上且200以下的整数,
- [0048] a、b、c、d和e各自独立地为0以上且200以下的整数,
- [0049] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0050] <方式5>
- [0051] 根据方式4所述的锂离子传导材料,其中,上述 R^F 为由下述式(2-6)表示的基团。
- [0052] $-(OCF_2CF_2CF_2)_a-(OCF(CF_3)CF_2)_b-(OCF_2CF(CF_3))_c-(OCF_2CF_2)_d-(OCF(CF_3))_e-(OCF_2)_f$ (2-6)
- [0053] [式(2-6)中,a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,
- [0054] a、b、c、d、e和f之和为1以上,
- [0055] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0056] <方式6>

[0057] 根据方式4所述的锂离子传导材料,其中,上述R^F为由下述式(2-7)表示的基团。



[0059] [式(2-7)中,d、e和f各自独立地为0~200的整数,

[0060] d、e和f之和为1以上,

[0061] 标注d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0062] <方式7>

[0063] 根据方式1~6中任一项所述的锂离子传导材料,其中,上述E₁-Rf₁和上述E₂-Rf₂各自独立地为选自由-CF₃、-CF₂CF₃和-CF₂CF₂CF₃组成的组中的基团。

[0064] <方式8>

[0065] 一种二次电池,其具有正极、电解质层和负极,上述正极、上述电解质层和上述负极中的至少一者包含方式1~7中任一项所述的锂离子传导材料。

[0066] 发明效果

[0067] 根据本发明的技术,能够使全氟聚醚表现出锂离子传导性。本发明的锂离子传导材料具有锂离子传导性,另一方面,对锂的反应性低。

附图说明

[0068] 图1概略性地示出二次电池的构成的一例。

具体实施方式

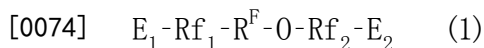
[0069] 1. 锂离子传导材料

[0070] 以下,对本发明的技术的实施方式进行说明,但本发明的技术不限于以下的实施方式。本发明的锂离子传导材料包含下述式(1)所示的全氟聚醚和溶解在上述全氟聚醚中的LiI。

[0071] 1.1 全氟聚醚(PFPE)

[0072] 全氟聚醚(PFPE)可以成为使电池材料的机械特性等变化的结构改进剂。根据本发明人的新见解,在将固体的电池材料(活性物质、固体电解质、导电材料等)与PFPE混合的情况下,例如利用由PFPE产生的润滑效果使该电池材料的流动性提高,将该电池材料成形时的该电池材料的填充率容易变高。另外,认为PFPE由于具有多个醚键而对各种电池材料的亲和性高,容易与电池材料一起适当存在。此外,PFPE具有绝缘性,因此例如通过在电池的隔膜层(电解质层)中含有PFPE,能够提高隔膜层的耐电压性。

[0073] 全氟聚醚如下述式(1)所示。



[0075] [式(1)中,Rf₁和Rf₂各自独立地为可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基,

[0076] E₁和E₂各自独立地为选自由氟基、氢基、羟基、醛基、羧酸基、C1-10的烷基酯基、可以具有一个以上取代基的酰胺基、可以具有一个以上取代基的氨基组成的组中的一价基团,

[0077] R^F为二价的氟聚醚基。]

[0078] 上述式(1)中,Rf₁和Rf₂各自独立地为可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16

的二价的亚烷基。

[0079] 在一个方式中,上述可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基中的“C1-16的二价的亚烷基”可以是直链,也可以是支链,优选为直链或支链的C1-6烷基亚烷基,特别可以是C1-3亚烷基,更优选为直链的C1-6亚烷基,特别可以是C1-3亚烷基。

[0080] 在一个方式中,上述可以被一个或一个以上氟原子取代的C1-16的二价的亚烷基中的“C1-16的二价的亚烷基”可以是直链,也可以是支链,优选为直链或支链的C1-6氟亚烷基,特别是C1-3氟亚烷基,具体而言可以是 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$,另外,更优选为直链的C1-6全氟亚烷基,特别是C1-3全氟亚烷基,具体而言可以是选自 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 组成的组中的基团。

[0081] 上述式(1)中, E_1 和 E_2 各自独立地为选自氟基、氢基、羟基、醛基、羧酸基、C1-10的烷基酯基、可以具有一个以上取代基的酰胺基、可以具有一个以上取代基的氨基组成的组中的一价基团。

