



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119487661 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202380051846.5

(22) 申请日 2023.07.06

(30) 优先权数据

2022-108798 2022.07.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025054 2023.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/010056 JA 2024.01.11

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 山崎穰辉 日高知哉 下冈俊晴

寺田纯平 藤原花英

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 王博 庞东成

(51) Int. Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/054 (2006.01)

H01M 10/0569 (2006.01)

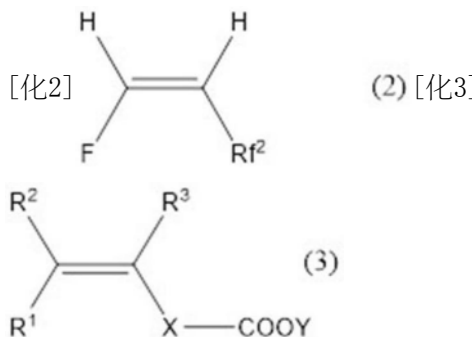
权利要求书3页 说明书97页

(54) 发明名称

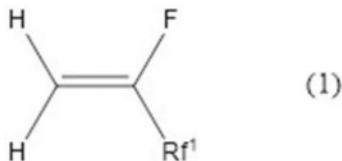
二次电池

(57) 摘要

在使用了由金属构成的负极的电池中,通过减少气体产生量、降低电阻、降低负极中的Mn、Ni等正极中的金属元素的析出量等,实现电池寿命的提高。一种二次电池,该二次电池具有在包含金属的层上层积有氟聚合物的负极,并具有液体电解质,该二次电池的特征在于,金属为选自锂、钠、镁和锌中的至少1种,氟聚合物为具有偏二氟乙烯单元(A)和来自选自由四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式(1)所示的单体、通式(2)所示的单体和通式(3)所示的单体组成的组中的至少1种单体的结构单元(B)的共聚物,液体电解质含



有氟化醚。[化1]



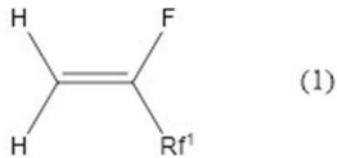
1. 一种二次电池,该二次电池具有在包含金属的层上层积有氟聚合物的负极,并具有液体电解质,该二次电池的特征在于,

金属为选自锂、钠、镁和锌中的至少1种,

氟聚合物为具有偏二氟乙烯单元 (A) 和来自选自由四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式 (1) 所示的单体、通式 (2) 所示的单体和通式 (3) 所示的单体组成的组中的至少1种单体的结构单元 (B) 的共聚物,

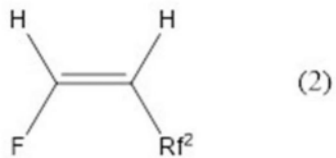
液体电解质含有氟化醚,

[化1]



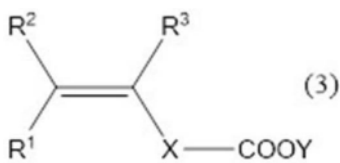
式中, Rf^1 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基,氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-);

[化2]



Rf^2 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基,氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-);

[化3]

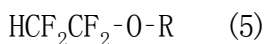


式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、氯原子或碳原子数1~5的烷基; X 是单键或主链由原子数1~20构成的分子量500以下的原子团; Y 表示无机阳离子和/或有机阳离子。

2. 如权利要求1所述的二次电池,其中,所述共聚物中,偏二氟乙烯的含量相对于全部单体单元为30摩尔%~99.5摩尔%。

3. 如权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述氟化醚为下述通式 (5) 所示的化合物,

[化4]



R 为含有或不含有醚基的烷基、或者含有或不含有醚基的氟化烷基。

4. 如权利要求3所述的二次电池,其中,所述通式 (5) 所示的化合物为选自由下述通式所示的化合物组成的组中的至少1种化合物,

[化5]

- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

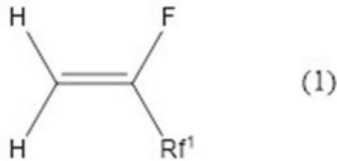
- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_3$
- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$ 。

5. 一种二次电池, 该二次电池具有包含在集电体上直接层积有氟聚合物的层积体的负极, 该二次电池的特征在于,

氟聚合物为具有偏二氟乙烯单元 (A) 和来自选自由四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式 (1) 所示的单体、通式 (2) 所示的单体和通式 (3) 所示的单体组成的组中的至少 1 种单体的结构单元 (B) 的共聚物,

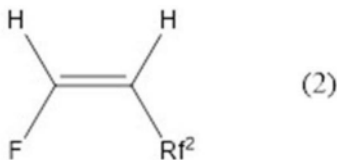
液体电解质含有氟化醚,

[化6]



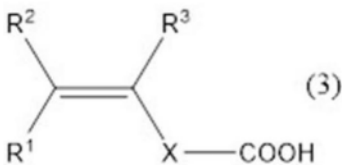
式中, Rf^1 为碳原子数 1 ~ 12 的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为 2 以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-);

[化7]



Rf^2 为碳原子数 1 ~ 12 的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为 2 以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-);

[化8]

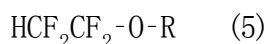


式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、氯原子或碳原子数 1 ~ 5 的烷基; X 是单键或主链由原子数 1 ~ 20 构成的分子量 500 以下的原子团; Y 表示无机阳离子和/或有机阳离子。

6. 如权利要求 5 所述的二次电池, 其中, 所述共聚物中, 偏二氟乙烯的含量相对于全部单体单元为 30 摩尔% ~ 99.5 摩尔%。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的二次电池, 其中, 所述氟化醚为下述通式 (5) 所示的化合物,

[化9]



R 为含有或不含有醚基的烷基、或者含有或不含有醚基的氟化烷基。

8. 如权利要求 7 所述的二次电池, 其中, 所述通式 (5) 所示的化合物为选自由下述通式所示的化合物组成的组中的至少 1 种化合物,

[化10]

- $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$

- $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$
- $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ 。

二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,为了使锂二次电池所代表的碱金属二次电池能够进一步提高能量密度,正在进行将具有高理论容量的碱金属用于负极的碱金属二次电池的研究开发。

[0003] 但是,在使用了碱金属的二次电池的情况下,若反复充放电,则存在电池的寿命缩短的课题。进而,正极活性物质中的过渡金属溶出,向负极堆积,由此还存在电池寿命降低的课题。

[0004] 专利文献1中公开了在锂金属表面利用聚偏二氟乙烯聚合物进行了表面被覆的电极。

[0005] 专利文献2中公开了含有偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的保护膜形成用组合物。记载了通过在锂金属箔膜层上涂布这样的保护膜形成用组合物来形成保护膜。

[0006] 专利文献3中公开了在使用锂金属作为电极的电池中,使用含有氟化醚化合物的电解质液。

[0007] 专利文献4中公开了用树脂被覆电极。

[0008] 专利文献5中公开了在锂金属表面利用聚偏二氟乙烯聚合物进行了表面被覆的电极。

[0009] 专利文献6、7中公开了利用含有聚偏二氟乙烯聚合物和电极活性物质的粘结剂组合物来制造电极。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开2017/140649

[0013] 专利文献2:日本特表2019-515481

[0014] 专利文献3:国际公开2020/246579

[0015] 专利文献4:国际公开2014/132579

[0016] 专利文献5:国际公开2021/123151

[0017] 专利文献6:国际公开2018/092676

[0018] 专利文献7:国际公开2021/015229

发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

[0020] 本公开的目的在于,在使用了由金属构成的负极的电池中,通过减少气体产生量、降低电阻、降低负极中的Mn、Ni等正极中的金属元素的析出量等,实现电池寿命的提高。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本公开涉及一种二次电池,该二次电池具有在包含金属的层上层积有氟聚合物的

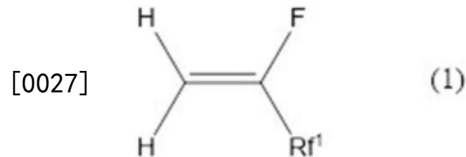
负极,并具有液体电解质,该二次电池的特征在于,

[0023] 金属为选自锂、钠、镁和锌中的至少1种,

[0024] 氟聚合物为具有偏二氟乙烯单元 (A) 和来自选自由四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式 (1) 所示的单体、通式 (2) 所示的单体和通式 (3) 所示的单体组成的组中的至少1种单体的结构单元 (B) 的共聚物,

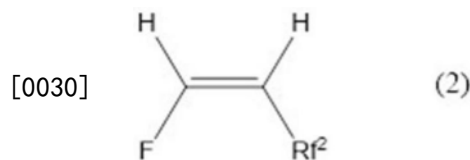
[0025] 液体电解质含有氟化醚。

[0026] [化1]



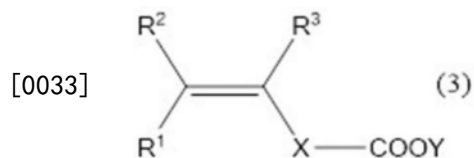
[0028] 式中, Rf^1 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子(-O-)。

[0029] [化2]



[0031] Rf^2 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子(-O-)。

[0032] [化3]



[0034] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、氯原子或碳原子数1~5的烷基。X是单键或主链由原子数1~20构成的分子量500以下的原子团。Y表示无机阳离子和/或有机阳离子。

[0035] 上述共聚物优选的是, 偏二氟乙烯的含量相对于全部单体单元为30摩尔%~99.5摩尔%。

[0036] 上述氟化醚优选为下述通式 (5) 所示的化合物。

[0037] [化4]

[0038] HCF_2CF_2-O-R (5)

[0039] (R为含有或不含有醚基的烷基、或者含有或不含有醚基的氟化烷基。)

[0040] 上述通式 (5) 所示的化合物优选为选自由下述通式所示的化合物组成的组中的至少1种化合物。

[0041] [化5]

[0042] • $HCF_2-CF_2-O-CH_2-CF_2-CF_2H$

[0043] • $HCF_2-CF_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$

[0044] • $HCF_2-CF_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

[0045] • $HCF_2-CF_2-O-CH_2-CF_3$

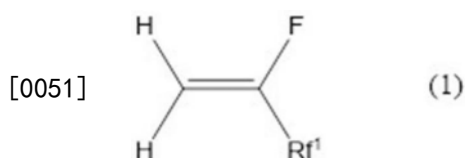
[0046] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$

[0047] 本公开还涉及一种二次电池,该二次电池具有包含在集电体上直接层积有氟聚合物的层积体的负极,该二次电池的特征在于,

[0048] 氟聚合物为具有偏二氟乙烯单元 (A) 和来自选自由四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式 (1) 所示的单体、通式 (2) 所示的单体和通式 (3) 所示的单体组成的组中的至少1种单体的结构单元 (B) 的共聚物,

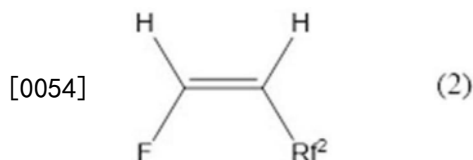
[0049] 液体电解质含有氟化醚。

[0050] [化6]



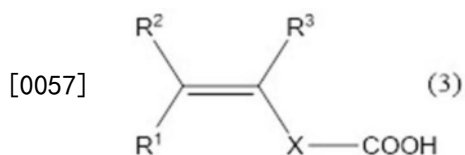
[0052] 式中, Rf^1 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基,氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子(-O-)。

[0053] [化7]



[0055] Rf^2 为碳原子数1~12的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基,氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子(-O-)。

[0056] [化8]



[0058] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、氯原子或碳原子数1~5的烷基。X是单键或主链由原子数1~20构成的分子量500以下的原子团。Y表示无机阳离子和/或有机阳离子。

[0059] 上述共聚物优选的是,偏二氟乙烯的含量相对于全部单体单元为30摩尔%~99.5摩尔%。

[0060] 上述氟化醚优选为下述通式 (5) 所示的化合物。

[0061] [化9]

[0062] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-R}$ (5)

[0063] (R为含有或不含有醚基的烷基、或者含有或不含有醚基的氟化烷基。)

[0064] 上述通式 (5) 所示的化合物优选为选自下述通式所示的化合物组成的组中的至少1种化合物。

[0065] [化10]

[0066] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$

[0067] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

[0068] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

[0069] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_3$

[0070] • $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$

[0071] 发明的效果

[0072] 通过本公开,能够得到正极活性物质中的过渡金属的溶出或气体产生量减少、电阻降低、负极中的Mn、Ni等正极中的金属元素的析出量降低引起的正极劣化的抑制等效果,由此能够实现电池寿命的提高。

具体实施方式

[0073] 以下,详细说明本公开。

[0074] 本公开具有形成有被覆层的负极,并使用含有氟化醚的液体电解质,该被覆层利用具有特定组成的含氟聚合物形成。通过形成这样的被覆层,进而使用特定的液体电解质,与上述专利文献中记载的二次电池相比,能够特别适当地改善上述问题。

[0075] 本公开的二次电池中使用的负极具有以下详细说明书的利用氟聚合物形成的被覆层。此处,上述负极可以是在以锂金属等金属为主体的负极材料上直接形成有利用氟聚合物的被覆的负极(第1方式),也可以是在集电体上形成有利用氟聚合物的被覆层的负极(第2方式)。

[0076] 作为上述第2方式记载的在集电体上形成有利用氟聚合物的被覆层的结构的电极也能够得到上述效果。

[0077] 上述第2方式中,将在集电体上不设置由金属构成的负极材料的层而直接形成有利用氟聚合物的被覆层的负极作为负极。该情况下,在使这样的负极与正极等其他构成电池的层层积,然后进行充电的情况下,通过充电中的电极反应,在集电体上形成锂金属等的金属层。这样的金属层形成于集电体与氟聚合物层之间。即,通过进行充电,成为在由锂金属等金属构成的层上直接形成有利用氟聚合物的被覆的负极,这与上述第1方式的负极相同。

[0078] 因此,适当地发挥出本公开的效果。

[0079] 据推测:本公开的二次电池的负极中,通过使用含有上述偏二氟乙烯单元(A)和结构单元(B)的含氟聚合物而得到特别适合的效果是基于下述作用:通过特定的氟聚合物层与锂离子的相互作用,能够进行均匀的金属析出,能够抑制枝晶的产生。

[0080] 引用文献6、7中公开了在电池领域中使用同样的聚合物。

[0081] 由于它们不具有在金属层上层积有氟聚合物的负极,因此与本公开明显不同。

[0082] 以下,对本公开中使用的聚合物进行详细说明,之后,对负极、电池进行详细说明。

[0083] 本公开中,负极层积有以下详细说明书的氟聚合物。通过具有这样的被覆,可得到上述的效果。在下述说明中,以下将以作为结构单元(B)的四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯为必要的氟聚合物称为氟聚合物1。

[0084] 进而,以下将以作为结构单元(B)的通式(1)所示的单体或通式(2)所示的单体为必要的氟聚合物设为氟聚合物2,以下将以作为结构单元(B)的通式(3)所示的单体为必要的氟聚合物设为氟聚合物3。

[0085] 需要说明的是,以下的记载并不排除使用相当于氟聚合物1、2、3中的两种以上的氟聚合物。即,可以合用选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、通式(1)所示的单体、通式

(2)所示的单体、通式(3)所示的单体组成的组中的任意2种以上的单体。

[0086] 如以下详细说明的那样,根据所使用的共聚成分,共聚比例的优选范围各不相同,但作为整体来看,偏二氟乙烯的含量相对于单体单元优选为30摩尔%~99.5摩尔%。

[0087] (氟聚合物1)

[0088] 氟聚合物1具有基于选自由四氟乙烯、三氟乙烯和三氟氯乙烯组成的组中的至少1种单体的结构单元。

[0089] 氟聚合物1的VdF单元的含量相对于全部单体单元优选为57.0摩尔%以上、更优选为60.0摩尔%以上、进一步优选为63.0摩尔%以上。优选为95.0摩尔%以下、进一步优选为90.0摩尔%以下、最优选为85.0摩尔%以下。

[0090] 氟聚合物1的选自由四氟乙烯、三氟乙烯和三氟氯乙烯组成的组中的至少1种单体的含量相对于全部单体单元优选为5.0摩尔%以上、更优选为8.0摩尔%以上、特别优选为10.0摩尔%以上、最优选为15摩尔%以上,优选为43.0摩尔%以下、更优选为40.0摩尔%以下、进一步优选为38.0摩尔%以下、特别优选为37.0摩尔%以下。

[0091] 作为氟聚合物1,其中,优选仅由VdF单元、TFE单元和任意的非氟化单体单元构成、VdF单元与TFE单元的摩尔比(VdF单元/TFE单元)为57/43~90/10的氟聚合物1。即,氟聚合物1优选为仅由VdF单元和TFE单元构成的二元的共聚物、或仅由VdF单元、TFE单元和非氟化单体单元构成的三元以上的共聚物,且不包含VdF单元和TFE单元以外的氟化单体单元。

[0092] 氟聚合物1含有VdF单元和TFE单元时的VdF单元与TFE单元的摩尔比(VdF单元/TFE单元)优选为57/43~90/10、更优选为60/40~89/11、进一步优选为63/37~88/12、特别优选为63/37~85/15。

[0093] 氟聚合物1的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为161000~2760000、更优选为322000~2530000、进一步优选为600000~2000000。上述重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下测定。

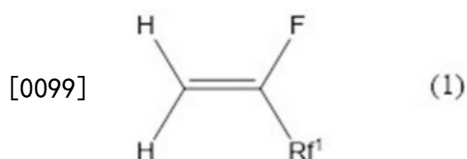
[0094] 氟聚合物1的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000、更优选为140000~1100000。上述数均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下测定。

[0095] 氟聚合物1的熔点优选为100℃~170℃、更优选为110℃~165℃、进一步优选为120℃~163℃。上述熔点如下求出:使用差示扫描量热测定(DSC)装置,以10℃/分钟的速度从30℃升温至220℃,然后以10℃/分钟下降至30℃,再次以10℃/分钟的速度升温至220℃,作为此时的溶解热曲线中的极大值所对应的温度求出。

[0096] (氟聚合物2)

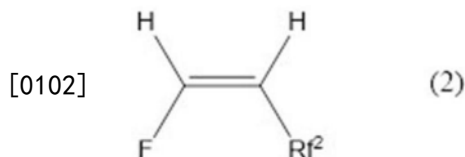
[0097] 氟聚合物2是具有选自由具有下述通式(1)所示的结构的单体单元和选自由下述通式(2)所示的结构组成的组中的至少1种单体单元组成的组中的至少1种共聚单元的氟聚合物。

[0098] [化11]



[0100] 式中, Rf^1 为碳原子数 1 ~ 12 的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为 2 以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-)。

[0101] [化12]



[0103] Rf^2 为碳原子数 1 ~ 12 的直链或带支链的氟烷基或氟化烷氧基, 氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为 2 以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-)。

[0104] 包含选自具有上述通式 (1) 所示的结构的单体单元和具有上述通式 (2) 所示的结构的单体单元组成的组中的至少 1 种共聚单元的氟聚合物在容易得到涂布时的均匀性的方面优异。

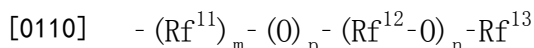
[0105] 通式 (1) 所示的含氟单体中, Rf^1 为碳原子数 1 ~ 12 的直链状或支链状的氟化烷基、或者碳原子数 1 ~ 12 的直链状或支链状的氟化烷氧基。氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为 2 以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子 (-O-)。

[0106] Rf^1 的氟化烷基可以是与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化烷基, 也可以是与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷基。另外, Rf^1 的氟化烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代, 但优选不包含氟原子以外的取代基。

[0107] 另外, Rf^1 的氟化烷氧基可以是与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化烷氧基, 也可以是与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷氧基。另外, Rf^1 的氟化烷氧基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代, 但优选不包含氟原子以外的取代基。

[0108] 作为 Rf^1 的碳原子数, 优选为 1 ~ 10、更优选为 1 ~ 6、进一步优选为 1 ~ 4、特别优选为 1。

[0109] 作为 Rf^1 , 优选通式:



[0111] (式中, Rf^{11} 和 Rf^{12} 独立地为直链状或支链状的碳原子数 1 ~ 4 的氟化亚烷基, Rf^{13} 为直链状或支链状的碳原子数 1 ~ 4 的氟化烷基, p 为 0 或 1, m 为 0 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 4 的整数) 所示的基团。

[0112] Rf^{11} 和 Rf^{12} 的氟化亚烷基可以是与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化亚烷基, 也可以是与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化亚烷基。另外, Rf^{11} 和 Rf^{12} 的氟化亚烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代, 但优选不包含氟原子以外的取代基。 Rf^{11} 和 Rf^{12} 在每次出现时可以相同, 也可以不同。

[0113] 作为 Rf^{11} 的氟化亚烷基, 可以举出 -CHF-、-CF₂-、-CH₂-CF₂-、-CHF-CF₂-、-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-、-CH₂-CF₂-CF₂-、-CHF-CF₂-CF₂-、-CF₂-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-、-CF₂-CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-、-CHF-CF₂-CF₂-CF₂-、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-、-CH(CF₃)-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-CF₂-、-C(CF₃)₂-CF₂- 等, 其中, 优选碳原子数 1 或 2 的过氟化亚烷基, 更优选 -CF₂-。

[0114] 作为 Rf^{12} 的氟化亚烷基, 可以举出 -CHF-、-CF₂-、-CH₂-CF₂-、-CHF-CF₂-、-CF₂-CF₂-、-

CF(CF₃)-、-CH₂-CF₂-CF₂-、-CHF-CF₂-CF₂-、-CF₂-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-、-CF₂-CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-、-CHF-CF₂-CF₂-CF₂-、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-、-CH(CF₃)-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-CF₂-、-C(CF₃)₂-CF₂-等,其中,优选碳原子数1~3的过氟化亚烷基,更优选-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂-CF₂-CF₂-、-CF(CF₃)-CF₂-或CF₂-CF(CF₃)-。

[0115] 作为Rf¹³的氟化烷基,可以是与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化烷基,也可以是与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷基。另外,Rf¹³的氟化烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代,但优选不包含氟原子以外的取代基(例如-CN、-CH₂I、-CH₂Br等)。

[0116] 作为Rf¹³的氟化烷基,可以举出-CH₂F、-CHF₂、-CF₃、-CH₂-CH₂F、-CH₂-CHF₂、-CH₂-CF₃、-CHF-CH₂F、-CHF-CHF₂、-CHF-CF₃、-CF₂-CH₂F、-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₃、-CH₂-CF₂-CH₂F、-CHF-CF₂-CH₂F、-CF₂-CF₂-CH₂F、-CF(CF₃)-CH₂F、-CH₂-CF₂-CHF₂、-CHF-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₂-CHF₂、-CF(CF₃)-CHF₂、-CH₂-CF₂-CF₃、-CHF-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₃、-CH₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CHF-CF₂-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CH(CF₃)-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₂-CF₃、-C(CF₃)₂-CF₃等,其中,优选-CF₃、-CHF-CF₃、-CF₂-CHF₂、-CF₂-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₃、-CF(CF₃)-CF₃、-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃、-CH(CF₃)-CF₂-CF₃或CF(CF₃)-CF₂-CF₃。

[0117] 作为p,优选0。

[0118] 作为m,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。另外,p为0时,m也优选为0。

[0119] 作为n,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0120] 作为重复单元,优选

[0121] -CH₂-CF[-CF₃]-、

[0122] -CH₂-CF[-CF₂CF₃]-、

[0123] -CH₂-CF[-CF₂CF₂CF₃]-、

[0124] -CH₂-CF[-CF₂CF₂CF₂CF₃]-、

[0125] -CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CHF-CF₃]-、

[0126] -CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂-CF₃]-、

[0127] -CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₃]-、

[0128] -CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CH(CF₃)-CF₂-CF₃]-、

[0129] -CH₂-CF[-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-CF₃]-、

[0130] -CH₂-CF[-OCF₂OCF₃]-、

[0131] -CH₂-CF[-OCF₂CF₂CF₂OCF₃]-、

[0132] -CH₂-CF[-CF₂OCFOCF₃]-、

[0133] -CH₂-CF[-CF₂OCF₂CF₂OCF₃]-或

[0134] -CH₂-CF[-O-CF₂-CF₃]-、

[0135] 更优选-CH₂-CF[-CF₃]-。

[0136] 上述式(2)所示的含氟单体(2)中,Rf²为碳原子数1~12的直链状或支链状的氟化烷基、或者碳原子数1~12的直链状或支链状的氟化烷氧基。氟化烷基和氟化烷氧基均在碳原子数为2以上的情况下在碳-碳原子间包含或不包含氧原子(-O-)。

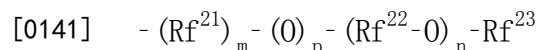
[0137] Rf²的氟化烷基可以是与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化

烷基,也可以是和碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷基。另外, Rf^2 的氟化烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代,但优选不包含氟原子以外的取代基。

[0138] 另外, Rf^2 的氟化烷氧基可以是和碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化烷氧基,也可以是和碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷氧基。另外, Rf^2 的氟化烷氧基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代,但优选不包含氟原子以外的取代基。

[0139] 作为 Rf^2 的碳原子数,优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~4、特别优选为1。

[0140] 作为 Rf^2 , 优选通式:



[0142] (式中, Rf^{21} 和 Rf^{22} 独立地为直链状或支链状的碳原子数1~4的氟化亚烷基, Rf^{23} 为直链状或支链状的碳原子数1~4的氟化烷基, p 为0或1, m 为0~4的整数, n 为0~4的整数) 所示的基团。

[0143] Rf^{21} 和 Rf^{22} 的氟化亚烷基可以是和碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化亚烷基,也可以是和碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化亚烷基。另外, Rf^{21} 和 Rf^{22} 的氟化亚烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代,但优选不包含氟原子以外的取代基。 Rf^{21} 和 Rf^{22} 在每次出现时可以相同,也可以不同。

[0144] 作为 Rf^{21} 的氟化亚烷基,可以举出 $-CHF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-CF_2-$ 等,其中,优选碳原子数1或2的过氟化亚烷基,更优选 $-CF_2-$ 。

[0145] 作为 Rf^{22} 的氟化亚烷基,可以举出 $-CHF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-CF_2-$ 等,其中,优选碳原子数1~3的过氟化亚烷基,更优选 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 或 $CF_2-CF(CF_3)-$ 。

[0146] 作为 Rf^{23} 的氟化烷基,可以是和碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的部分氟化烷基,也可以是和碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代的过氟化烷基。另外, Rf^{23} 的氟化烷基的氢原子可以被氟原子以外的取代基取代,但优选不包含氟原子以外的取代基(例如 $-CN$ 、 $-CH_2I$ 、 $-CH_2Br$ 等)。

[0147] 作为 Rf^{23} 的氟化烷基,可以举出 $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2F$ 、 $-CH_2-CHF_2$ 、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CHF-CH_2F$ 、 $-CHF-CHF_2$ 、 $-CHF-CF_3$ 、 $-CF_2-CH_2F$ 、 $-CF_2-CHF_2$ 、 $-CF_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CH_2F$ 、 $-CHF-CF_2-CH_2F$ 、 $-CF_2-CF_2-CH_2F$ 、 $-CF(CF_3)-CH_2F$ 、 $-CH_2-CF_2-CHF_2$ 、 $-CHF-CF_2-CHF_2$ 、 $-CF_2-CF_2-CHF_2$ 、 $-CF(CF_3)-CHF_2$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CHF-CF_2-CF_3$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CF(CF_3)-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CHF-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_3$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-CF_3$ 、 $-C(CF_3)_2-CF_3$ 等,其中,优选 $-CF_3$ 、 $-CHF-CF_3$ 、 $-CF_2-CHF_2$ 、 $-CF_2-CF_3$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CF(CF_3)-CF_3$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)-CF_2-CF_3$ 或 $CF(CF_3)-CF_2-CF_3$ 。

[0148] 作为 p , 优选0。

[0149] 作为m, 优选为0~2的整数、更优选为0或1、进一步优选为0。另外, p为0时, m也优选为0。

[0150] 作为n, 优选为0~2的整数、更优选为0或1、进一步优选为0。

[0151] 作为重复单元, 优选

[0152] -CHF-CH[-CF₃]-、

[0153] -CHF-CH[-CF₂CF₃]-、

[0154] -CHF-CH[-CF₂CF₂CF₃]-或

[0155] -CHF-CH[-CF₂CF₂CF₂CF₃]-、

[0156] 更优选-CHF-CH[-CF₃]-。

[0157] 上述氟聚合物2优选偏二氟乙烯单元/共聚单元的摩尔比为87/13~20/80。从溶解性的方面出发, 进一步优选为85/15~30/70。

[0158] 上述氟聚合物2可以具有偏二氟乙烯单元和共聚单元以外的结构单元。该情况下, 其他聚合物的含量优选为50摩尔%以下。需要说明的是, 也可以仅由偏二氟乙烯单元和共聚单元构成。其他聚合物的含量更优选为30摩尔%以下、进一步优选为15摩尔%以下。

[0159] 上述氟聚合物2可以使用提供交联部位的单体作为上述其他单体。

[0160] 作为上述提供交联部位的单体没有特别限定, 可以使用例如通式:

[0161] $CX^{12}=CX^1-Rf^1CHR^1X^2$

[0162] (式中, X¹为氢原子、氟原子或CH₃, Rf¹为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, R¹为氢原子或CH₃, X²为碘原子或溴原子)所示的含碘或溴的单体、通式:

[0163] $CF_2=CF_2O(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^3$

[0164] (式中, m为0~5的整数, n为1~3的整数, X³为氰基、羧基、烷氧基羰基、碘原子、或溴原子)所示的单体、通式:

[0165] $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^4$

[0166] (式中, m为0~5的整数, n为1~3的整数, X⁴为氰基、羧基、烷氧基羰基、碘原子、溴原子、或-CH₂OH)所示的单体作为其他单体。

[0167] 其中, 优选为选自由CF₂=CF₂O(CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN)、CF₂=CF₂O(CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH)、CF₂=CF₂O(CF₂CF₂CH₂I)、CF₂=CF₂O(CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂I)、CH₂=CFCF₂O(CF₃)OCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CN、CH₂=CFCF₂O(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOH和CH₂=CFCF₂O(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OH组成的组中的至少1种。

[0168] 上述氟聚合物2优选为含氟弹性体。含氟弹性体是具有低玻璃化转变温度的非晶性的氟系聚合物。另外, 也可以含有基于提供交联部位的单体的重复单元, 但本公开的一个实施方式中, 不含有交联剂。

[0169] 上述含氟弹性体的玻璃化转变温度优选为25℃以下。更优选玻璃化转变温度为0℃以下。玻璃化转变温度进一步优选为-5℃以下、最优选为-10℃以下。进而, 也能够为-20℃以下。此处, 关于玻璃化转变温度, 使用差示扫描量热计(日立高新技术公司制、X-DSC823e), 冷却至-75℃后, 将试样10mg以20℃/分钟升温, 由此得到DSC曲线, 将表示DSC曲线的二次转变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。

[0170] 上述含氟弹性体优选为非晶质。非晶质是指在上述DSC曲线中不存在熔点峰。

[0171] 这样的低T_g且为非晶质的含氟弹性体在容易溶解于溶剂、对电极赋予柔软性、赋予易加工性的方面特别优选。

[0172] 上述含氟弹性体是由偏二氟乙烯单元、上述共聚单元、以及根据需要的能够与它们共聚的其他单体构成的共聚物,优选偏二氟乙烯单元/共聚单元的摩尔比为99.5/0.5~80/20,其他单体单元为全部单体单元的0~15摩尔%。

[0173] 含氟弹性体优选为仅由偏二氟乙烯、共聚单元和其他单体构成的共聚物。

[0174] 本公开中使用的氟聚合物2优选具有0.001摩尔%~10摩尔%(其中,将来自偏二氟乙烯的结构单元与共聚单元的合计设为100摩尔%)的来自共聚单元的结构单元,更优选具有0.01摩尔%~5摩尔%,特别优选具有0.01摩尔%~3.0摩尔%。另外,优选具有90摩尔%~99.999摩尔%的来自偏二氟乙烯的结构单元,更优选具有95摩尔%~99.75摩尔%,特别优选具有96摩尔%~99.63摩尔%。共聚单元为0.01摩尔%以上的情况下,聚合物溶剂的粘度不会变得过高,能够防止聚合物溶剂的涂布变得困难。

[0175] 氟聚合物2的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为161000~2760000、更优选为322000~2530000、进一步优选为600000~2000000。上述重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下测定。

[0176] 氟聚合物2的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000、更优选为140000~1100000。上述数均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃下测定。

[0177] 氟聚合物2的玻璃化转变温度优选为25℃以下、更优选为20℃以下、进一步优选为15℃以下、进一步优选为0℃以下、进一步优选为-5℃以下、最优为-10℃以下。氟聚合物2的玻璃化转变温度优选为-25℃以上、更优选为-23℃以上、进一步优选为-20℃以上。此处,关于玻璃化转变温度,使用差示扫描量热计(日立高新技术公司制、X-DSC823e),冷却至-75℃后,将试样10mg以20℃/分钟升温,由此得到DSC曲线,将表示DSC曲线的二次转变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度求出。

[0178] 氟聚合物2的121℃的门尼粘度(ML1+10(121℃))优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上、特别优选为15以上,可以为200以下。

[0179] 氟聚合物2的140℃的门尼粘度(ML1+10(121℃))优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上、特别优选为15以上,可以为200以下。

[0180] 门尼粘度是依据ASTM-D1646-15和JIS K6300-1:2013测定的值。

[0181] 上述氟聚合物2优选末端结构满足下述不等式:

[0182] $0.01 \leq ([-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{COOH}]) / ([-\text{CH}_3] + [-\text{CF}_2\text{H}] + [-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{CH}_2\text{I}] + [-\text{OC}(\text{O})\text{RH}] + [-\text{COOH}]) \leq 0.25$

[0183] (式中,R表示碳原子数1~20的烷基)。更优选为 $0.03 \leq ([-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{COOH}]) / ([-\text{CH}_3] + [-\text{CF}_2\text{H}] + [-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{CH}_2\text{I}] + [-\text{OC}(\text{O})\text{RH}] + [-\text{COOH}]) \leq 0.20$ 。

[0184] 通过使末端官能团满足上述式,密合性、柔软性变得良好,具有优异的功能。

[0185] 即,[-CH₂OH]、[-COOH]具有羟基、羧基这样的亲和性高的官能团,因此,在与电解液的亲和性高的方面是优选的。

[0186] 因此,若以一定以上的比例含有这些官能团量,则在密合性优异方面优选。另一方

面,若 $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $[-\text{COOH}]$ 的量过剩,则柔软性降低。从这样的方面出发,优选 $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $[-\text{COOH}]$ 在上述范围内。

[0187] 需要说明的是,满足上述通式并不意味着在上述氟聚合物2末端中具有 $[-\text{CH}_3]$ 、 $[-\text{CF}_2\text{H}]$ 、 $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $[-\text{CH}_2\text{I}]$ 、 $[-\text{OC}(\text{O})\text{RH}]$ 、 $[-\text{COOH}]$ 全部官能团,而是意味着它们之中存在的末端基团的个数比在上述范围内。

[0188] 树脂的各末端基团的存在量可以通过基于NMR的分析来进行。

[0189] NMR的末端基团分析通过质子的溶液NMR法进行测定。分析样品以丙酮-d6为溶剂,调整为20wt%溶液,进行测定。

[0190] 基准峰是将丙酮的峰顶设为2.05ppm

[0191] 测定装置:Varian公司制VNMR400

[0192] 共振频率:399.74(Sfrq)

[0193] 脉冲宽度:45°

[0194] 各末端对应于以下的峰位置。

[0195] $[-\text{CH}_3]$:1.72~1.86ppm

[0196] $[-\text{CF}_2\text{H}]$:6.1~6.8ppm

[0197] $[-\text{CH}_2\text{OH}]$:3.74~3.80ppm

[0198] $[-\text{CH}_2\text{I}]$:3.87~3.92ppm

[0199] $[-\text{OC}(\text{O})\text{RH}]$:1.09~1.16ppm

[0200] $[-\text{COOH}]$:10~15ppm

[0201] 基于通过上述测定确定的各峰的积分值,由各峰强度计算出官能团量,基于其结果用下式计算。

[0202] $([-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{COOH}]) / ([-\text{CH}_3] + [-\text{CF}_2\text{H}] + [-\text{CH}_2\text{OH}] + [-\text{CH}_2\text{I}] + [-\text{OC}(\text{O})\text{RH}] + [-\text{COOH}])$

[0203] 另外,使 $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $[-\text{COOH}]$ 为上述规定范围内的方法没有特别限定,可以通过公知的方法(例如,使用的引发剂的选择、使用量等)进行控制。

[0204] 为了使密合性、柔软性良好,使在溶剂中的溶解性良好,上述氟聚合物2的数均分子量(Mn)优选为7000~5000000,重均分子量(Mw)优选为10000~10000000,Mw/Mn优选为1.0~30.0,进一步优选为1.5~25.0。上述数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和Mw/Mn是通过GPC法测定的值。

[0205] 上述氟聚合物2可以通过一般的自由基聚合法来制造。聚合形态可以为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合中的任一形态,从工业上容易实施的方面出发,优选为乳液聚合。

[0206] 在聚合中,可以使用聚合引发剂、链转移剂、表面活性剂和溶剂,可以分别使用现有公知的物质。在共聚物的聚合中,可以使用油溶性自由基聚合引发剂或水溶性自由基引发剂作为聚合引发剂。

[0207] 作为油溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,可以举出例如下述物质作为代表性示例:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类;二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类;以及二(ω -氢-十二氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)

过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω -氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω -氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω -氯-十四氟辛酰基)过氧化物、 ω -氢-十二氟庚酰基- ω -氢十六氟壬酰基-过氧化物、 ω -氯-六氟丁酰基- ω -氯-十氟己酰基-过氧化物、 ω -氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十氟二十二酰基)过氧化物的二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类等。

[0208] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等。也可以同时包含亚硫酸盐类、亚硫酸盐类这样的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1倍~20倍。

[0209] 自由基聚合引发剂的添加量没有特别限定,按照聚合速度不会显著降低的程度的量(例如相对于水的浓度为数ppm)以上在聚合初期一次性地、或逐次地、或连续地添加即可。上限为能够从装置面除去聚合反应热的范围。

[0210] 作为溶剂,优选为不具有链转移性的溶剂。在溶液聚合的情况下,可以举出二氯五氟丙烷(R-225),在乳液聚合和悬浮聚合的情况下,可以举出水、水与水溶性有机溶剂的混合物、或者水与非水溶性有机溶剂的混合物。

[0211] 上述聚合中,作为链转移剂,例如除了丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯类以外,还可以举出异戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、异丙醇、丙酮、各种硫醇、四氯化碳、环己烷等。