[0082] 上述PFPE对锂的反应性低。特别是,在PFPE具有作为末端基团的非极性基团的情况下,能够进一步抑制对锂的反应性。在这一点上,上述 E_1 和 E_2 各自独立地优选为氟基。在一个方式中, $E_1-\text{Rf}_1$ 和 $E_2-\text{Rf}_2$ 各自独立地可以为选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 组成的组中的基团。

[0083] 上述式(1)中,每个出现的 R^{F} 各自独立地为二价的氟聚醚基。

[0084] R^{F} 优选为由式(2)表示的基团。

[0085] $-(\text{OC}_6\text{F}_{12})_a - (\text{OC}_5\text{F}_{10})_b - (\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{R}^{\text{Fa}})_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f -$ (2)

[0086] [式(2)中:每个出现的 R^{Fa} 各自独立地为氢原子、氟原子或氯原子,

[0087] a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,

[0088] a、b、c、d、e和f之和为1以上,

[0089] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,

[0090] 其中,在所有的 R^{Fa} 为氢原子或氯原子的情况下,a、b、c、e和f中的至少一者为1以上。]

[0091] R^{Fa} 优选为氢原子或氟原子,更优选为氟原子。

[0092] a、b、c、d、e和f可以优选各自独立地为0~100的整数。

[0093] a、b、c、d、e和f之和优选为5以上,更优选为10以上,例如可以为15以上或20以上。a、b、c、d、e和f之和优选为200以下,更优选为100以下,进一步优选为60以下,例如可以为50以下或30以下。

[0094] 这些重复单元可以是直链状,也可以是支链状。例如,

[0095] $-(\text{OC}_6\text{F}_{12})-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 和 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 中的任一者。

[0096] $-(\text{OC}_5\text{F}_{10})-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 和 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 中的任一者。

[0097] $-(\text{OC}_4\text{F}_8)-$ 可以是 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 、 $-(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2)-$ 和 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5))-$ 中的任一者。

[0098] $-(OC_3F_6)_d -$ (即,上述式(2)中 R^{Fa} 为氟原子的情况)可以是 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d -$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)_d -$ 和 $-(OCF_2CF(CF_3))_d -$ 中的任一者。

[0099] $-(OC_2F_4)_e -$ 可以是 $-(OCF_2CF_2)_e -$ 和 $-(OCF(CF_3))_e -$ 中的任一者。

[0100] 在一个方式中,每个出现的 R^F 可以各自独立地为由下述式(2-1)~(2-5)中的任一者表示的基团。

[0101] $-(OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e -$ (2-1)

[0102] [式(2-1)中,d为1~200的整数,e为0或1。]

[0103] $-(OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ (2-2)

[0104] [式(2-2)中,c和d各自独立地为0以上且30以下的整数,

[0105] e和f各自独立地为1以上且200以下的整数,

[0106] c、d、e和f之和为2以上,

[0107] 标注下标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0108] $-(R^6-R^7)_g -$ (2-3)

[0109] [式(2-3)中, R^6 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ,

[0110] R^7 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 中的基团或者选自这些基团中的两个或三个基团的组合,

[0111] g为2~100的整数。]

[0112] $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ (2-4)

[0113] [式(2-4)中,e为1以上且200以下的整数,

[0114] a、b、c、d和f各自独立地为0以上且200以下的整数,

[0115] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0116] $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ (2-5)

[0117] [式(2-5)中,f为1以上且200以下的整数,

[0118] a、b、c、d和e各自独立地为0以上且200以下的整数,

[0119] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0120] 上述式(2-1)中,d优选为5~200,更优选为10~100,进一步优选为15~50,例如为25~35的整数。上述式(2-1)优选为由 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d -$ 或 $-(OCF(CF_3)CF_2)_d -$ 表示的基团,更优选为由 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d -$ 表示的基团。在一个方式中,e为0。在另一个方式中,e为1。

[0121] 上述式(2-2)中,e和f各自独立地优选为5~200,更优选为10~200的整数。另外,c、d、e和f之和优选为5以上,更优选为10以上,例如可以为15以上或20以上。在一个方式中,上述式(2-2)优选为由 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2)_d - (OCF_2CF_2)_e - (OCF_2)_f -$ 表示的基团。在另一个方式中,式(2-2)可以由 $-(OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ 表示的基团。