[0212] 也可以使用溴化合物或碘化合物作为链转移剂。作为使用溴化合物或碘化合物进行的聚合方法,可以举出例如在实质上无氧的状态下、在溴化合物或碘化合物的存在下边加压一边在水介质中进行乳液聚合的方法(碘转移聚合法)。作为使用的溴化合物或碘化合物的代表例,可以举出例如通式:



[0214] (式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^2 为碳原子数1~16的饱和或不饱和的氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数1~3的烷基,该 R^2 包含或不包含氧原子)所示的化合物。

[0215] 作为碘化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0216] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0217] 关于通过上述方法得到的聚合物,在乳液聚合的情况下,可以通过使完成聚合的

分散液沉析,并进行水洗、脱水、干燥而获得粉体状态的聚合物。沉析可以通过添加硫酸铝等无机盐或无机酸、或赋予机械剪切力、或冷冻分散液而进行。在悬浮聚合的情况下,可以通过从完成聚合的分散液中回收并干燥而获得粉体状态的聚合物。在溶液聚合的情况下,可以将包含聚合物的溶液直接干燥而获得,也可以通过滴加不良溶剂并精制而获得。

[0218] 作为氟聚合物2,可以使用1种,也可以使用2种以上。特别地,也可以是合用分子结构不同的两种共聚物的方式。

[0219] (氟聚合物3)

[0220] 本公开中使用的氟聚合物可以含有偏二氟乙烯与上述式(3)所示的单体的共聚物。

[0221] 上述式(3)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、氯原子或碳原子数1~5的烷基,从聚合反应的方面出发,特别期望 R^1 、 R^2 为空间位阻小的取代基,优选氢或碳原子数1~3的烷基,优选为氢或甲基。

[0222] 上述式(3)中,X是单键或主链由原子数1~20构成的分子量500以下的原子团即可,优选为200以下。另外,作为为原子团时的分子量的下限,没有特别限定,通常为15。若为该范围,则从适宜地抑制电极合剂浆料的凝胶化的方面出发是优选的。

[0223] 此外,上述式(3)中,X可以为下述式(3-1)所示的结构。

[0224] $-COO-X' \cdot \cdot \cdot (3-1)$

[0225] 上述式(3-1)中, X' 是主链由原子数1~18构成的分子量456以下的原子团,优选主链由原子数1~13构成,更优选主链由原子数1~8构成,分子量优选为156以下。另外, X' 作为原子团的分子量的下限没有特别限定,通常为14。若为该范围,从聚合性的方面出发是优选的。需要说明的是,主链的原子数不包括氢原子的数量。另外,主链的原子数是指以最少的原子数连结式(3)中的X的右侧所记载的羧基与X的左侧所记载的基团($R^1R^2C=CR^3-$)的链的骨架部分的原子数。另外,X可以通过包含官能团作为侧链而分支。X中包含的侧链可以为1个,也可以包含多个。

[0226] 上述通式(3)中的Y表示无机阳离子和/或有机阳离子。

[0227] 作为无机阳离子,可以举出H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等的阳离子。作为有机阳离子,可以举出 NH_4 、 NH_3R^{15} 、 $NH_2R^{15}_2$ 、 NHR^{15}_3 、 NR^{15}_4 (R^{15} 独立地表示碳原子数1~4的烷基)等的阳离子。作为Y,优选H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 NH_4 ,更优选H、Li、Na、K、Mg、Al、 NH_4 ,进一步优选H、Li、Al、 NH_4 ,特别优选H。需要说明的是,为了方便起见,无机阳离子和有机阳离子的具体例省略符号和价数而记载。

[0228] 此外,上述式(3)所示的单体优选为含极性基团的化合物。作为含极性基团的化合物,可以举出例如包含羧基、环氧基、羟基、磺酸基等的化合物,其中优选为包含羧基的化合物。从电极活性物质与集电体的良好的粘结性的方面出发,优选上述式(3)所示的含极性基团的化合物包含羧基。

[0229] 作为式(3)所示的含极性基团的化合物,具体而言,可以举出例如丙烯酸(AA)、丙烯酸2-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-羧基乙酯、丙烯酰氧基乙基琥珀酸(AES)、丙烯酰氧基丙基琥珀酸(APS)等,其中优选丙烯酸、丙烯酸2-羧基乙酯、丙烯酰氧基乙基琥珀酸和丙烯酰氧基丙基琥珀酸。本公开中,作为式(1)所示的含极性基团的化合物,可以包含1种或2种以上。

[0230] 本公开中使用的氟聚合物3优选具有0.01摩尔%~10摩尔%(其中,将来自偏二氟

乙烯的结构单元与来自式(3)所示的单体的结构单元的合计设为100摩尔%)的来自式(3)所示的单体的结构单元,更优选具有0.20摩尔%~7摩尔%,特别优选具有0.30摩尔%~4摩尔%。另外,优选具有90摩尔%~99.99摩尔%的来自偏二氟乙烯的结构单元,更优选具有93摩尔%~99.75摩尔%,特别优选具有96摩尔%~99.63摩尔%。来自式(3)所示的单体的结构单元为0.01摩尔%以上的情况下,式(3)在氟聚合物内所占的比例不会变得过小,能够得到抑制氟聚合物溶液的凝胶化的效果。另外,来自式(3)所示的单体的结构单元为10摩尔%以下的情况下,粘度不会变得过高,能够防止涂布变得困难。

[0231] 需要说明的是,氟聚合物3的偏二氟乙烯单元的量 and 上述式(3)所示的单体单元的量通常可以通过共聚物的¹H NMR光谱或中和滴定来求出。

[0232] 本公开中使用的氟聚合物3也可以具有偏二氟乙烯和上述式(3)所示的单体以外的其他单体的成分。例如,可以举出能够与偏二氟乙烯共聚的氟系单体或乙烯、丙烯等烃系单体、以及能够与上述式(3)共聚的单体。作为能够与偏二氟乙烯共聚的氟系单体,可以举出氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、以全氟甲基乙烯基醚为代表的全氟烷基乙烯基醚等。作为能够与上述式(3)共聚的单体,可以举出(甲基)丙烯酸、以(甲基)丙烯酸甲酯为代表的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物等。需要说明的是,其他单体可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0233] 上述氟聚合物3具有上述其他单体的情况下,若将构成氟聚合物3的全部单体单元设为100摩尔%,则优选具有0.01摩尔%~10摩尔%的其他单体单元。

[0234] 本公开中使用的氟聚合物3通过GPC(凝胶渗透色谱)测定求出的重均分子量通常为5万至150万的范围。

[0235] 上述氟聚合物3可以通过利用现有公知的方法使偏二氟乙烯与上述式(3)所示的单体中的至少一者聚合而得到。关于聚合方法,没有特别限定,可以举出例如悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等方法。其中,从后处理的容易性等方面出发,聚合方法优选为水系的悬浮聚合或乳液聚合。另外,聚合中使用的偏二氟乙烯和上述式(3)所示的单体分别为已知的化合物,可以使用一般的市售品。

[0236] 上述氟聚合物3通常优选将偏二氟乙烯90质量份~99.9质量份和上述式(3)所示的单体0.1质量份~10质量份、进一步优选将偏二氟乙烯95质量份~99.9质量份和上述式(3)所示的单体0.1质量份~5质量份共聚而得到(其中,将偏二氟乙烯和上述式(3)所示的单体的合计设为100质量份)。

[0237] 上述氟聚合物3的特性粘度 η_i 优选为0.5dl/g~5.0dl/g、更优选为1.0dl/g~4.0dl/g、进一步优选为1.5dl/g~3.5dl/g。若特性粘度为上述范围,则不会产生由氟树脂溶液的固体成分降低导致的生产率的恶化、在涂布电极合剂时不会产生电极的厚度不均,从能够容易地进行电极制作的方面出发是优选的。

[0238] 需要说明的是,上述特性粘度 η_i 可以将聚合物80mg溶解于20ml的N,N-二甲基甲酰胺中,在30℃的恒温槽内使用乌氏粘度计通过下式求出。

[0239] $\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$

[0240] 上述式中, η 为聚合物溶液的粘度, η_0 为作为溶剂的N,N-二甲基甲酰胺的粘度,C为0.4g/dl。

[0241] 若特性粘度为上述范围,则不会产生由氟树脂溶液的固体成分降低导致的生产率

的恶化、在涂布电极合剂时不会产生电极的厚度不均,从能够容易地进行电极制作的方面出发是优选的。

[0242] (负极)

[0243] 本公开的二次电池中的负极优选包含选自自由锂、钠、镁和锌组成的组中的至少1种金属元素的金属状态的层。

[0244] 需要说明的是,上述第1方式中,负极必须包含选自自由锂、钠、镁和锌组成的组中的至少1种金属元素的金属状态的层。

[0245] 上述第2方式中,在制造电极的时刻,不具有金属状态的层。其后通过充电形成的金属元素的金属状态的层优选由选自自由锂、钠、镁和锌组成的组中的至少1种金属元素构成。

[0246] 这些之中,最优选使用锂金属单质或含有其的合金,最优选为锂金属单质。

[0247] 负极的制造可以通过金属箔的一般制造方法来进行。另外,在使用合金材料的情况下,也使用通过蒸镀法、溅射法、镀膜法等方法形成含有上述负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)的方法。

[0248] 负极板的厚度根据所使用的正极板而设计,没有特别限制,减去芯材的金属箔厚度而得的合剂层的厚度通常为 $15\mu\text{m}$ 以上、优选为 $20\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,另外,通常为 $300\mu\text{m}$ 以下、优选为 $280\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0249] (负极用集电体)

[0250] 作为负极用集电体的材质,可以举出:铝、钛、钽、不锈钢、镍、铜等金属、或者其合金等金属材料;碳布、碳纸等碳材料。其中,优选金属材料、特别是铝、铜或其合金。

[0251] 作为集电体的形状,在金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、金属板网、冲压金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些之中,优选金属薄膜。需要说明的是,薄膜可以适宜形成为网状。薄膜的厚度是任意的,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,另外,通常为 1mm 以下、优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。若薄膜薄于该范围,则作为集电体所需要的强度有时不足。相反,若薄膜厚于该范围,则处理性有时受损。

[0252] 另外,从降低电接触电阻的方面出发,也优选在集电体的表面涂布有导电助剂。作为导电助剂,可以举出碳或金、铂、银等贵金属类。

[0253] 集电体与负极活性物质层的厚度之比没有特别限定,(即将注入液体电解质之前的单面的负极活性物质层的厚度)/(集电体的厚度)的值优选为20以下、更优选为15以下、最优选为10以下,另外,优选为0.5以上、更优选为0.8以上、最优选为1以上的范围。若超过该范围,则在高电流密度充放电时,集电体有时会产生焦耳热引起的发热。若小于该范围,则集电体的体积比增加,电池的容量有时减少。

[0254] 利用上述氟聚合物的被覆优选干燥前的涂布厚度为 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 。通过设为这样的范围内,能够适当地发挥本公开的效果。

[0255] (负极的制造方法)

[0256] 本公开的负极的制造可以通过将上述聚合物的溶液涂布在负极材料或集电体上并干燥的方法、通过压延粘贴的方法来得到。

[0257] 制成聚合物的溶液时的溶剂可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基

丙酰胺、N-乙基-2-吡咯烷酮和N-丁基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基丙胺、二乙醚、环氧丙烷、四氢呋喃等。

[0258] 聚合物的溶液中的聚合物相对于聚合物的溶液整体优选为3质量%~40质量%、更优选为5质量%~15质量%。

[0259] 干燥后的涂布层的密度优选为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选为 $1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0260] 干燥后的涂布层的厚度可以由聚合物的溶液中的氟聚合物重量份和涂布于负极材料或集电体的涂布层的厚度算出。

[0261] 第2方式中,通过将形成有涂布层的集电极投入到液氮中进行冷冻干燥,将该冷冻干燥样品相对于涂布层垂直地切断,由此制作截面观察用的样品,用扫描电子显微镜(SEM)观察该样品的涂布层截面,由此也能够测定干燥后的涂布层的厚度。

[0262] 干燥后的涂布层的密度可以通过由干燥前后的涂布层的重量变化算出重量并除以干燥后的涂布层的体积来算出。

[0263] (电池)

[0264] 本公开为一种二次电池,其具备上述的负极,并且具有含有氟化醚作为必要成分的液体电解质。以下,对上述氟化醚和含有其的液体电解质进行详细说明。在使用含有氟化醚的电解液并使用上述负极的情况下,特别能够减少枝晶的形成,从这方面出发是优选的。

[0265] (氟化醚)

[0266] 液体电解质优选包含电解液溶剂整体中小于90质量%的氟化醚。

[0267] 作为氟化醚没有特别限定,只要是一部分包含氟的醚化合物就没有特别限定。

[0268] 作为上述氟化醚,可以举出下述通式(I)所示的其他氟化醚。

[0269] $\text{Rf}^4\text{-O-Rf}^5$ (I)

[0270] (式中, Rf^4 和 Rf^5 相同或不同,为碳原子数1~10的烷基或碳原子数1~10的氟化烷基。其中, Rf^4 和 Rf^5 中的至少一者为氟化烷基。)

[0271] 通过含有其他氟化醚,液体电解质的阻燃性提高,并且高温高电压下的稳定性、安全性提高。

[0272] 上述通式(I)中, Rf^4 和 Rf^5 中的至少一者为碳原子数1~10的氟化烷基即可,从进一步提高液体电解质的阻燃性和高温高电压下的稳定性、安全性的方面出发,优选 Rf^4 和 Rf^5 均为碳原子数1~10的氟化烷基。该情况下, Rf^4 和 Rf^5 可以相同,也可以相互不同。

[0273] 其中,更优选 Rf^4 和 Rf^5 相同或不同, Rf^4 为碳原子数3~6的氟化烷基,并且 Rf^5 为碳原子数2~6的氟化烷基。

[0274] 若 Rf^4 和 Rf^5 的合计碳原子数过少,则氟化醚的沸点变得过低,另外,若 Rf^4 或 Rf^5 的碳原子数过多,则电解质盐的溶解性降低,与其他溶剂的相容性也开始出现不良影响,另外,粘度上升,因此倍率特性降低。 Rf^4 的碳原子数为3或4、 Rf^5 的碳原子数为2或3时,从沸点和倍率特性优异的方面出发是有利的。

[0275] 作为这样的氟化醚,可以举出例如下述通式(10)所示的氟化醚。

[0276] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-R}$ (10)

[0277] (式中,R为含有或不含有醚基的烷基、或者含有或不含有醚基的氟化烷基。)

[0278] 以下,首先,对通式(10)所示的氟化醚化合物进行详细说明,然后,进一步对上述通式(10)所示的氟化醚化合物以外的氟化醚化合物(以下有时将其记为“其他氟化醚化合

物”)说明。

[0279] 本公开中,也可以将上述通式(10)所示的氟化醚化合物与“其他氟化醚化合物”合用使用。

[0280] 上述通式(10)所示的化合物中,氟化烷基优选为碳原子数1~10的氟化烷基。其中,更优选为碳原子数2~6的氟化烷基。

[0281] 上述通式(10)所示的化合物中,若氟化烷基的碳原子数过少,则沸点降低,电解液的挥发性变高,另外,若碳原子数过多,则粘度增加,输出特性降低。

[0282] 上述通式(10)所示的化合物的含氟率优选为40质量%~75质量%。具有该范围的含氟率时,不燃性与相容性的平衡特别优异。另外,从耐氧化性、安全性良好的方面出发也优选。

[0283] 上述含氟率的下限更优选为43质量%、进一步优选为45质量%、特别优选为50质量%。上限更优选为70质量%、进一步优选为66质量%。

[0284] 需要说明的是,氟化醚的含氟率是基于氟化醚的结构式按照{(氟原子的个数×19)/氟化醚的分子量}×100(%)算出的值。

[0285] 作为R,可以举出例如-CH₂CF₂CF₃、-CF₂CFHCF₃、-CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CH₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CFHCF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF(CF₃)CF₂H、-CF₂CF₂H、-CH₂CF₂H、-CH₂CF₃、-CF₂CH₃、-CH₂-CH₃、CH₂-CH₂-CH₃、CH₂-CH₂-CH₂-CH₃、-CH₂CH₂-O-CF₂CF₂H、-CH₂CH₂-O-CH₃、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-CH₂CH₂-O-CF₃、-CH₂CH₂-O-CH₂CF₃、-CH₂CH₂-O-CF₂CF₂H、-CH₂CH₂-O-CF₂H、-CH₂CH₂-O-CH₂CF₂H等。

[0286] 作为上述通式(10)所示的化合物的具体例,可以举出例如HCF₂CF₂-O-CH₂CF₂CF₂H、HCF₂CF₂-O-CH₂CF₂CF₃、HCF₂CF₂-O-CH₂CF₃、HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-CH₃、HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃、HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-O-CF₂-CF₂H等。

[0287] 作为上述通式(10)所示的氟化醚,特别优选为选自由下述通式(12)~(14)所示的氟化醚组成的组中的至少1种氟化醚。

[0288] HCF₂CF₂-O-CH₂CF₂CF₂H(12)

[0289] HCF₂CF₂-O-CH₂CF₂CF₃(13)

[0290] HCF₂CF₂-O-CH₂CF₃(14)

[0291] 特别是,通过在液体电解质中包含上述通式(12)~(14)所示的氟化醚作为添加剂,在降低电解液的闪点方面是有利的。

[0292] 作为上述其他氟化醚(即,不是上述通式(10)所示的物质的氟化醚),可以举出以下的氟化醚。

[0293] 上述其他氟化醚的含氟率优选为40质量%~75质量%。具有该范围的含氟率时,不燃性与相容性的平衡特别优异。另外,从耐氧化性、安全性良好的方面出发也优选。

[0294] 上述含氟率的下限更优选为45质量%、进一步优选为50质量%、特别优选为55质量%。上限更优选为70质量%、进一步优选为66质量%。

[0295] 需要说明的是,其他氟化醚的含氟率是基于其他氟化醚的结构式按照{(氟原子的个数×19)/其他氟化醚的分子量}×100(%)算出的值。

[0296] 作为Rf⁴,可以举出例如CF₃CF₂CH₂-、CF₃CFHCF₂-、HCF₂CF₂CF₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CH₂-、CF₃CFHCF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CF₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF(CF₃)

CH₂-等。另外,作为Rf⁴,可以举出例如-CH₂CF₂CF₃、-CF₂CFHCF₃、-CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CH₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CFHCF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF(CF₃)CF₂H、-CF₂CF₂H、-CH₂CF₂H、-CF₂CH₃等。

[0297] 作为上述其他氟化醚的具体例,可以举出例如HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、C₆F₁₃OCH₃、C₆F₁₃OC₂H₅、C₈F₁₇OCH₃、C₈F₁₇OC₂H₅、CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂OCH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OC₄H₉、HCF₂CF₂OCH₂CH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OCH₂CH(CH₃)₂等。

[0298] 其中,在单末端或双末端包含HCF₂的物质的极化性优异,能够提供沸点高的其他氟化醚。其他氟化醚的沸点优选为67℃~120℃。更优选为80℃以上、进一步优选为90℃以上。

[0299] 作为这种其他氟化醚,可以举出例如CF₃CH₂OCF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCH₂CF₂CF₂H、CF₃CFHCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H等中的1种或2种以上。

[0300] 其中,从高沸点、与其他溶剂的相容性、电解质盐的溶解性良好的方面出发是有利的,因此优选为选自HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃(沸点106℃)、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃(沸点82℃)组成的组中的至少1种,更优选HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃(沸点106℃)。