[0122] 上述式(2-3)中, R^6 优选为 OC_2F_4 。上述(2-3)中, R^7 优选为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 中的基团或者独立地选自这些基团中的两个或三个基团的组合,更优选为选自 OC_3F_6 和 OC_4F_8 中的基团。作为独立地选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 中的两个或三个基团的组合,没有特别限制,例如可以列举: $-OC_2F_4OC_3F_6 -$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8 -$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4 -$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6 -$ 、 $-OC_3F_6OC_4F_8 -$ 、 $-OC_4F_8OC_4F_8 -$ 、 $-OC_4F_8OC_3F_6 -$ 、 $-OC_4F_8OC_2F_4 -$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6 -$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8 -$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4 -$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6 -$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4 -$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4 -$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6 -$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4 -$ 和 $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4 -$ 等。上述式(2-3)中,g优选为3以上

的整数,更优选为5以上的整数。上述g优选为50以下的整数。上述式(2-3)中, OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 可以是直链或支链中的任一者,优选为直链。在该方式中,上述式(2-3)优选为 $-(OC_2F_4-OC_3F_6)_g^-$ 或 $-(OC_2F_4-OC_4F_8)_g^-$ 。

[0123] 上述式(2-4)中,e优选为1以上且100以下的整数,更优选为5以上且100以下的整数。a、b、c、d、e和f之和优选为5以上,更优选为10以上,例如为10以上且100以下。

[0124] 上述式(2-5)中,f优选为1以上且100以下的整数,更优选为5以上且100以下的整数。a、b、c、d、e和f之和优选为5以上,更优选为10以上,例如为10以上且100以下。

[0125] 在一个方式中,上述 R^F 为由上述式(2-1)表示的基团。

[0126] 在一个方式中,上述 R^F 为由上述式(2-2)表示的基团。

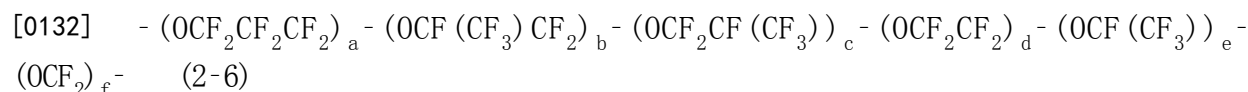
[0127] 在一个方式中,上述 R^F 为由上述式(2-3)表示的基团。

[0128] 在一个方式中,上述 R^F 为由上述式(2-4)表示的基团。

[0129] 在一个方式中,上述 R^F 为由上述式(2-5)表示的基团。

[0130] 在 R^F 中,e相对于f之比(以下,称为“e/f比”)可以为0.5~4,优选为0.6~3,更优选为0.7~2,进一步更优选为0.8~1.4。通过将e/f比设为4以下,润滑性、化学稳定性进一步提高。e/f比越小,则润滑性越进一步提高。另一方面,通过将e/f比设为0.5以上,能够进一步提高化合物的稳定性。e/f比越大,则氟聚醚结构的稳定性越进一步提高。在这种情况下,f的值优选为0.8以上。

[0131] 在一个方式中,上述 R^F 可以是由下述式(2-6)表示的基团。



[0133] [式(2-6)中,a、b、c、d、e和f各自独立地为0~200的整数,

[0134] a、b、c、d、e和f之和为1以上,

[0135] 标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0136] 在一个方式中,上述 R^F 可以是由下述式(2-7)表示的基团。



[0138] [式(2-7)中,d、e和f各自独立地为0~200的整数,

[0139] d、e和f之和为1以上,

[0140] 标注d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0141] 在 R^F 中,d相对于f之比(以下称为“d/f比”)可以为0.5~4,优选为0.6~3,更优选为0.7~2,进一步更优选为0.8~1.4。通过将d/f比设为4以下,润滑性、化学稳定性进一步提高。d/f比越小,则润滑性越进一步提高。另一方面,通过将d/f比设为0.5以上,能够进一步提高化合物的稳定性。d/f比越大,则氟聚醚结构的稳定性越进一步提高。在这种情况下,f的值优选为0.8以上。

[0142] 根据本发明人的见解,在PFPE中的全氟氧亚烷基单元的碳原子数为2以下的情况下,锂盐对PFPE的溶解性进一步提高。即,在PFPE中,在 R^F 由上述式(2-7)表示的情况下,能够期待更高的效果。在 R^F 由上述式(2-7)表示的情况下,PFPE中的醚键的数量增多。认为PFPE中的醚键的数量多时,锂离子更容易配位于PFPE。由此,认为锂盐对PFPE的溶解性提高。

[0143] 在上述含有氟聚醚基的化合物中, R^F 部分的数均分子量没有特别限制,例如为500

~ 30000, 优选为1500 ~ 30000, 更优选为2000 ~ 10000。在本说明书中, R^F 的数均分子量为通过 ^{19}F -NMR测定的值。

[0144] 1.2溶解在PFPE中的LiI

[0145] 根据本发明人的见解, PFPE本身不具有锂离子传导性, 因此与电池材料一起混合PFPE时, PFPE容易成为电池电阻。针对这样的问题, 本发明人认为, 通过使锂盐溶解在PFPE中, 能够使PFPE表现出锂离子传导性。

[0146] 作为可作为电池材料采用的锂盐, 例如可以列举: 卤化物(LiF、LiCl、LiBr、LiI)、酰亚胺盐(LiTFSI)等。根据本发明人的见解, 在多种锂盐中, 特别是LiI容易溶解在上述PFPE中, 容易使PFPE表现出锂离子传导性。与氟、氯和溴相比, 碘的电负性低。即, 认为与LiF、LiCl和LiBr相比, LiI具有容易解离锂离子的性质, 因此对上述PFPE的溶解性高。

[0147] PFPE中的LiI的浓度没有特别限制, 可以根据目标锂离子传导性适当调节。例如, PFPE中的LiI的摩尔浓度可以是0.01M以上、0.02M以上、0.03M以上、0.04M以上或0.05M以上, 并且是饱和浓度以下。

[0148] LiI是否溶解于PFPE可以通过对溶解在PFPE中的成分(元素、离子)进行分析来判断。在此, LiI不一定在PFPE中完全解离为锂离子和碘离子, 也可以以某种缔合物等形式存在。无论哪种情况, 都能够通过使LiI溶解在PFPE中而使PFPE表现出锂离子传导性。

[0149] 需要说明的是, 在本申请中, “溶解在PFPE中的LiI”不限于对PFPE添加作为锂盐的LiI并使其溶解的状态, 还包括如对PFPE分别添加Li源和I源并使其溶解、结果成为LiI溶解在PFPE中那样的状态。

[0150] 1.3其它成分

[0151] 本发明的锂离子传导材料除了包含上述PFPE和LiI以外, 可以还包含其它添加成分。对于其它添加成分, 可以根据目标性能而采用各种添加成分。

[0152] 2.二次电池

[0153] 本发明的技术还具有作为具有上述锂离子传导材料的二次电池的方面。即, 如图1所示, 一个实施方式涉及的二次电池100具有正极10、电解质层20和负极30, 上述正极10、上述电解质层20和上述负极30中的至少一者包含上述本发明的锂离子传导材料。

[0154] 2.1正极

[0155] 正极10只要能够作为二次电池的正极适当地发挥功能即可, 其构成没有特别限制。如图1所示, 正极10可以具有正极活性物质层11和正极集电体12。

[0156] 2.1.1正极活性物质层

[0157] 正极活性物质层11至少包含正极活性物质, 可以还任选地包含电解质、导电助剂和粘结剂等。正极活性物质层11可以除此以外还包含各种添加剂。正极活性物质层11中的各成分的含量可以根据目标电池性能适当确定。例如, 将正极活性物质层11整体(固体成分整体)设为100质量%, 正极活性物质的含量可以是40质量%以上、50质量%以上、60质量%以上或70质量%以上, 也可以是100质量%以下或90质量%以下。正极活性物质层11的形状没有特别限制, 例如可以是具有大致平面的片状的正极活性物质层。正极活性物质层11的厚度没有特别限制, 例如可以是0.1 μm 以上、1 μm 以上或10 μm 以上, 也可以是2mm以下、1mm以下或500 μm 以下。