[0301] 上述氟化醚的含量在液体电解质中优选小于90质量%。

[0302] 通过为该范围内,能够作为良好的液体电解质使用。即,若含量变多,则液体电解质的浓度变高,另外,离子传导率下降,因此电池的寿命下降。

[0303] 上述下限优选为3质量%、进一步优选为5质量%。上述上限优选为70质量%、进一步优选为60质量%。

[0304] 在使用上述通式(10)所示的氟化醚的情况下,优选使上述氟化醚的含量为上述范围内。

[0305] (液体电解质中的氟化醚以外的成分)

[0306] 本公开的液体电解质优选包含氟化醚以外的成分。以下对能够混配到这样的液体电解质中的成分进行详细说明。

[0307] 上述溶剂优选包含选自碳酸酯和羧酸酯组成的组中的至少1种。

[0308] 上述碳酸酯可以为环状碳酸酯,也可以为链状碳酸酯。

[0309] 上述环状碳酸酯可以为非氟化环状碳酸酯,也可以为氟化环状碳酸酯。

[0310] 作为上述非氟化环状碳酸酯,可以举出非氟化饱和环状碳酸酯,优选具有碳原子数2~6的亚烷基的非氟化饱和亚烷基碳酸酯,更优选具有碳原子数2~4的亚烷基的非氟化饱和亚烷基碳酸酯。

[0311] 其中,作为上述非氟化饱和环状碳酸酯,从介电常数高、粘度适宜的方面出发,优选选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸顺式-2,3-亚戊酯、碳酸顺式-2,3-亚丁酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸1,2-亚丁酯和碳酸亚丁酯组成的组中的至少1种。

[0312] 上述非氟化饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0313] 在包含上述非氟化饱和环状碳酸酯的情况下,上述非氟化饱和环状碳酸酯的含量

相对于上述溶剂优选为5体积%~90体积%、更优选为10体积%~60体积%、进一步优选为15体积%~45体积%。

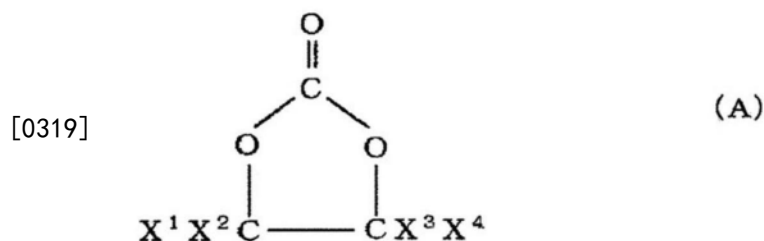
[0314] 上述氟化环状碳酸酯为具有氟原子的环状碳酸酯。包含氟化环状碳酸酯的溶剂在高电压下也可以适宜地使用。

[0315] 需要说明的是,本说明书中,“高电压”是指4.2V以上的电压。另外,“高电压”的上限优选为4.9V。

[0316] 上述氟化环状碳酸酯可以为氟化饱和环状碳酸酯,也可以为氟化不饱和环状碳酸酯。

[0317] 上述氟化饱和环状碳酸酯为具有氟原子的饱和环状碳酸酯,具体而言,可以举出下述通式(A)

[0318] [化13]



[0320] (式中, $X^1 \sim X^4$ 相同或不同,分别表示-H、-CH₃、-C₂H₅、-F、具有或不具有醚键的氟化烷基、或者具有或不具有醚键的氟化烷氧基。其中, $X^1 \sim X^4$ 中的至少1者为-F、具有或不具有醚键的氟化烷基、或者具有或不具有醚键的氟化烷氧基)所示的化合物。上述氟化烷基为-CF₃、-CF₂H、-CH₂F等。

[0321] 若包含上述氟化饱和环状碳酸酯,则在将本公开的液体电解质应用于高电压锂离子二次电池等的情况下,液体电解质的抗氧化性提高,可得到稳定且优异的充放电特性。

[0322] 需要说明的是,本说明书中,“醚键”为-O-表示的键。

[0323] 从介电常数、抗氧化性良好的方面出发,优选 $X^1 \sim X^4$ 中的1个或2个为-F、具有或不具有醚键的氟化烷基、或者具有或不具有醚键的氟化烷氧基。

[0324] 由于能够期待低温下的粘性的降低、闪点的上升、以及电解质盐的溶解性的提高, $X^1 \sim X^4$ 优选为-H、-F、氟化烷基(a)、具有醚键的氟化烷基(b)、或者氟化烷氧基(c)。

[0325] 上述氟化烷基(a)是将烷基所具有的氢原子中的至少1个用氟原子取代而得到的。氟化烷基(a)的碳原子数优选为1~20、更优选为1~17、进一步优选为1~7、特别优选为1~5。若碳原子数过大,则有可能低温特性降低、或者电解质盐的溶解性降低,若碳原子数过少,则有时观察到电解质盐的溶解性的降低、放电效率的降低、进而粘性的增大等。

[0326] 作为上述氟化烷基(a)中的碳原子数为1的氟化烷基,可以举出CFH₂-、CF₂H-、CF₃-。特别是,在高温保存特性上优选CF₂H-或CF₃-、最优选CF₃-。

[0327] 作为上述氟化烷基(a)中的碳原子数为2以上的氟化烷基,从电解质盐的溶解性良好的方面出发,优选可例示出由下述通式(a-1)所示的氟化烷基。

[0328] R⁸-R⁹- (a-1)

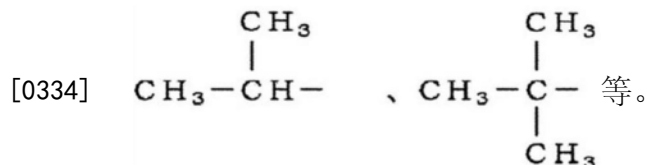
[0329] (式中,R⁸为具有或不具有氟原子的碳原子数1以上的烷基;R⁹为具有或不具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基;其中,R¹和R²中的至少一者具有氟原子。)

[0330] 需要说明的是,R¹和R²还可以具有碳原子、氢原子和氟原子以外的其他原子。

[0331] R^8 为具有或不具有氟原子的碳原子数1以上的烷基。作为 R^8 ,优选碳原子数1~16的直链状或支链状的烷基。作为 R^8 的碳原子数,更优选为1~6、进一步优选为1~3。

[0332] 作为 R^8 ,具体而言,作为直链状或支链状的烷基,可以举出 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、

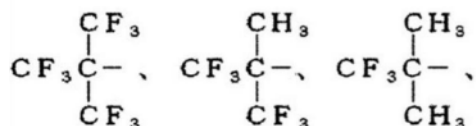
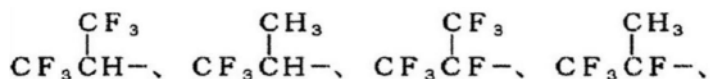
[0333] [化14]



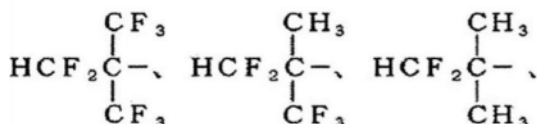
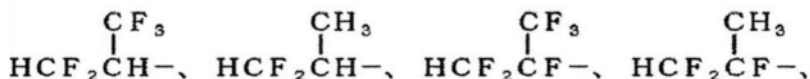
[0336] 另外,在 R^8 为具有氟原子的直链状的烷基的情况下,可以举出 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCFC1CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CFC1CH_2-$ 、 $HCF_2CFC1CF_2CFC1CH_2-$ 、 $HCFC1CF_2CFC1CF_2CH_2-$ 等。

[0337] 另外,在 R^8 为具有氟原子的支链状的烷基的情况下,优选可以举出

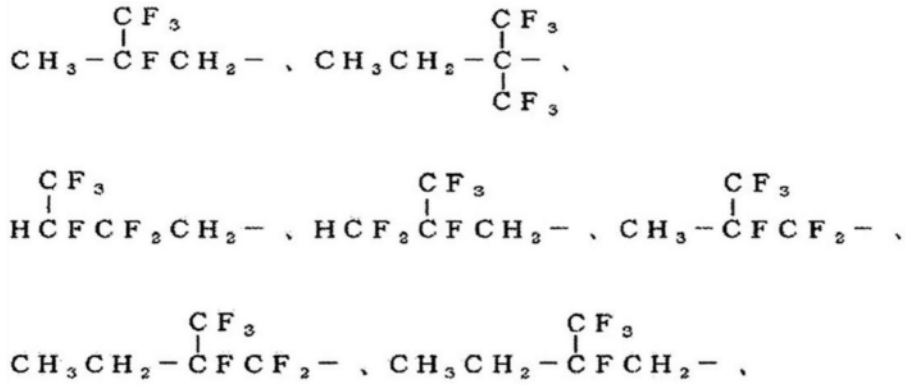
[0338] [化15]



[0339]

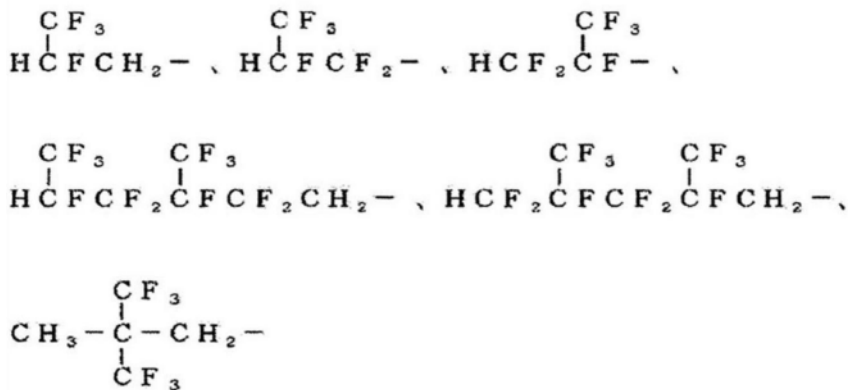


[0340] [化16]



[0341]

等。



[0342] 其中,若具有 CH_3 -、 CF_3 -这样的分支,则粘性容易变高,因此更优选其数量少(一个)或为零。

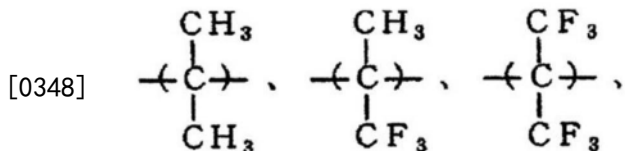
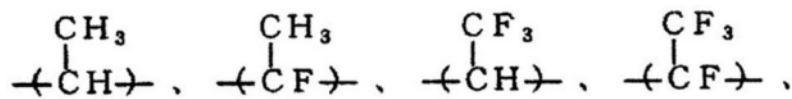
[0343] R^9 为具有或不具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基。 R^9 可以为直链状,也可以为支链状。这样的构成直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的一例示于下文。 R^9 由它们的单独或组合构成。

[0344] (i) 直链状的最小结构单元:

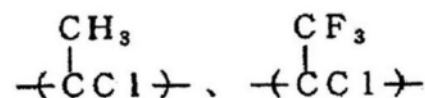
[0345] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFC1}-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0346] (ii) 支链状的最小结构单元:

[0347] [化17]



[0348]



[0349] 需要说明的是,以上的例示之中,从不引起因碱而导致的脱HCl反应、更稳定的方

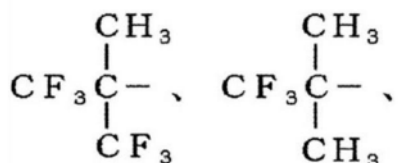
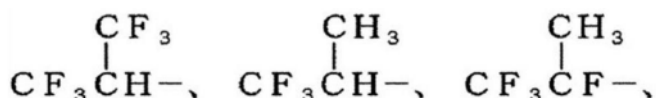
面出发,优选由不含Cl的结构单元构成。

[0350] 在R⁹为直链状的情况下,仅由上述直链状的最小结构单元构成,其中优选-CH₂-、-CH₂CH₂-或-CF₂-。从能够进一步提高电解质盐的溶解性的方面出发,更优选-CH₂-或-CH₂CH₂-。

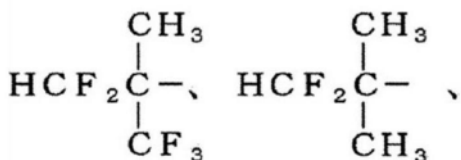
[0351] 在R⁹为支链状的情况下,为包含至少1个上述支链状的最小结构单元的基团,优选可例示出由通式-(CX^aX^b)- (X^a为H、F、CH₃或CF₃;X^b为CH₃或CF₃)。其中,在X^b为CF₃的情况下,X^a为H或CH₃)表示的基团。这些单元特别能够进一步提高电解质盐的溶解性。

[0352] 作为优选的氟化烷基(a),可以举出例如CF₃CF₂-、HCF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂-、CF₃CHF-、CH₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、HCF₂CF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂CF₂-、

[0353] [化18]



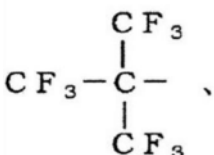
[0354]



[0355] [化19]



[0356]



等。

[0358] 上述具有醚键的氟化烷基(b)是将具有醚键的烷基所具有的氢原子中的至少1个用氟原子取代而得到的。上述具有醚键的氟化烷基(b)的碳原子数优选为2~17。若碳原子数过多,则上述氟化饱和环状碳酸酯的粘性变高,另外,由于含氟基团增多,有时会观察到由介电常数降低所引起的电解质盐的溶解性降低、与其他溶剂的相容性降低。从该方面出

发,上述具有醚键的氟化烷基 (b) 的碳原子数更优选为2~10、进一步优选为2~7。

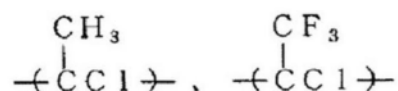
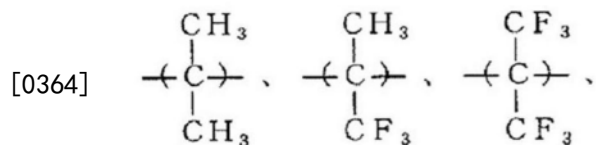
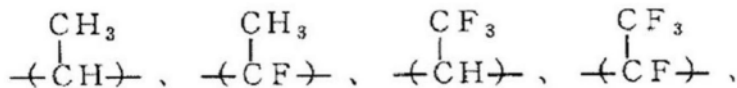
[0359] 构成上述具有醚键的氟化烷基 (b) 的醚部分的亚烷基可以是直链状或支链状的亚烷基。这样的构成直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的一例示于下文。

[0360] (i) 直链状的最小结构单元:

[0361] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFC1}-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0362] (ii) 支链状的最小结构单元:

[0363] [化20]



[0365] 亚烷基可以单独由这些最小结构单元构成,也可以由直链状 (i) 彼此、支链状 (ii) 彼此、或直链状 (i) 与支链状 (ii) 的组合构成。优选的具体例如后所述。

[0366] 需要说明的是,以上的例示之中,从不引起因碱而导致的脱HCl反应、更稳定的方面出发,优选由不含Cl的结构单元构成。

[0367] 作为进一步优选的具有醚键的氟化烷基 (b),可以举出由通式 (b-1) 所示的基团。

[0368] $\text{R}^{10}- (\text{OR}^{11})_{n_2}-$ (b-1)

[0369] (式中, R^{10} 为具有或不具有氟原子的优选碳原子数1~6的烷基; R^{11} 为具有或不具有氟原子的优选碳原子数1~4的亚烷基; n_2 为1~3的整数;其中, R^3 和 R^4 中的至少1个具有氟原子。)

[0370] 作为 R^{10} 和 R^{11} ,可例示出以下的基团,能够将它们适当组合而构成上述通式 (b-1) 所示的具有醚键的氟化烷基 (b),但并不仅限于这些。

[0371] (1) 作为 R^{10} ,优选由通式:通式: $\text{X}^c_3\text{C}- (\text{R}^{12})_{n_3}-$ (3个 X^c 相同或不同,均为H或F; R^{12} 为碳原子数1~5的具有或不具有氟原子的亚烷基; n_3 为0或1) 所示的烷基。

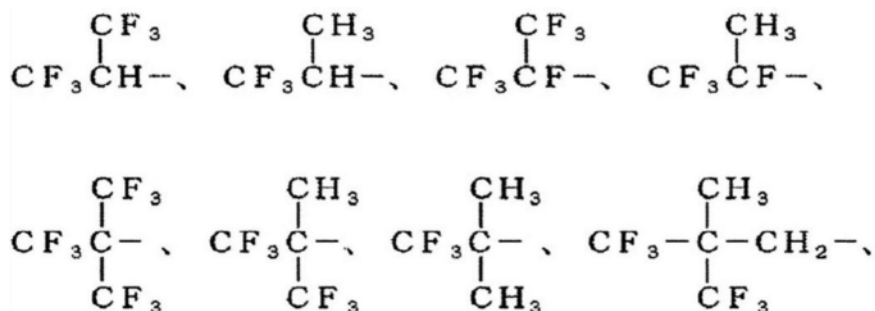
[0372] 在 n_3 为0的情况下,作为 R^{10} ,可以举出 CH_3- 、 CF_3- 、 HCF_2- 和 $\text{H}_2\text{CF}-$ 。

[0373] 作为 n_3 为1时的具体例,作为 R^{10} 为直链状的基团,可例示出 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2CH_2- 、

$\text{FCH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 CH_3CF_2^- 、 CH_3CH_2^- 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 等。

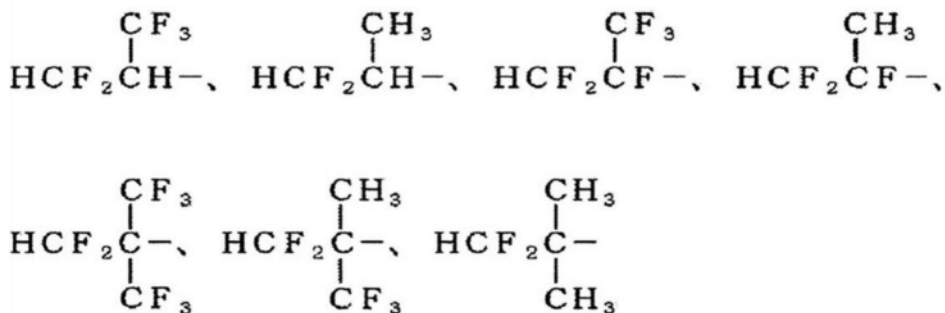
[0374] 作为 n_3 为1且 R^{10} 为支链状的基团,可以举出

[0375] [化21]



[0376]

等。



[0377] 其中,若具有 CH_3^- 、 CF_3^- 这样的分支,则粘性容易变高,因此更优选 R^{10} 为直链状。

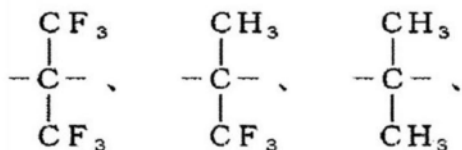
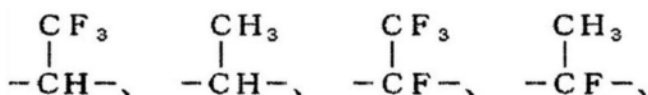
[0378] (2) 上述通式(b-1)的 $-(\text{OR}^4)_{n_2}-$ 中, n_2 为1~3的整数,优选为1或2。需要说明的是,在 $n_2=2$ 或3时, R^{11} 可以相同也可以不同。