[0158] 作为正极活性物质, 可以使用作为二次电池的正极活性物质公知的活性物质。在

公知的活性物质中,可以使用吸藏释放锂离子的电位(充放电电位)相对高的物质作为正极活性物质,并使用电位相对低的物质作为后述的负极活性物质。正极活性物质例如可以是选自各种含锂化合物、单质硫和硫化物等中的至少一种。作为正极活性物质的含锂化合物可以是钴酸锂、镍酸锂、 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2+\delta}$ 、锰酸锂、尖晶石类锂化合物(由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M为选自Al、Mg、Co、Fe、Ni和Zn中的一种以上)表示的组成的异种元素置换Li-Mn尖晶石等)、钛酸锂、磷酸金属锂(LiMPO_4 等,M为选自Fe、Mn、Co和Ni中的一种以上)等各种含锂氧化物。特别是,在正极活性物质包含至少包含Ni、Co和Mn中的至少一者、Li以及O作为构成元素的含锂氧化物的情况下,能够期待更高的效果。正极活性物质可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0159] 正极活性物质的形状只要是一般作为电池的正极活性物质的形状即可。正极活性物质例如可以是粒子状。正极活性物质可以是中空的,也可以具有空隙,还可以是多孔的。正极活性物质可以是一次粒子,也可以是多个一次粒子凝集而得到的二次粒子。正极活性物质的平均粒径D50例如可以是1nm以上、5nm以上或10nm以上,另外可以是500 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下或30 μm 以下。需要说明的是,本申请中所述的平均粒径D50是指通过激光衍射/散射法求出的体积基准的粒度分布中的累计值为50%时的粒径(中值粒径)。

[0160] 在正极活性物质的表面上可以形成有含有离子传导性氧化物的保护层。由此,容易抑制正极活性物质与硫化物(例如,后述的硫化物固体电解质)的反应等。作为离子传导性氧化物,例如可以列举: Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 等。离子传导性氧化物也可以是一部分元素被P、B等掺杂元素置换而得到的物质。保护层对正极活性物质的表面的被覆率(面积率)例如可以是70%以上,也可以是80%以上,还可以是90%以上。保护层的厚度例如可以是0.1nm以上或1nm以上,也可以是100nm以下或20nm以下。

[0161] 正极活性物质层11中可包含的电解质可以是固体电解质,也可以是液体电解质(电解液),还可以是它们的组合。特别是,在正极活性物质层11至少包含固体电解质作为电解质的情况下,容易得到高的效果。另外,在正极活性物质层11至少包含固体电解质和上述本发明的锂离子传导材料作为电解质的情况下,容易得到更高的效果。

[0162] 固体电解质可以使用作为二次电池的固体电解质而公知的固体电解质。固体电解质可以是无机固体电解质,也可以是有机聚合物电解质。特别是,无机固体电解质具有优良的离子传导率和耐热性。作为无机固体电解质,例如可以例示:锆酸镧锂、 LiPON 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、Li-SiO系玻璃、Li-Al-S-O系玻璃等氧化物固体电解质; $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Si}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 等硫化物固体电解质。特别是,硫化物固体电解质、尤其是至少包含Li、S和P作为构成元素的硫化物固体电解质的性能高。固体电解质可以是非晶质,也可以是晶体。固体电解质例如可以是粒子状。固体电解质可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0163] 电解液可以包含规定的载流子离子(例如,锂离子)。电解液例如可以是非水系电解液。电解液的组成与作为二次电池的电解液的组成而公知的组成相同即可。例如,作为电解液,可以使用在碳酸酯类溶剂中以规定浓度溶解有锂盐的电解液。作为碳酸酯类溶剂,例如可以列举:氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为锂盐,例如

可以列举 LiPF_6 等。

[0164] 作为正极活性物质层11中可包含的导电助剂,例如可以列举:气相法碳纤维(VGCF)、乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)等碳材料;镍、铝、不锈钢等金属材料。导电助剂例如可以是粒子状或纤维状,其大小没有特别限制。导电助剂可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0165] 作为正极活性物质层11中可包含的粘结剂,例如可以列举:丁二烯橡胶(BR)类粘结剂、丁烯橡胶(IIR)类粘结剂、丙烯酸酯丁二烯橡胶(ABR)类粘结剂、丁苯橡胶(SBR)类粘结剂、聚偏二氟乙烯(PVdF)类粘结剂、聚四氟乙烯(PTFE)类粘结剂、聚酰亚胺(PI)类粘结剂等。粘结剂可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0166] 2.1.2正极集电体

[0167] 如图1所示,正极10可以具有与上述正极活性物质层11接触的正极集电体12。正极集电体12可以采用一般作为电池的正极集电体的集电体中的任一种。另外,正极集电体12可以是箔状、板状、网状、冲孔金属状和发泡体等。正极集电体12可以由金属箔或金属网构成。特别是,金属箔的操作性等优良。正极集电体12可以由多张箔构成。作为构成正极集电体12的金属,可以列举:Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、不锈钢等。特别是,从确保氧化耐性的观点等出发,正极集电体12可以包含Al。正极集电体12可以在其表面上以调节电阻等为目的而具有某种涂层。另外,正极集电体12可以在金属箔、基材上镀覆或蒸镀有上述金属。另外,在正极集电体12由多张金属箔构成的情况下,可以在该多张金属箔之间具有某种层。正极集电体12的厚度没有特别限制。例如可以是 $0.1\mu\text{m}$ 以上或 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以是 1mm 以下或 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0168] 2.2电解质层

[0169] 电解质层20配置在正极10与负极30之间,能够作为隔膜发挥功能。电解质层20至少包含电解质,可以还任选地包含粘结剂等。电解质层20可以除此以外还包含各种添加剂。电解质层20中的各成分的含量没有特别限制,可以根据目标电池性能适当确定。电解质层20的形状没有特别限制,例如可以是具有大致平面的片状。电解质层20的厚度没有特别限制,例如可以是 $0.1\mu\text{m}$ 以上或 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以是 2mm 以下或 1mm 以下。

[0170] 2.2.1电解质

[0171] 作为电解质层20中所含的电解质,可以从作为上述正极活性物质层中可包含的电解质例示的电解质中适当选择。特别是,包含固体电解质、尤其是硫化物固体电解质、进一步尤其是至少包含Li、S和P作为构成元素的硫化物固体电解质的电解质层20的性能高。另外,电解质层20至少包含固体电解质和上述本发明的锂离子传导材料作为电解质的情况下,容易得到更高的效果。在电解质为固体电解质的情况下,该固体电解质可以是非晶质,也可以是晶体。在电解质为固体电解质的情况下,该固体电解质例如可以是粒子状。电解质可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0172] 2.2.2粘结剂

[0173] 电解质层20中可包含的粘结剂例如可以从作为上述正极活性物质层中可包含的粘结剂例示的粘结剂中适当选择。

[0174] 2.3负极

[0175] 负极30只要能够作为二次电池的负极适当地发挥功能即可,其构成没有特别限

制。如图1所示,负极30可以具有负极活性物质层31和负极集电体32。

[0176] 2.3.1 负极活性物质层

[0177] 负极活性物质层31至少包含负极活性物质,可以还任选地包含电解质、导电助剂和粘结剂等。负极活性物质层31可以除此以外还包含各种添加剂。负极活性物质层31中的各成分的含量可以根据目标电池性能适当确定。例如,将负极活性物质层31整体(固体成分整体)设为100质量%,负极活性物质的含量可以是40质量%以上、50质量%以上、60质量%以上或70质量%以上,也可以是100质量%以下或90质量%以下。负极活性物质层31的形状没有特别限制,例如可以是具有大致平面的片状的负极活性物质层。负极活性物质层31的厚度没有特别限制,例如可以是0.1 μm 以上、1 μm 以上或10 μm 以上,也可以是2mm以下、1mm以下或500 μm 以下。

[0178] 作为负极活性物质,可以采用吸藏释放锂离子的电位(充放电电位)比上述正极活性物质的电位低的各种物质。例如,负极活性物质可以是选自Si、Si合金、氧化硅等硅类活性物质;石墨、硬碳等碳类活性物质;钛酸锂等各种氧化物类活性物质;金属锂、锂合金等中的至少一种。负极活性物质可以单独使用仅一种,也可以组合使用两种以上。

[0179] 负极活性物质的形状只要是一般作为电池的负极活性物质的形状即可。负极活性物质例如可以是粒子状。负极活性物质可以是中空的,也可以具有空隙,还可以是多孔的。负极活性物质可以是一次粒子,也可以是多个一次粒子凝集而得到的二次粒子。负极活性物质的平均粒径D50例如可以是1nm以上、5nm以上或10nm以上,另外可以是500 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下或30 μm 以下。或者,负极活性物质可以是锂箔等片状(箔状、膜状)。即,负极活性物质层31可以由负极活性物质的片构成。

[0180] 负极活性物质层31中可包含的电解质可以是固体电解质,也可以是液体电解质(电解液),还可以是它们的组合。特别是,在负极活性物质层31至少包含固体电解质作为电解质的情况下,容易得到高的效果。另外,在负极活性物质层31至少包含固体电解质和上述本发明的锂离子传导材料作为电解质的情况下,容易得到更高的效果。负极活性物质层31可以包含固体电解质、尤其是硫化物固体电解质、进一步尤其是包含 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的硫化物固体电解质。作为负极活性物质层31中可包含的导电助剂,可以列举上述碳材料、上述金属材料等。负极活性物质层31中可包含的粘结剂例如可以从作为上述正极活性物质层11中可包含的粘结剂例示的粘结剂中适当选择。