[0379] 作为 R^{11} 的优选的具体例,可例示出以下的直链状或支链状的基团。

[0380] 作为直链状的基团,可例示出 $-\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 等。

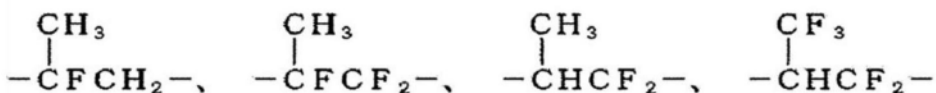
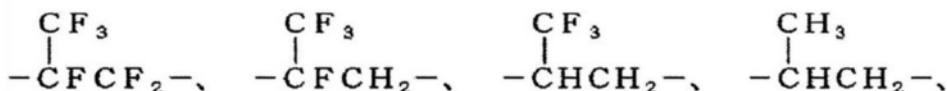
[0381] 作为支链状的基团,可以举出

[0382] [化22]



[0383]

等。



[0384] 上述氟化烷氧基 (c) 是将烷氧基所具有的氢原子中的至少1个用氟原子取代而得到的。上述氟化烷氧基 (c) 的碳原子数优选为1~17。更优选碳原子数为1~6。

[0385] 作为上述氟化烷氧基 (c), 特别优选由通式: $X^d_3C-(R^{13})_{n3}-O-$ (3个 X^d 相同或不同, 均为H或F; R^{13} 优选为碳原子数1~5的具有或不具有氟原子的亚烷基; $n3$ 为0或1; 其中, 3个 X^d 中的任一个包含氟原子) 所示的氟化烷氧基。

[0386] 作为上述氟化烷氧基 (c) 的具体例, 可以举出在作为上述通式 (a-1) 中的 R^8 例示的烷基的末端键合有氧原子的氟化烷氧基。

[0387] 上述氟化饱和环状碳酸酯中的氟化烷基 (a)、具有醚键的氟化烷基 (b)、以及氟化烷氧基 (c) 的含氟率优选为10质量%以上。若含氟率过低, 则有可能无法充分获得低温下的粘性降低效果、闪点的上升效果。从该方面出发, 上述含氟率更优选为12质量%以上、进一步优选为15质量%以上。上限通常为76质量%。

[0388] 氟化烷基 (a)、具有醚键的氟化烷基 (b)、以及氟化烷氧基 (c) 的含氟率是基于各基团的结构式, 按照 $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{各基团的式量}\} \times 100(\%)$ 算出的值。

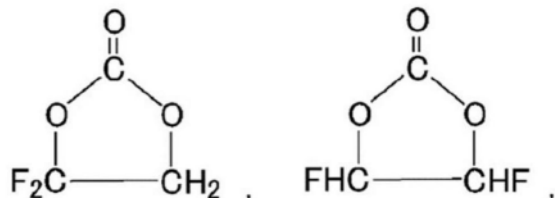
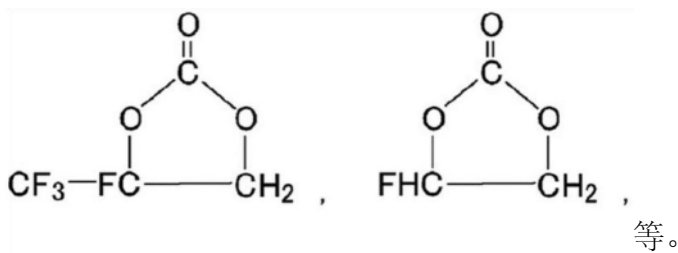
[0389] 另外, 从介电常数、抗氧化性良好的方面出发, 上述氟化饱和环状碳酸酯整体的含氟率优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上。上限通常为76质量%。

[0390] 需要说明的是, 上述氟化饱和环状碳酸酯的含氟率是基于氟化饱和环状碳酸酯的结构式, 按照 $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{氟化饱和环状碳酸酯的分子量}\} \times 100(\%)$ 算出的值。

[0391] 作为上述氟化饱和环状碳酸酯, 具体而言, 例如, 可以举出下述物质。

[0392] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为-F的氟化饱和环状碳酸酯的具体例, 可以举出:

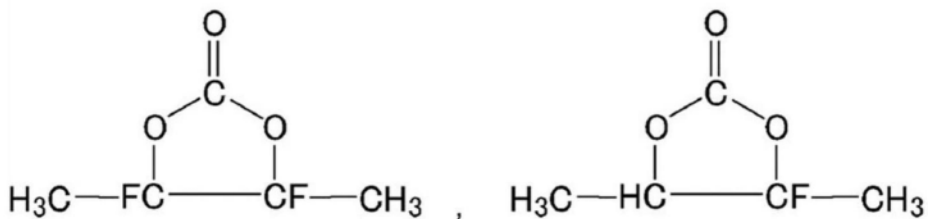
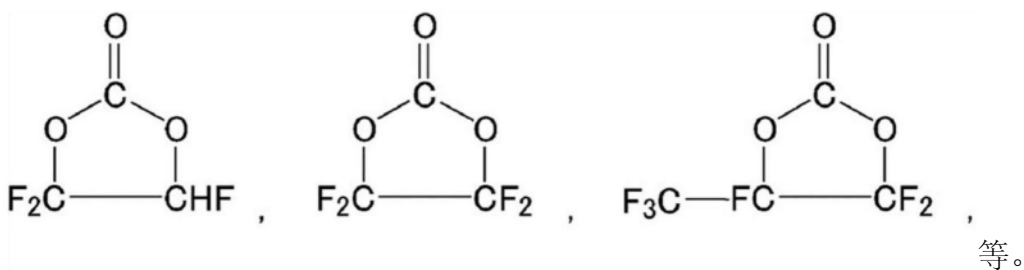
[0393] [化23]



[0395] 这些化合物的耐电压高,电解质盐的溶解性也良好。

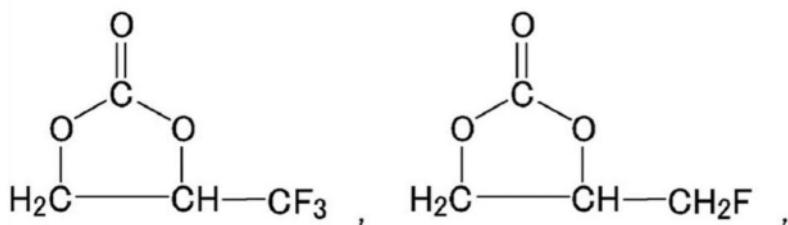
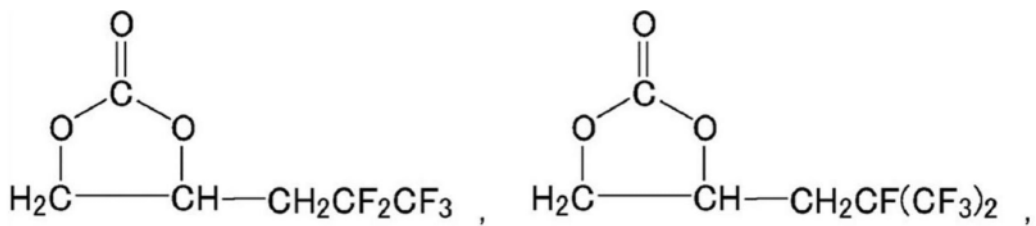
[0396] 除此以外,还能够使用

[0397] [化24]

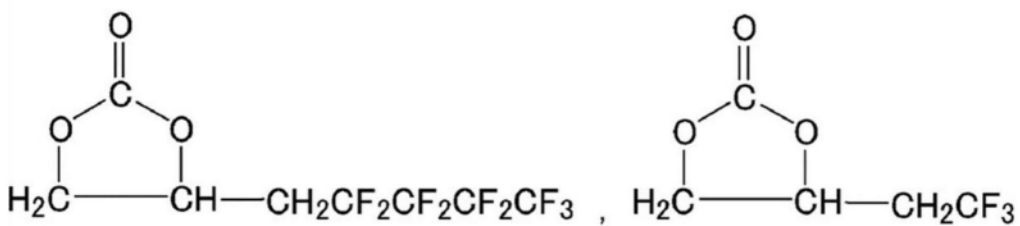
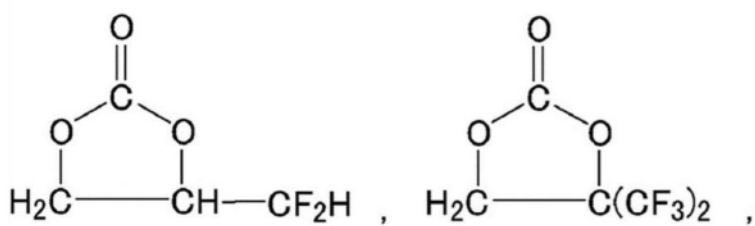


[0399] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为氟化烷基(a)、且剩余全部为-H的氟化饱和环状碳酸酯的具体例,可以举出:

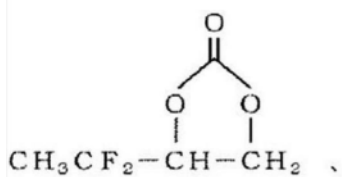
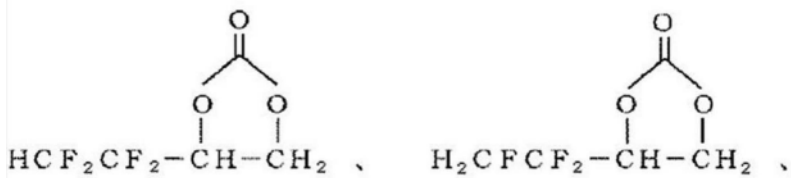
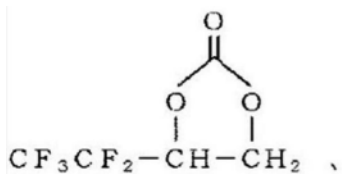
[0400] [化25]



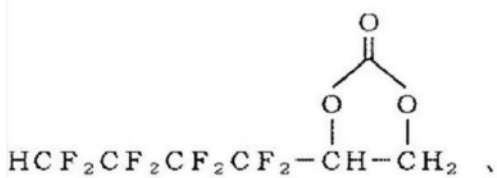
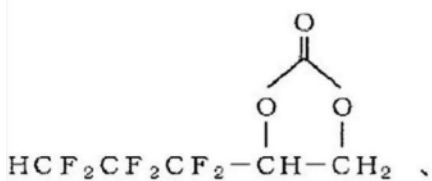
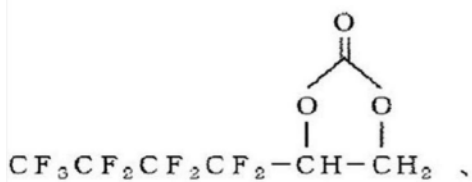
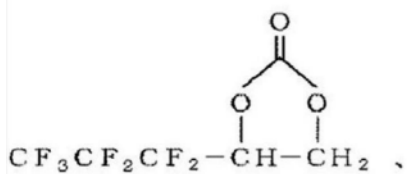
[0401]



[0402] [化26]

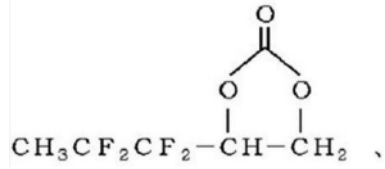
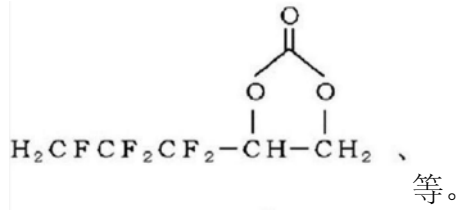


[0403]



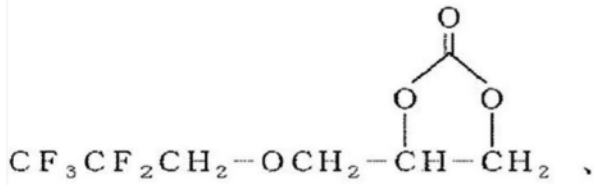
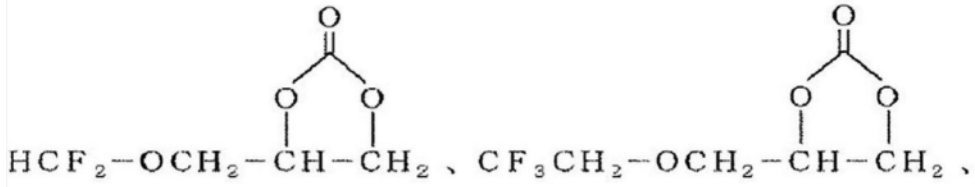
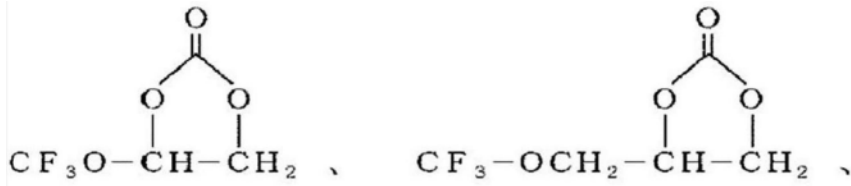
[0404] [化27]

[0405]

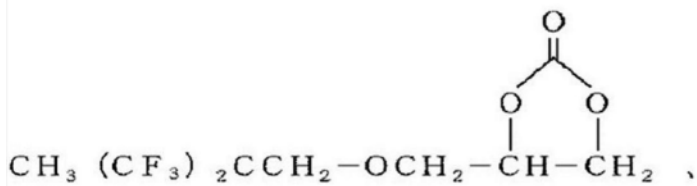
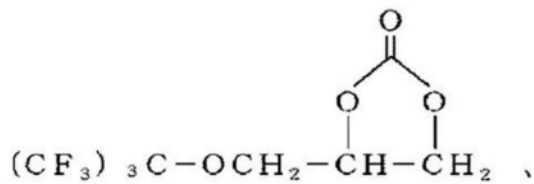
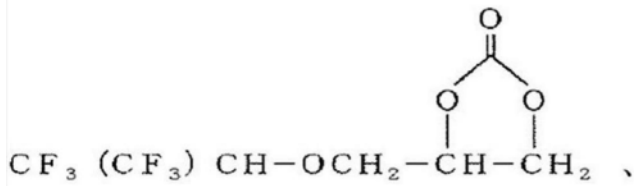
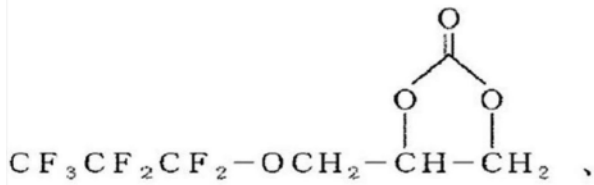


[0407] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为具有醚键的氟化烷基 (b)、或氟化烷氧基 (c)、且剩余全部为-H的氟化饱和环状碳酸酯的具体例,可以举出:

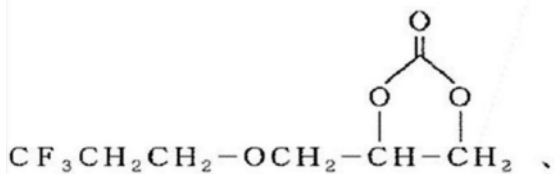
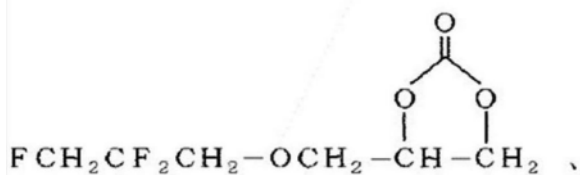
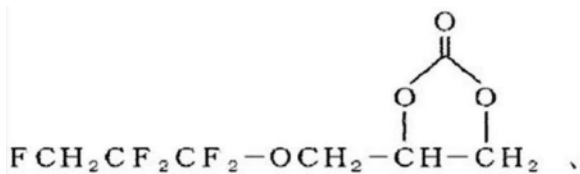
[0408] [化28]



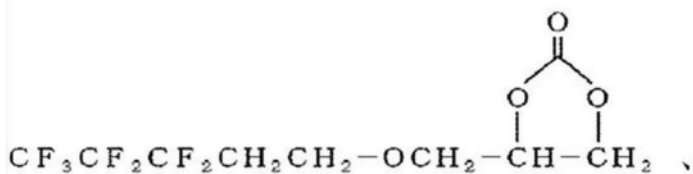
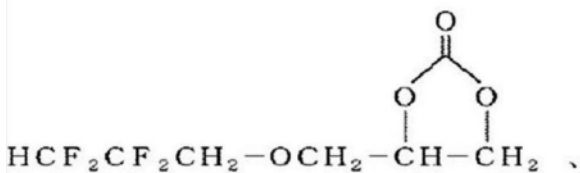
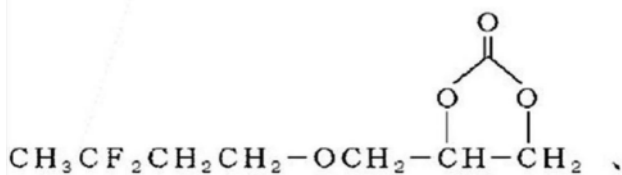
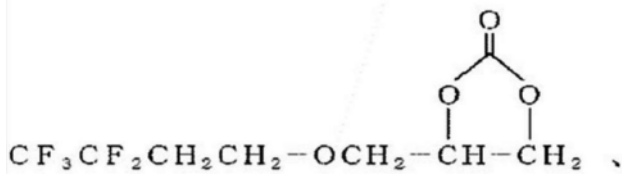
[0409]



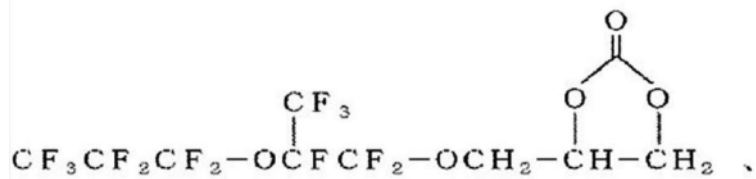
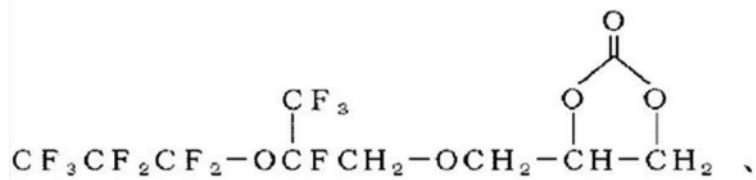
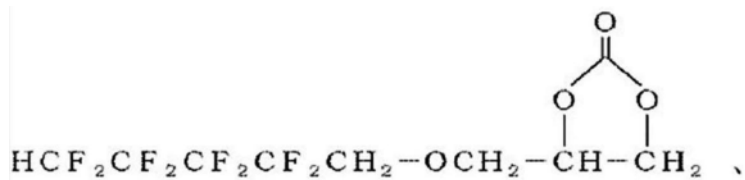
[0410] [化29]



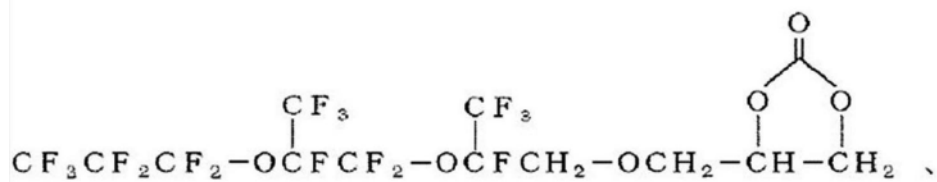
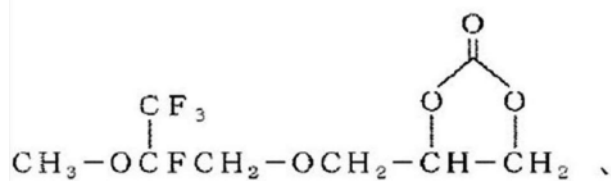
[0411]



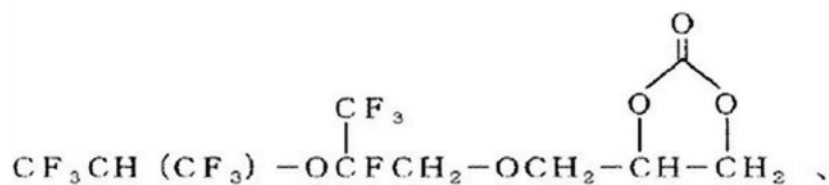
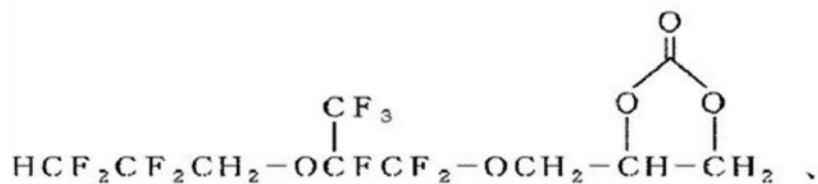
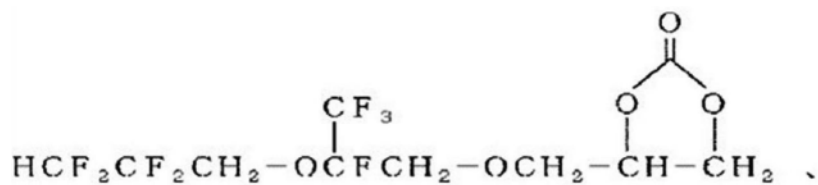
[0412] [化30]



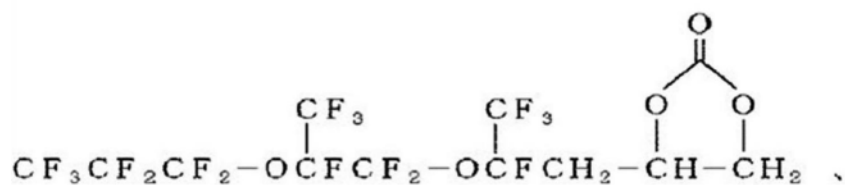
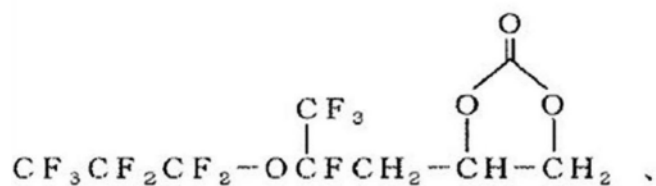
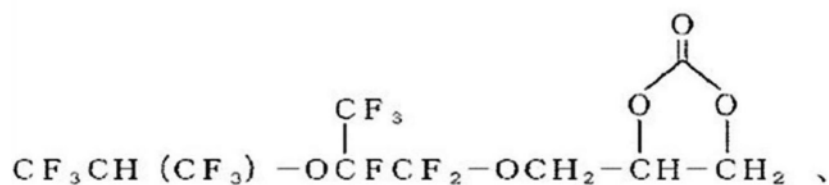
[0413]



[0414] [化31]



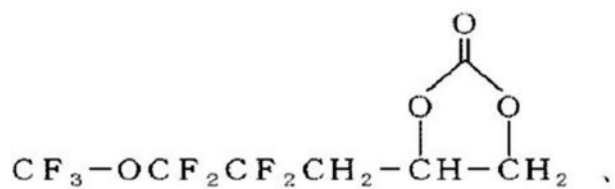
[0415]



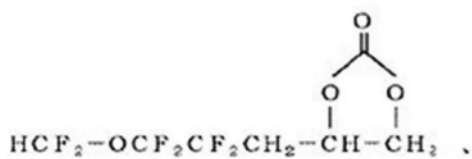
[0416] [化32]



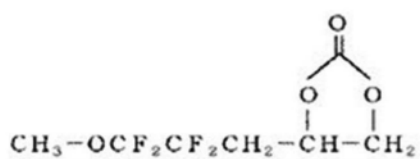
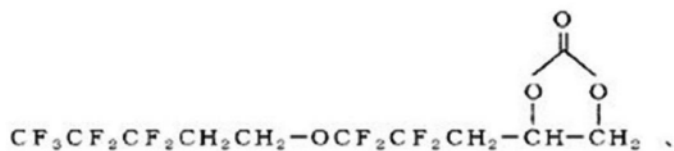
[0417]



[0418] [化33]

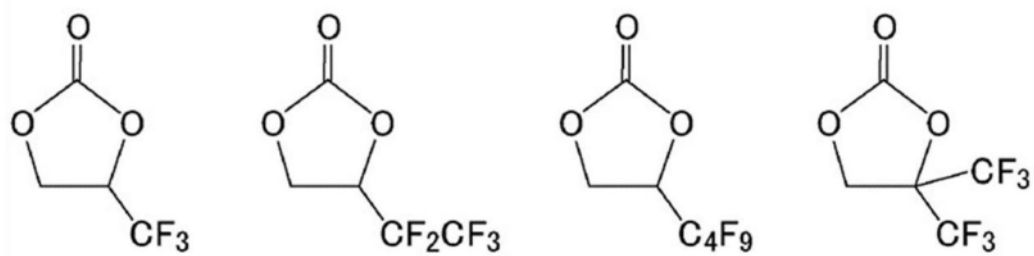
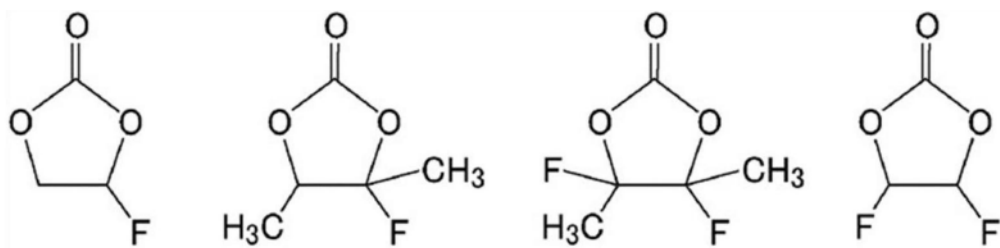


等。

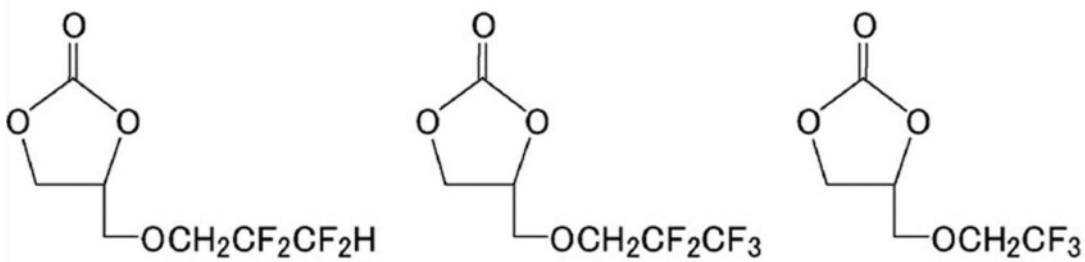
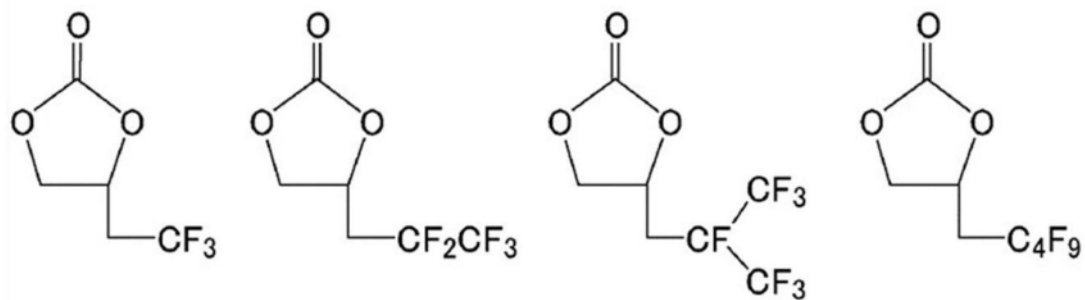


其中,作为上述氟化饱和环状碳酸酯,优选为以下化合物中的任一者。

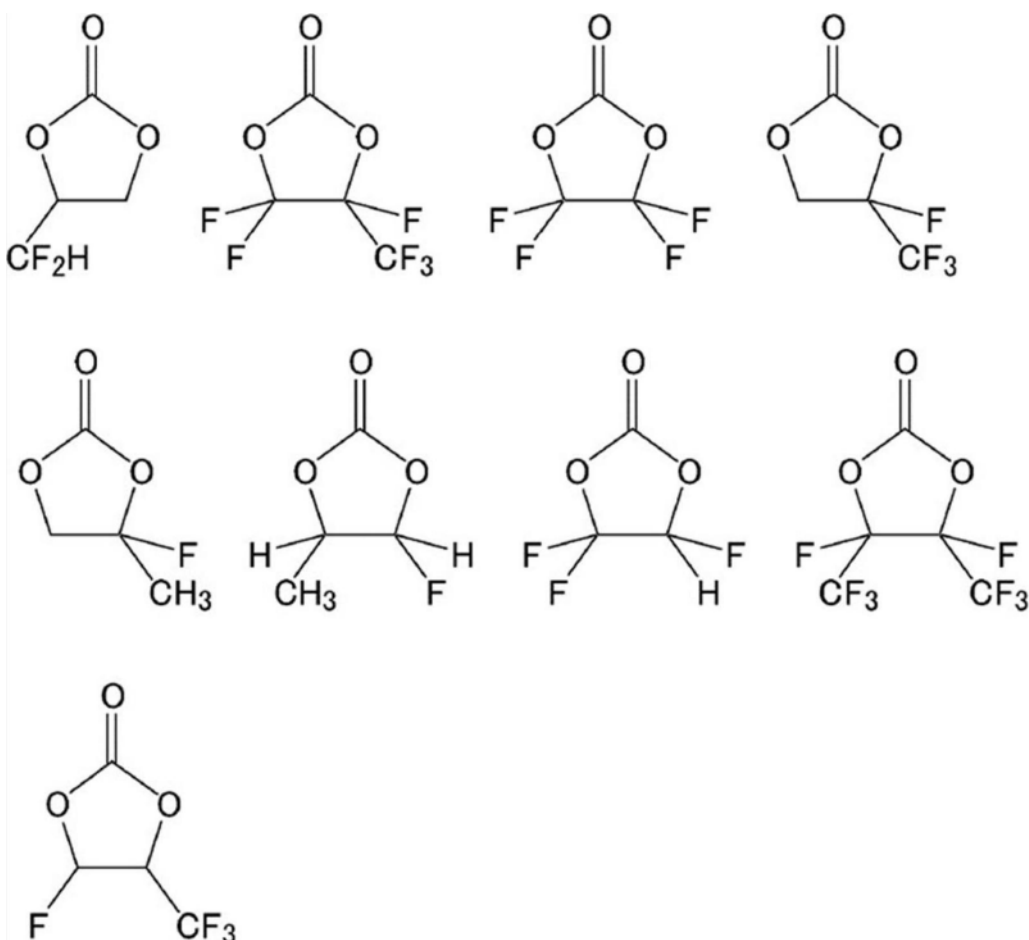
[0419] [化34]



[0420]



[0421] [化35]



[0423] 作为上述氟化饱和环状碳酸酯,除此以外,还可以举出反式-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、5-(1,1-二氟乙基)-4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-5-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟-5-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0424] 作为上述氟化饱和环状碳酸酯,其中,更优选氟代碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯(3,3,3-三氟碳酸亚丙酯)、2,2,3,3,3-五氟丙基碳酸亚乙酯。

[0425] 上述氟化不饱和环状碳酸酯为具有不饱和键和氟原子的环状碳酸酯,优选为被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代后的氟化碳酸亚乙酯衍生物。具体而言,可以举出4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯等。

[0426] 上述氟化环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0427] 在包含上述氟化环状碳酸酯的情况下,上述氟化环状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为5体积%~90体积%、更优选为10体积%~60体积%、进一步优选为15体积%~45

体积%。

[0428] 上述链状碳酸酯可以为非氟化链状碳酸酯,也可以为氟化链状碳酸酯。

[0429] 作为上述非氟化链状碳酸酯,可以举出例如 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (碳酸二甲酯:DMC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (碳酸二乙酯:DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (碳酸甲乙酯:EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (碳酸甲丙酯)、碳酸甲基丁酯、碳酸乙基丙酯、碳酸乙基丁酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲基异丙酯、碳酸甲基-2-苯基苯酯、碳酸苯基-2-苯基苯酯、碳酸反式-2,3-亚戊酯、碳酸反式-2,3-亚丁酯、碳酸乙基苯酯等烃系链状碳酸酯。其中,优选为选自碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯组成的组中的至少1种。

[0430] 上述非氟化链状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0431] 在包含上述非氟化链状碳酸酯的情况下,上述非氟化链状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10体积%~90体积%、更优选为40体积%~85体积%、进一步优选为50体积%~80体积%。

[0432] 上述氟化链状碳酸酯为具有氟原子的链状碳酸酯。包含氟化链状碳酸酯的溶剂即使在高压下也能够适宜地使用。

[0433] 作为上述氟化链状碳酸酯,可以举出由通式(B)所示的化合物。

[0434] $\text{Rf}^3\text{OCOR}^{14}$ (B)

[0435] (式中, Rf^3 为碳原子数1~7的氟化烷基, R^{14} 为碳原子数1~7的包含或不包含氟原子的烷基。)

[0436] Rf^3 为碳原子数1~7的氟化烷基, R^{14} 为碳原子数1~7的包含或不包含氟原子的烷基。

[0437] 上述氟化烷基是将烷基所具有的氢原子中的至少1个用氟原子取代而得到的。在 R^{14} 为包含氟原子的烷基的情况下,成为氟化烷基。

[0438] 从为低粘性的方面出发, Rf^3 和 R^{14} 的碳原子数优选为1~7、更优选为1~2。

[0439] 若碳原子数过大,则有可能低温特性降低、或电解质盐的溶解性降低,若碳原子数过少,则有时会观察到电解质盐的溶解性的降低、放电效率的降低、进而粘性的增大等。

[0440] 作为碳原子数为1的氟化烷基,可以举出 CFH_2^- 、 CF_2H^- 、 CF_3^- 等。特别是,从高温保存特性的方面出发,优选 CFH_2^- 或 CF_3^- 。

[0441] 作为碳原子数为2以上的氟化烷基,从电解质盐的溶解性良好的方面出发,优选可例示出由下述通式(d-1)所示的氟化烷基。

[0442] R^1-R^2- (d-1)

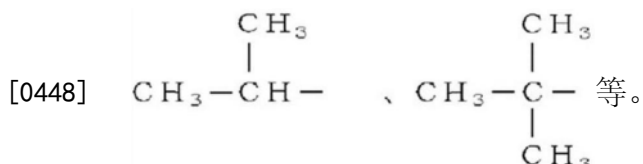
[0443] (式中, R^1 为具有或不具有氟原子的碳原子数1以上的烷基; R^2 为具有或不具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基;其中, R^1 和 R^2 中的至少一者具有氟原子。)

[0444] 需要说明的是, R^1 和 R^2 还可以具有碳原子、氢原子和氟原子以外的其他原子。

[0445] R^1 为具有或不具有氟原子的碳原子数1以上的烷基。作为 R^1 ,优选碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。作为 R^1 的碳原子数,更优选为1~3。

[0446] 作为 R^1 ,具体而言,作为直链状或支链状的烷基,可以举出 CH_3^- 、 CF_3^- 、 CH_3CH_2^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、

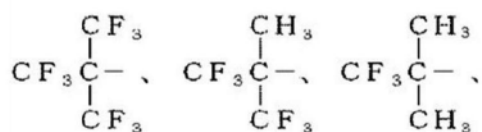
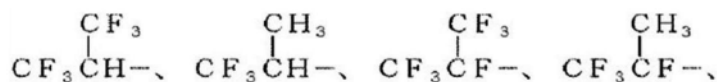
[0447] [化36]



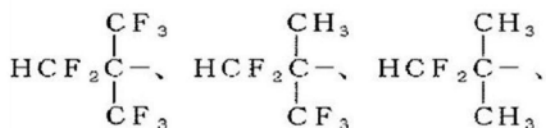
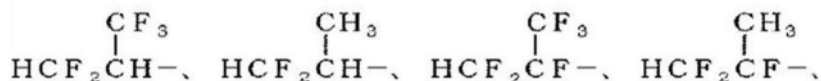
[0450] 另外,在 R^1 为具有氟原子的直链状的烷基的情况下,可以举出 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFC1CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CH}_2-$ 等。

[0451] 另外,在 R^1 为具有氟原子的支链状的烷基的情况下,优选可以举出

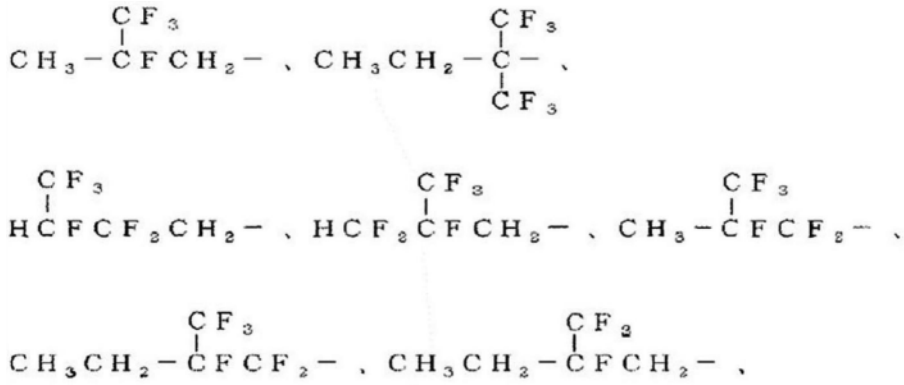
[0452] [化37]



[0453]

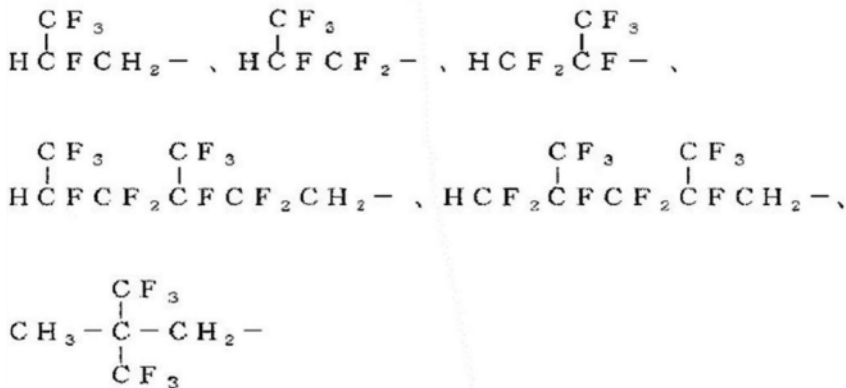


[0454] [化38]



[0455]

等。



[0456] 其中,若具有 CH_3 -、 CF_3 -这样的分支,则粘性容易变高,因此更优选其数量少(一个)或为零。

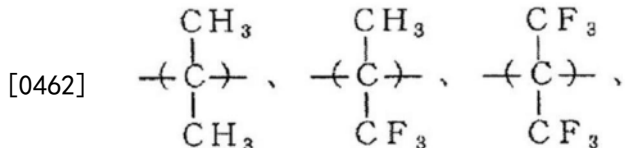
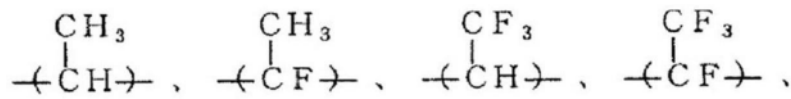
[0457] R^2 为具有或不具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基。 R^2 可以为直链状,也可以为支链状。这样的构成直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的一例示于下文。 R^2 由它们的单独或组合构成。