[0181] 2.3.2 负极集电体

[0182] 如图1所示,负极30可以具有与上述负极活性物质层31接触的负极集电体32。负极集电体32可以采用一般作为电池的负极集电体的集电体中的任一种。另外,负极集电体32可以是箔状、板状、网状、冲孔金属状和发泡体等。负极集电体32可以是金属箔或金属网,或者可以是碳片。特别是,金属箔的操作性等优良。负极集电体32可以由多张箔、片构成。作为构成负极集电体32的金属,可以列举:Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、不锈钢等。特别是,从确保还原耐性的观点和不易与锂合金化的观点出发,负极集电体32可以包含选自Cu、Ni和不锈钢中的至少一种金属。负极集电体32可以在其表面上以调节电阻等为目的而具有某种涂层。另外,负极集电体32可以在金属箔、基材上镀覆或蒸镀有上述金属。另外,在负极集电体32由多张金属箔构成的情况下,可以在该多张金属箔之间具有某种层。负极集电体32的厚度没有特别限制。例如可以是0.1 μm 以上或1 μm 以上,也可以是1mm以下或100 μm

以下。

[0183] 2.4 锂离子传导材料

[0184] 在二次电池100中,上述本发明的锂离子传导材料包含在正极10、电解质层20和负极30中的至少一者中。该锂离子传导材料例如可以填充在存在于正极10、电解质层20和负极30中的空隙(固体材料彼此的间隙)的至少一部分中。另外,在二次电池100中,上述硫化物固体电解质可以包含在正极10、电解质层20和负极30中的至少一者中,并且上述本发明的锂离子传导材料的一部分可以与该硫化物固体电解质的一部分接触。在此,在二次电池100中采用对硫化物固体电解质的反应性低的PFPE,因此,即使PFPE与硫化物固体电解质接触,也不易发生硫化物固体电解质的变质、劣化,容易保持硫化物固体电解质的高离子传导性。

[0185] 2.5 其它构成

[0186] 二次电池100中,上述各构成可以被收容在外装体的内部。外装体可以采用作为电池的外装体公知的外装体中的任一种。另外,多个二次电池100可以任意地电连接,另外可以任意地重叠而制成电池组。在这种情况下,可以在公知的电池壳体的内部收容该电池组。二次电池100可以具有除此以外必要的端子等显而易见的构成。作为二次电池100的形状,例如可以列举:硬币型、层压体型、圆筒型和方型等。

[0187] 2.6 二次电池的制造方法

[0188] 二次电池100可以通过应用公知的方法来制造。例如可以如下制造。但是,二次电池100的制造方法不限于以下的方法,例如可以通过干式成形等而形成各层。

[0189] (1) 使构成负极活性物质层的负极活性物质等分散在溶剂中而得到负极浆料。作为这种情况下使用的溶剂,没有特别限制,可以使用水、各种有机溶剂。然后,使用刮浆刀等将负极浆料涂覆在负极集电体或后述的电解质层的表面上,然后使其干燥,由此在负极集电体或电解质层的表面上形成负极活性物质层,制成负极。在此,可以将负极活性物质层压制成形。

[0190] (2) 使构成正极活性物质层的正极活性物质等分散在溶剂中而得到正极浆料。作为这种情况下使用的溶剂,没有特别限制,可以使用水、各种有机溶剂。然后,使用刮浆刀等将正极浆料涂覆在正极集电体或后述的电解质层的表面上,然后使其干燥,由此在正极集电体或电解质层的表面上形成正极活性物质层,制成正极。在此,可以将正极活性物质层压制成形。

[0191] (3) 以用负极和正极夹持电解质层的方式层叠各层,得到依次具有负极集电体、负极活性物质层、电解质层、正极活性物质层和正极集电体的层叠体。电解质层例如可以是包含电解质和粘结剂的电解质合剂成形而得到的电解质层,也可以是进行压制成形而得到的电解质层。或者,在制造电解液电池的情况下,可以将作为电解质层的隔膜夹在负极活性物质层与正极活性物质层之间。在此,可以进一步将层叠体压制成形。可以根据需要在层叠体上安装端子等其它构件。

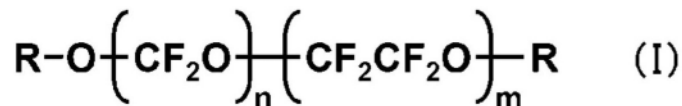
[0192] (4) 通过将层叠体与任选的电解液一起收容在电池壳体中并进行密封,得到二次电池。需要说明的是,使正极、电解质层和负极中的至少一者中包含本发明的锂离子传导材料的时机没有特别限制,例如可以是上述(1)~(3)中的一个以上的时机,也可以是将层叠体收容在电池壳体中时或此后的时机。