[0458] (i) 直链状的最小结构单元:

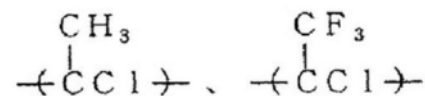
[0459] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFC1}-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0460] (ii) 支链状的最小结构单元:

[0461] [化39]



[0462]



[0463] 需要说明的是,以上的例示之中,从不引起因碱而导致的脱 HCl 反应、更稳定的方

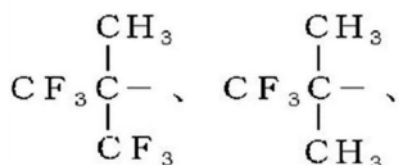
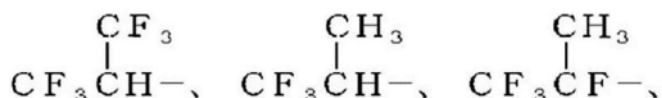
面出发,优选由不含Cl的结构单元构成。

[0464] 在R²为直链状的情况下,仅由上述直链状的最小结构单元构成,其中优选-CH₂-、-CH₂CH₂-或-CF₂-。从能够进一步提高电解质盐的溶解性的方面出发,更优选-CH₂-或-CH₂CH₂-。

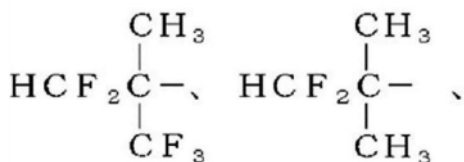
[0465] 在R²为支链状的情况下,包含至少1个上述支链状的最小结构单元,优选可例示出通式-(CX^aX^b)- (X^a为H、F、CH₃或CF₃;X^b为CH₃或CF₃)。其中,在X^b为CF₃的情况下,X^a为H或CH₃)所示的单元。这些单元特别能够进一步提高电解质盐的溶解性。

[0466] 作为优选的氟化烷基,具体而言,可以举出例如CF₃CF₂-、HCF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂-、CF₃CH₂-、CF₃CF₂CF₂-、HCF₂CF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂CF₂-、

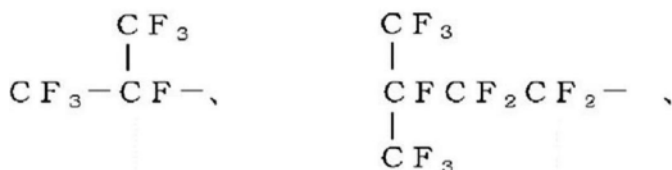
[0467] [化40]



[0468]



[0469] [化41]



[0470]



[0472] 其中,作为Rf³和R¹⁴的氟化烷基,优选CF₃-、CF₃CF₂-、(CF₃)₂CH-、CF₃CH₂-、C₂F₅CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CFHCF₂CH₂-、CFH₂-、CF₂H-,从阻燃性高、倍率特性、抗氧化性良好的方面出发,更优选CF₃CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CFH₂-、CF₂H-。

[0473] 在R¹⁴为不包含氟原子的烷基的情况下,为碳原子数1~7的烷基。从低粘性的方面

出发, R^{14} 的碳原子数优选为1~4、更优选为1~3。

[0474] 作为上述不包含氟原子的烷基,可以举出例如 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $(CH_3)_2CH-$ 、 C_3H_7- 等。其中,从粘度低、倍率特性良好的方面出发,优选 CH_3- 、 CH_3CH_2- 。

[0475] 上述氟化链状碳酸酯的含氟率优选为15质量%~70质量%。若含氟率为上述范围,则能够维持与溶剂的相容性、盐的溶解性。上述含氟率更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、特别优选为35质量%以上、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

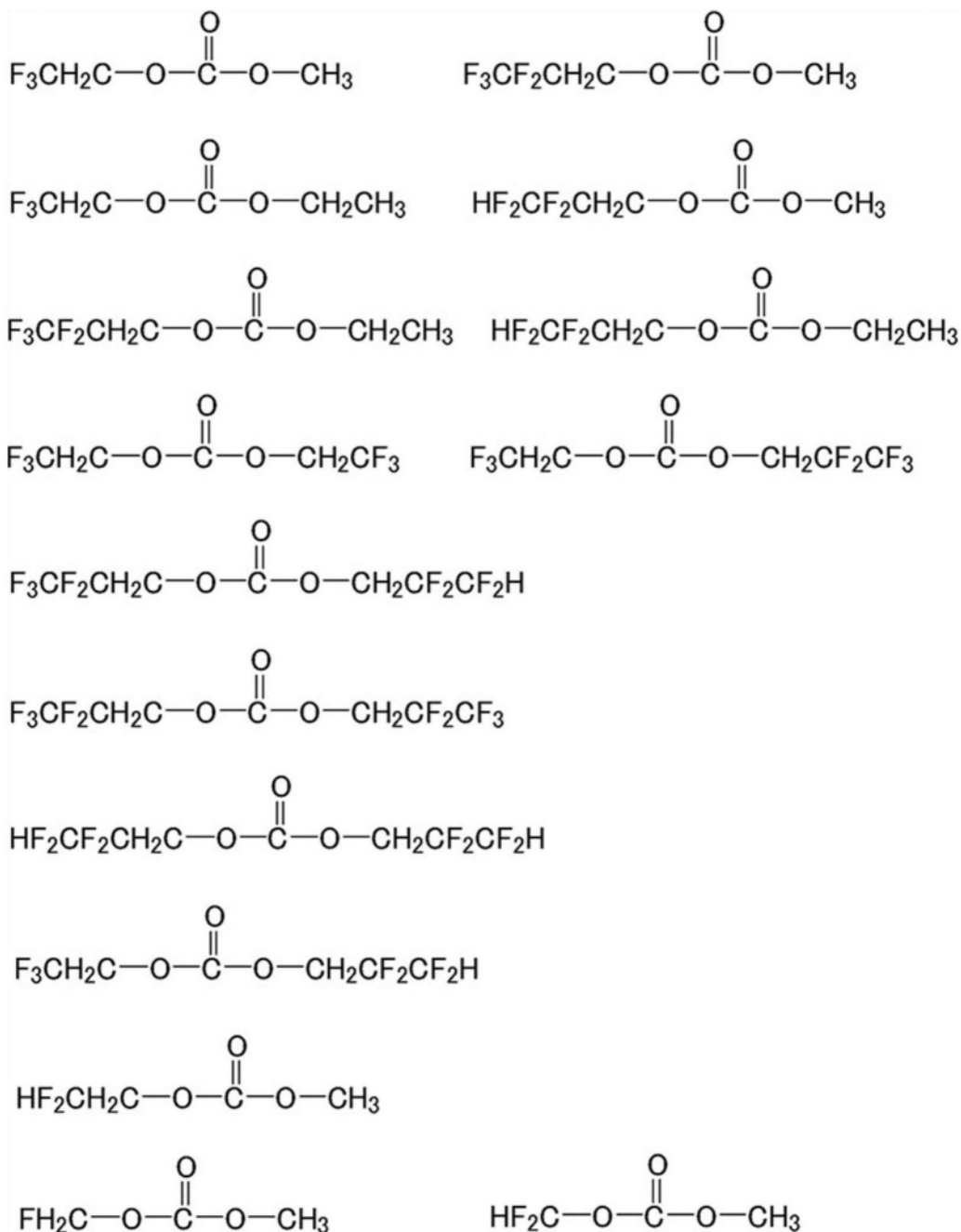
[0476] 需要说明的是,本公开中,含氟率为基于上述氟化链状碳酸酯的结构式通过

[0477] $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{氟化链状碳酸酯的分子量}\} \times 100 (\%)$

[0478] 算出的值。

[0479] 作为上述氟化链状碳酸酯,从低粘性的方面出发,优选为下述化合物中的任一种。

[0480] [化42]



[0481]

[0482] 作为上述氟化链状碳酸酯,特别优选碳酸甲基2,2,2-三氟乙酯($\text{F}_3\text{CH}_2\text{COC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)。

[0483] 上述氟化链状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0484] 在包含上述氟化链状碳酸酯的情况下,上述氟化链状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10体积%~90体积%、更优选为40体积%~85体积%、进一步优选为50体积%~80体积%。

[0485] 上述羧酸酯可以为环状羧酸酯,也可以为链状羧酸酯。

[0486] 上述环状羧酸酯可以为非氟化环状羧酸酯,也可以为氟化环状羧酸酯。

[0487] 作为上述非氟化环状羧酸酯,可以举出非氟化饱和环状羧酸酯,优选具有碳原子数2~4的亚烷基的非氟化饱和环状羧酸酯。

[0488] 作为具有碳原子数2~4的亚烷基的非氟化饱和环状羧酸酯的具体例,可以举出 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 α 甲基- γ -丁内酯。其中, γ -丁内酯、 δ -戊内酯从提高锂离子解离度和提高负荷特性的方面出发是特别优选的。

[0489] 上述非氟化饱和环状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0490] 在包含上述非氟化饱和环状羧酸酯的情况下,上述非氟化饱和环状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为0~90体积%、更优选为0.001体积%~90体积%、进一步优选为1体积%~60体积%、特别优选为5体积%~40体积%。

[0491] 上述链状羧酸酯可以为非氟化链状羧酸酯,也可以为氟化链状羧酸酯。在上述溶剂包含上述链状羧酸酯的情况下,能够进一步抑制液体电解质的高温保存后的电阻增加。

[0492] 作为上述非氟化链状羧酸酯,可以举出例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸叔丁酯、丁酸叔丁酯、丙酸仲丁酯、丁酸仲丁酯、丁酸正丁酯、焦磷酸甲酯、焦磷酸乙酯、甲酸叔丁酯、乙酸叔丁酯、甲酸仲丁酯、乙酸仲丁酯、特戊酸正己酯、甲酸正丙酯、乙酸正丙酯、甲酸正丁酯、特戊酸正丁酯、特戊酸正辛酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸乙酯、丙酸异丙酯、乙酸异丙酯、甲酸乙酯、2-丙炔基草酸乙酯、甲酸异丙酯、丁酸异丙酯、甲酸异丁酯、丙酸异丁酯、丁酸异丁酯、乙酸异丁酯等。

[0493] 其中,优选为乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯,特别优选为丙酸乙酯、丙酸丙酯。

[0494] 上述非氟化链状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0495] 在包含上述非氟化链状羧酸酯的情况下,上述非氟化链状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为0~90体积%、更优选为0.001体积%~90体积%、进一步优选为1体积%~60体积%、特别优选为5体积%~40体积%。

[0496] 上述氟化链状羧酸酯为具有氟原子的链状羧酸酯。包含氟化链状羧酸酯的溶剂即使在高电压下也能够适宜地使用。

[0497] 作为上述氟化链状羧酸酯,从与其他溶剂的相容性、抗氧化性良好的方面出发,优选下述通式:

[0498] $R^{31}COOR^{32}$

[0499] (式中, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地为碳原子数1~4的包含或不包含氟原子的烷基, R^{31} 和 R^{32} 中的至少一者包含氟原子)所示的氟化链状羧酸酯。

[0500] 作为 R^{31} 和 R^{32} ,可以举出例如甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂CH₃)、丙基(-CH₂CH₂CH₃)、异丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₃)、叔丁基(-C(CH₃)₃)等非氟化烷基;-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂H、-CF₂CFH₂、-CH₂CF₃、-CH₂CF₂H、-CH₂CFH₂、-CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₂H、-CF₂CF₂CFH₂、-CH₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CFH₂、-CH₂CH₂CF₃、-CH₂CH₂CF₂H、-CH₂CH₂CFH₂、-CF(CF₃)₂、-CF(CF₂H)₂、-CF(CFH₂)₂、-CH(CF₃)₂、-CH(CF₂H)₂、-CH(CFH₂)₂、-CF(OCH₃)CF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₂H、-CF₂CF₂CF₂CFH₂、-CH₂CF₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CFH₂、-CH₂CH₂CF₂CF₃、-CH₂CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CH₂CF₂CFH₂、-CH₂CH₂CH₂CF₃、-CH₂CH₂CH₂CF₂H、-CH₂CH₂CH₂CFH₂、-CF(CF₃)CF₂CF₃、-CF(CF₂H)CF₂CF₃、-CF(CFH₂)CF₂CF₃、-CF

(CF₃)CF₂CF₂H、-CF(CF₃)CF₂CFH₂、-CF(CF₃)CH₂CF₃、-CF(CF₃)CH₂CF₂H、-CF(CF₃)CH₂CFH₂、-CH(CF₃)CF₂CF₃、-CH(CF₂H)CF₂CF₃、-CH(CFH₂)CF₂CF₃、-CH(CF₃)CF₂CF₂H、-CH(CF₃)CF₂CFH₂、-CH(CF₃)CH₂CF₃、-CH(CF₃)CH₂CF₂H、-CH(CF₃)CH₂CFH₂、-CF₂CF(CF₃)CF₃、-CF₂CF(CF₂H)CF₃、-CF₂CF(CFH₂)CF₃、-CF₂CF(CF₃)CF₂H、-CF₂CF(CF₃)CFH₂、-CH₂CF(CF₃)CF₃、-CH₂CF(CF₂H)CF₃、-CH₂CF(CFH₂)CF₃、-CH₂CF(CF₃)CF₂H、-CH₂CF(CF₃)CFH₂、-CH₂CH(CF₃)CF₃、-CH₂CH(CF₂H)CF₃、-CH₂CH(CFH₂)CF₃、-CH₂CH(CF₃)CF₂H、-CH₂CH(CF₃)CFH₂、-CF₂CH(CF₃)CF₃、-CF₂CH(CF₂H)CF₃、-CF₂CH(CFH₂)CF₃、-CF₂CH(CF₃)CF₂H、-CF₂CH(CF₃)CFH₂、-C(CF₃)₃、-C(CF₂H)₃、-C(CFH₂)₃等氟化烷基等。其中,从与其他溶剂的相容性、粘度、抗氧化性良好的方面出发,特别优选甲基、乙基、-CF₃、-CF₂H、-CF₂CF₃、-CH₂CF₃、-CH₂CF₂H、-CH₂CFH₂、-CH₂CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CFH₂。

[0501] 作为上述氟化链状羧酸酯的具体例,可例示出例如CF₃CH₂C(=O)OCH₃(3,3,3-三氟丙酸甲酯)、HCF₂C(=O)OCH₃(二氟乙酸甲酯)、HCF₂C(=O)OC₂H₅(二氟乙酸乙酯)、CF₃C(=O)OCH₂CH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH₂C₂F₅、CF₃C(=O)OCH₂CF₂CF₂H(三氟乙酸2,2,3,3-四氟丙酯)、CF₃C(=O)OCH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH(CF₃)₂、五氟丁酸乙酯、五氟丙酸甲酯、五氟丙酸乙酯、七氟异丁酸甲酯、三氟丁酸异丙酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸正丁酯、四氟-2-(甲氧基)丙酸甲酯、乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,3,3-四氟丙酯、CH₃C(=O)OCH₂CF₃(乙酸2,2,2-三氟乙酯)、乙酸1H,1H-七氟丁酯、4,4,4-三氟丁酸甲酯、4,4,4-三氟丁酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸3,3,3三氟丙酯、3-(三氟甲基)丁酸乙酯、2,3,3,3-四氟丙酸甲酯、2,2-二氟乙酸丁酯、2,2,3,3-四氟丙酸甲酯、2-(三氟甲基)-3,3,3-三氟丙酸甲酯、七氟丁酸甲酯等中的1种或2种以上。

[0502] 其中,从与其他溶剂的相容性和倍率特性良好的方面出发,优选为CF₃CH₂C(=O)OCH₃、HCF₂C(=O)OCH₃、HCF₂C(=O)OC₂H₅、CF₃C(=O)OCH₂C₂F₅、CF₃C(=O)OCH₂CF₂CF₂H、CF₃C(=O)OCH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH(CF₃)₂、五氟丁酸乙酯、五氟丙酸甲酯、五氟丙酸乙酯、五氟异丁酸甲酯、三氟丁酸异丙酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸正丁酯、四氟-2-(甲氧基)丙酸甲酯、乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,3,3-四氟丙酯、CH₃C(=O)OCH₂CF₃、乙酸1H,1H-七氟丁酯、4,4,4-三氟丁酸甲酯、4,4,4-三氟丁酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸3,3,3-三氟丙酯、3-(三氟甲基)丁酸乙酯、2,3,3,3-四氟丙酸甲酯、2,2-二氟乙酸丁酯、2,2,3,3-四氟丙酸甲酯、2-(三氟甲基)-3,3,3-三氟丙酸甲酯、七氟丁酸甲酯,更优选为CF₃CH₂C(=O)OCH₃、HCF₂C(=O)OCH₃、HCF₂C(=O)OC₂H₅、CH₃C(=O)OCH₂CF₃,特别优选为HCF₂C(=O)OCH₃、HCF₂C(=O)OC₂H₅、CH₃C(=O)OCH₂CF₃。

[0503] 上述氟化链状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0504] 在包含上述氟化链状羧酸酯的情况下,上述氟化链状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10体积%~90体积%、更优选为40体积%~85体积%、进一步优选为50体积%~80体积%。

[0505] 上述溶剂优选包含选自上述环状碳酸酯、上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种,更优选包含上述环状碳酸酯和选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种。上述环状碳酸酯优选为饱和环状碳酸酯。

[0506] 含有上述组成的溶剂的液体电解质能够进一步提高电化学器件的高温保存特性、

循环特性。

[0507] 在上述溶剂包含上述环状碳酸酯与选自由上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,上述环状碳酸酯与选自由上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种合计优选包含10体积%~100体积%,更优选包含30体积%~100体积,进一步优选包含50体积%~100体积%。

[0508] 在上述溶剂包含上述环状碳酸酯与选自由上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,作为上述环状碳酸酯与选自由上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯组成的组中的至少1种的体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0509] 上述溶剂还优选包含选自由上述非氟化饱和环状碳酸酯、上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种,更优选包含上述非氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种。含有上述组成的溶剂的液体电解质可以适合用于在较低电压下使用的电化学器件。

[0510] 在上述溶剂包含上述非氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,上述非氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种合计优选包含5体积%~100体积%,更优选包含20体积%~100体积%,进一步优选包含30体积%~100体积%。

[0511] 在上述液体电解质包含上述非氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,作为上述非氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述非氟化链状碳酸酯和上述非氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0512] 上述溶剂还优选包含选自由上述氟化饱和环状碳酸酯、上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种,更优选包含上述氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种。含有上述组成的溶剂的液体电解质不仅可以适合用于在较低电压下使用的电化学器件,还可以适合用于在较高电压下使用的电化学器件。

[0513] 在上述溶剂包含上述氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,上述氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种合计优选包含5体积%~100体积%、更优选包含10体积%~100体积%、进一步优选包含30体积%~100体积%。

[0514] 在上述溶剂包含上述氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的情况下,作为上述氟化饱和环状碳酸酯与选自由上述氟化链状碳酸酯和上述氟化链状羧酸酯组成的组中的至少1种的体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0515] 另外,作为上述溶剂,也可以使用离子液体。“离子液体”是指由有机阳离子和阴离