[0193] 实施例

[0194] 以下,在示出实施例的同时,对本发明的技术进一步详细地进行说明,但本发明的技术不限于以下的实施例。

[0195] 1. 锂离子传导材料的制作

[0196] 将作为全氟聚醚的PFPE (I) 或 (II)、作为锂盐的选自三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、氟化锂 (LiF) 和碘化锂 (LiI) 中的至少一者进行混合而制作评价用材料。锂盐相对于PFPE的浓度如下述表1所示。需要说明的是,PFPE (I) 为具有由下述式 (I) (m/n 为1.2,数均分子量为5120,末端R以平均为1:0.17的比例存在 CF_3 和 CF_2CF_3) 表示的化学结构的液态的化合物,PFPE (II) 为具有由下述式 (II) (m/n 为1.3,数均分子量为4238) 表示的化学结构的液态的化合物。



[0197]



[0198] 2. 离子传导率的测定

[0199] 对于各个评价用材料,通过利用交流阻抗法测定电阻来确认锂离子传导性。

[0200] 3. 对锂的反应性的评价

[0201] 使PFPE (I) 或 (II) 与金属锂箔接触,确认变色的有无。在确认到变色的情况下,可以说PFPE与锂发生了反应。

[0202] 4. 评价结果

[0203] 将评价结果示于下述表1中。

[0204] [表1]

(表1)

	PFPE	锂盐		离子 传导率 (nS/cm)	与Li的 反应性
	种类	种类	浓度 (M)		
比较例1	PFPE (I)	LiTFSI	0.05	无	无
比较例2	PFPE (I)	LiF	0.05	无	无
比较例3	PFPE (II)	LiTFSI	0.05	无	无
比较例4	PFPE (II)	LiF	0.05	无	无
实施例1	PFPE (I)	LiI	0.01	1.2	无
实施例2	PFPE (I)	LiI	0.05	2.3	无
实施例3	PFPE (II)	LiI	0.01	1.0	无
实施例4	PFPE (II)	LiI	0.05	2.3	无

[0206] 由表1所示的结果可知如下内容。

[0207] (1) 关于比较例1~4,由于使用LiTFSI或LiF作为锂盐,因此不能使锂盐适当地溶解在PFPE中,不能使PFPE表现出锂离子传导性。

[0208] (2) 关于实施例1~4,由于使用LiI作为锂盐,因此能够使LiI溶解在PFPE (I) 或

(II)中。结果,能够使PFPE表现出锂离子传导性。另外,也未确认到PFPE与锂的反应,适合作为例如二次电池用锂离子传导材料。

[0209] 另外,在上述实施例中例示了具有特定化学结构的PFPE,但PFPE的化学结构不限于此。另外,锂离子传导材料中的锂盐的浓度也不限于上述特定的浓度。

[0210] 如上所述,包含规定的全氟聚醚和溶解在上述全氟聚醚中的LiI的材料具有锂离子传导性,并且对锂的反应性低,可以说适合作为例如二次电池中的锂离子传导材料。

[0211] 符号说明

[0212] 10正极

[0213] 11正极活性物质层

[0214] 12正极集电体

[0215] 20电解质层

[0216] 30负极

[0217] 31负极活性物质层

[0218] 32负极集电体

[0219] 100二次电池

100

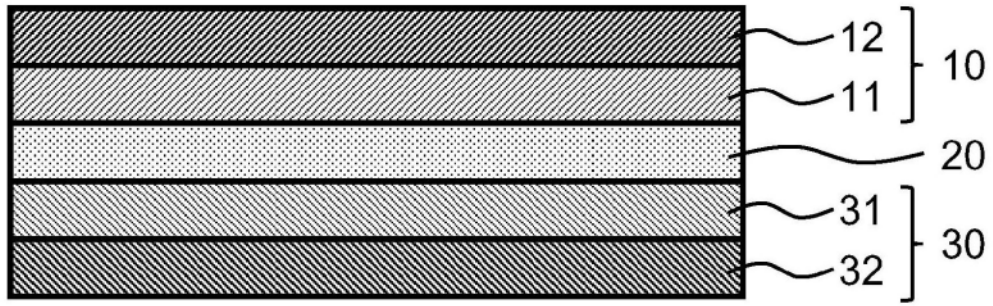


图1