子组合而成的离子构成的液体。

[0516] 作为有机阳离子,没有特别限定,可以举出例如二烷基咪唑鎓阳离子、三烷基咪唑鎓阳离子等咪唑鎓离子;四烷基铵离子;烷基吡啶鎓离子;二烷基吡咯烷鎓离子;和二烷基哌啶鎓离子。

[0517] 作为成为这些有机阳离子的抗衡的阴离子,没有特别限定,可以使用例如PF₆阴离子、PF₃(C₂F₅)₃阴离子、PF₃(CF₃)₃阴离子、BF₄阴离子、BF₂(CF₃)₂阴离子、BF₃(CF₃)阴离子、双草酸根合硼酸根阴离子、P(C₂O₄)F₂阴离子、Tf(三氟甲磺酰基)阴离子、Nf(九氟丁磺酰基)阴离子、双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺阴离子、二氰基胺阴离子、卤化物阴离子。

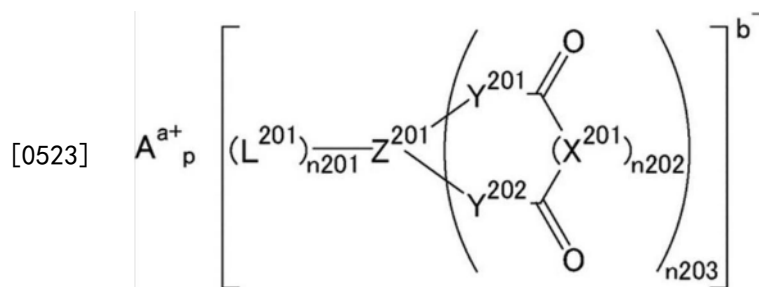
[0518] 上述溶剂优选为非水溶剂,本公开的液体电解质优选为非水液体电解质。

[0519] 上述溶剂的含量在液体电解质中优选为70质量%~99.999质量%,更优选为80质量%以上,更优选为92质量%以下。

[0520] 本公开的液体电解质还可以包含通式(8)所示的化合物(8)。

[0521] 通式(8):

[0522] [化43]



[0524] (式中,A^{a+}为金属离子、氢离子或鎓离子。a为1~3的整数,b为1~3的整数,p为b/a,n²⁰³为1~4的整数,n²⁰¹为0~8的整数,n²⁰²为0或1,Z²⁰¹为过渡金属、周期表的III族、IV族或V族的元素。

[0525] X²⁰¹为O、S、碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数1~10的卤化亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基或碳原子数6~20的卤化亚芳基(亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基、和卤化亚芳基在其结构中可以有取代基、杂原子,另外,在n²⁰²为1、n²⁰³为2~4时n²⁰³个X²⁰¹分别可以键合。)

[0526] L²⁰¹为卤素原子、氰基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤化烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤化芳基(亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基、和卤化亚芳基在其结构中可以有取代基、杂原子,另外,在n²⁰¹为2~8时,n²⁰¹个L²⁰¹可以分别键合而形成环)或-Z²⁰³Y²⁰³。Y²⁰¹、Y²⁰²和Z²⁰³各自独立地为O、S、NY²⁰⁴、烃基或氟化烃基。Y²⁰³和Y²⁰⁴各自独立地为H、F、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤化烷基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数6~20的卤化芳基(烷基、卤化烷基、芳基和卤化芳基可以在其结构中具有取代基、杂原子,Y²⁰³或Y²⁰⁴存在多个的情况下,可以分别键合而形成环。)

[0527] 作为A^{a+},可以举出锂离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子、铯离子、银离子、锌离子、铜离子、钴离子、铁离子、镍离子、锰离子、钛离子、铅离子、铬离子、钒离子、钨离子、钇离子、镧系元素离子、铷系元素离子、四丁基铵离子、四乙基铵离子、四甲基铵离子、三乙基甲基铵离子、三乙基铵离子、吡啶鎓离子、咪唑鎓离子、氢离子、四乙基磷离子、四甲基

磷离子、四苯基磷离子、三苯基铊离子、三乙基铊离子等。

[0528] 在用于电化学器件等用途的情况下, A^{a+} 优选锂离子、钠离子、镁离子、四烷基铵离子、氢离子, 特别优选锂离子。 A^{a+} 的阳离子的价数 a 为 1~3 的整数。在大于 3 的情况下, 晶格能量变大, 因此引起难以溶解于溶剂的问题。因此, 在需要溶解度的情况下, 更优选为 1。阴离子的价数 b 也通常为 1~3 的整数, 特别优选为 1。表示阳离子与阴离子之比的常数 p 必然由两者的价数之比 b/a 决定。

[0529] 接着, 对通式 (8) 的配体的部分进行说明。本说明书中, 将与通式 (8) 中的 Z^{201} 键合的有机或无机的部分称为配体。

[0530] Z^{201} 优选为 Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf 或 Sb, 更优选为 Al、B 或 P。

[0531] X^{201} 表示 O、S、碳原子数 1~10 的亚烷基、碳原子数 1~10 的卤化亚烷基、碳原子数 6~20 的亚芳基或碳原子数 6~20 的卤化亚芳基。这些亚烷基和亚芳基可以在其结构中具有取代基、杂原子。具体而言, 代替亚烷基和亚芳基上的氢, 可以具有卤素原子、链状或环状的烷基、芳基、烯基、烷氧基、芳氧基、磺酰基、氨基、氰基、羰基、酰基、酰胺基、羟基作为取代基, 也可以是代替亚烷基和亚芳基上的碳而导入了氮、硫、氧的结构。另外, 在 n^{202} 为 1 且 n^{203} 为 2~4 时, n^{203} 个 X^{201} 分别可以键合。作为这样的例子, 可以举出乙二胺四乙酸之类的配体。

[0532] L^{201} 表示卤素原子、氰基、碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的卤化烷基、碳原子数 6~20 的芳基、碳原子数 6~20 的卤化芳基或 $-Z^{203}Y^{203}$ (关于 Z^{203} 、 Y^{203} , 如后所述)。此处的烷基和芳基也与 X^{201} 同样地可以在其结构中具有取代基、杂原子, 另外在 n^{201} 为 2~8 时, n^{201} 个 L^{201} 分别可以键合而形成环。作为 L^{201} , 优选氟原子或氰基。这是因为, 在氟原子的情况下, 阴离子化合物的盐的溶解度、解离度提高, 与之相伴离子传导率提高。另外, 还因为耐氧化性提高, 由此可抑制副反应的产生。

[0533] Y^{201} 、 Y^{202} 和 Z^{203} 各自独立地表示 O、S、 NY^{204} 、烃基或氟化烃基。 Y^{201} 和 Y^{202} 优选为 O、S 或 NY^{204} , 更优选为 O。作为化合物 (8) 的特征, 由于在同一配体内存在 Y^{201} 和 Y^{202} 与 Z^{201} 形成的键, 因此这些配体与 Z^{201} 构成螯合结构。通过该螯合效果, 该化合物的耐热性、化学稳定性、耐水解性提高。该配体中的常数 n^{202} 为 0 或 1, 特别是在 0 的情况下, 该螯合环成为五元环, 因此螯合效果最强地发挥, 稳定性增加, 因此优选。

[0534] 需要说明的是, 本说明书中, 氟化烃基为烃基的氢原子中的至少 1 个被氟原子取代的基团。

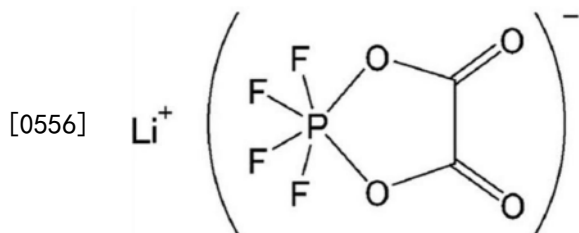
[0535] Y^{203} 和 Y^{204} 各自独立地为 H、F、碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的卤化烷基、碳原子数 6~20 的芳基或碳原子数 6~20 的卤化芳基, 这些烷基和芳基可以在其结构中具有取代基或杂原子, 另外, 在 Y^{203} 或 Y^{204} 存在多个的情况下, 分别可以键合而形成环。

[0536] 另外, 与上述配体的数量相关的常数 n^{203} 为 1~4 的整数, 优选为 1 或 2、更优选为 2。另外, 与上述配体的数量相关的常数 n^{201} 为 0~8 的整数, 优选为 0~4 的整数、更优选为 0、2 或 4。进而, 在 n^{203} 为 1 时 n^{201} 优选为 2, 在 n^{203} 为 2 时 n^{201} 优选为 0。

[0537] 通式 (8) 中, 烷基、卤化烷基、芳基、卤化芳基也包括具有支链、羟基、醚键等其他官能团的基团。

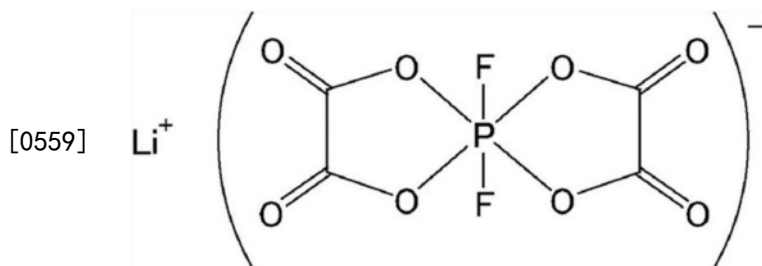
[0538] 作为化合物 (8), 优选为通式:

[0539] [化44]



[0557] 所示的四氟草酸磷酸锂 (LITFOP)、下述式:

[0558] [化50]



[0560] 所示的双(草酸根)二氟磷酸锂等。

[0561] 除此以外,作为络合物中心元素为硼的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出双(丙二酸根)硼酸锂、二氟(丙二酸根)硼酸锂、双(甲基丙二酸根)硼酸锂、二氟(甲基丙二酸根)硼酸锂、双(二甲基丙二酸根)硼酸锂、二氟(二甲基丙二酸根)硼酸锂等。

[0562] 作为络合物中心元素为磷的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出三(草酸根)磷酸锂、三(丙二酸根)磷酸锂、二氟双(丙二酸根)磷酸锂、四氟(丙二酸根)磷酸锂、三(甲基丙二酸根)磷酸锂、二氟双(甲基丙二酸根)磷酸锂、四氟(甲基丙二酸根)磷酸锂、三(二甲基丙二酸根)磷酸锂、二氟双(二甲基丙二酸根)磷酸锂、四氟(二甲基丙二酸根)磷酸锂等。

[0563] 作为络合物中心元素为铝的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiAlF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等。

[0564] 其中,从容易获得、能够有助于形成稳定的覆膜状结构物的方面出发,更优选使用双(草酸根)硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、三(草酸根)磷酸锂、二氟双(草酸根)磷酸锂、四氟(草酸根)磷酸锂。

[0565] 作为化合物(8),特别优选双(草酸根)硼酸锂。

[0566] 作为化合物(8)的含量,由于可获得更优异的循环特性,相对于上述溶剂,优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上,优选为10质量%以下、更优选为3质量%以下。

[0567] 本公开的液体电解质优选还包含电解质盐(其中,不包括化合物(1)和(8))。作为上述电解质盐,除了锂盐、铵盐、金属盐以外,还可以使用液体状的盐(离子性液体)、无机高分子型的盐、有机高分子型的盐等能够用于液体电解质的任意的电解质盐。

[0568] 作为锂离子二次电池用液体电解质的电解质盐,优选锂盐。作为上述锂盐,可以使用任意的锂盐,具体可以举出下述物质。可以举出例如:

[0569] LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 Li_2SiF_6 、 Li_2PFO_3 、 LiPO_2F_2 等无机锂盐;

[0570] LiWOF_5 等钨酸锂类;

[0571] HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、

CF₃CF₂CF₂CO₂Li、CF₃CF₂CF₂CF₂CO₂Li等羧酸锂盐类；

[0572] FSO₃Li、CH₃SO₃Li、CH₂FSO₃Li、CHF₂SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃CF₂SO₃Li、CF₃CF₂CF₂SO₃Li、CF₃CF₂CF₂CF₂SO₃Li、甲基硫酸锂、乙基硫酸锂(C₂H₅OSO₃Li)、2,2,2-三氟乙基硫酸锂等具有S=O基的锂盐类；

[0573] LiN(FCO)₂、LiN(FCO)(FSO₂)、LiN(FSO₂)₂、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、双全氟乙烷磺酰亚胺锂、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2-乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,4-全氟丁烷二磺酰亚胺锂、LiN(CF₃SO₂)(FSO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₃F₇SO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiN(POF₂)₂等磺酰亚胺锂盐类；

[0574] LiC(FSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃等甲基锂盐类；

[0575] 以及式：LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a} (式中,a为0~5的整数,n为1~6的整数)所示的盐(例如LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(CF₃SO₂)₂、LiPF₄(C₂F₅SO₂)₂、LiBF₃CF₃、LiBF₃C₂F₅、LiBF₃C₃F₇、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₂(CF₃SO₂)₂、LiBF₂(C₂F₅SO₂)₂等含氟有机锂盐类、LiSCN、LiB(CN)₄、LiB(C₆H₅)₄、Li₂(C₂O₄)、LiP(C₂O₄)₃、Li₂B₁₂F_bH_{12-b} (b为0~3的整数)等。

[0576] 其中,从具有提高输出特性、高倍率充放电特性、高温保存特性、循环特性等的效果的方面出发,特别优选LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiTaF₆、LiPO₂F₂、FSO₃Li、CF₃SO₃Li、LiN(FSO₂)₂、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、LiC(FSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiBF₃CF₃、LiBF₃C₂F₅、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃等,最优选自由LiPF₆、LiN(FSO₂)₂和LiBF₄组成的组中的至少1种锂盐。

[0577] 这些电解质盐可以单独使用,也可以合用2种以上。合用2种以上时的优选的一例为LiPF₆与LiBF₄的合用、LiPF₆与LiPO₂F₂、C₂H₅OSO₃Li或FSO₃Li的合用,具有提高高温保存特性、负荷特性、循环特性的效果。

[0578] 该情况下,相对于液体电解质整体100质量%的LiBF₄、LiPO₂F₂、C₂H₅OSO₃Li或FSO₃Li的混配量没有限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,相对于本公开的液体电解质,通常为0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上,并且通常为30质量%以下、优选为20质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0579] 另外,另一例为合用无机锂盐与有机锂盐,这两者的合用具有抑制高温保存所致的劣化的效果。作为有机锂盐,优选为CF₃SO₃Li、LiN(FSO₂)₂、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、LiC(FSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiBF₃CF₃、LiBF₃C₂F₅、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃等。该情况下,相对于液体电解质整体100质量%的有机锂盐的比例优选为0.1质量%以上、特别优选为0.5质量%以上,另外,优选为30质量%以下、特别优选为20质量%以下。

[0580] 只要不损害本公开的效果,则液体电解质中的这些电解质盐的浓度就没有特别限制。从使液体电解质的电导率为良好的范围、确保良好的电池性能的方面出发,液体电解质中的锂的总摩尔浓度优选为0.3mol/L以上、更优选为0.4mol/L以上、进一步优选为0.5mol/L以上,另外,优选为4.0mol/L以下、更优选为3.8mol/L以下、进一步优选为3.5mol/L以下。

[0581] 若锂的总摩尔浓度过低,则液体电解质的电导率有时不充分,另一方面,若浓度过

高,则粘度上升,因此电导率有时降低,电池性能有时降低。

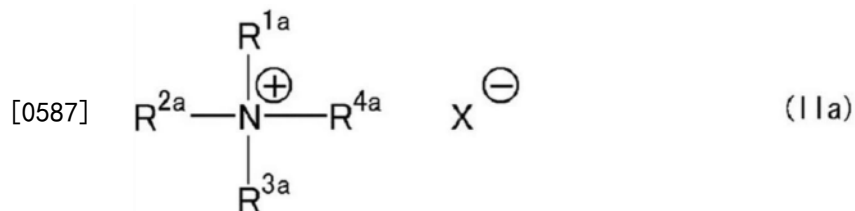
[0582] 作为双电层电容器用液体电解质的电解质盐,优选铵盐。

[0583] 作为上述铵盐,可以举出以下(IIa)~(IIe)。

[0584] (IIa) 四烷基季铵盐

[0585] 优选可例示出通式(IIa)所示的四烷基季铵盐。

[0586] [化51]

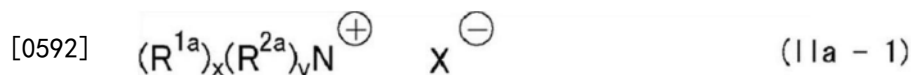


[0588] (式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 相同或不同,均为碳原子数1~6的包含或不包含醚键的烷基; X^- 为阴离子。)

[0589] 另外,从耐氧化性提高的方面出发,也优选该铵盐的氢原子的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数1~4的含氟烷基取代的铵盐。

[0590] 作为具体例,可以举出通式(IIa-1):

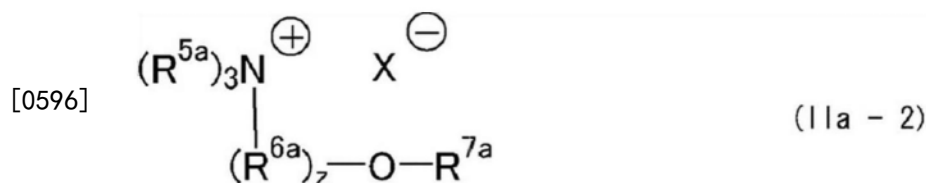
[0591] [化52]



[0593] (式中, R^{1a} 、 R^{2a} 和 X^- 与上述相同; x 和 y 相同或不同,为0~4的整数,且 $x+y=4$)

[0594] 所示的四烷基季铵盐、通式(IIa-2):

[0595] [化53]



[0597] (式中, R^{5a} 为碳原子数1~6的烷基; R^{6a} 为碳原子数1~6的2价烃基; R^{7a} 为碳原子数1~4的烷基; z 为1或2; X^- 为阴离子)

[0598] 所示的含烷基醚基的三烷基铵盐等。

[0599] 通过引入烷基醚基,能够实现粘性的降低。

[0600] 阴离子 X^- 可以为无机阴离子,也可以为有机阴离子。作为无机阴离子,可以举出例如 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 TaF_6^- 、 I^- 、 SbF_6^- 。作为有机阴离子,可以举出例如双草酸根合硼酸根阴离子、二氟草酸根合硼酸根阴离子、四氟草酸根合磷酸根阴离子、二氟双草酸根合磷酸根阴离子、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。

[0601] 这些之中,从耐氧化性、离子解离性良好的方面出发,优选 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 。

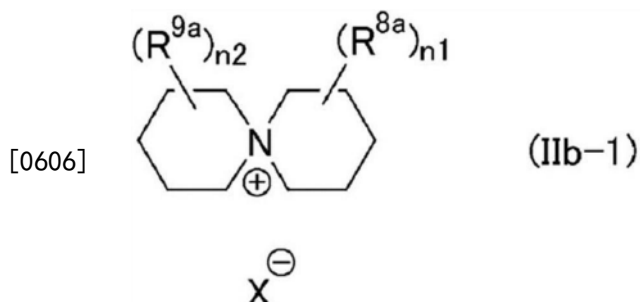
[0602] 作为四烷基季铵盐的优选的具体例,使用 Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbF_6 、 $\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_4\text{NC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNClO}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNPF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNAsF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNSbF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 即可,特别可以举出 Et_4NBF_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NSbF_6 、 Et_4NAsF_6 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 N,N -二乙基- N -甲基- N -(2-甲氧基乙基)铵

盐等。

[0603] (IIb) 螺环双吡咯烷鎓盐

[0604] 优选可以举出通式 (IIb-1) :

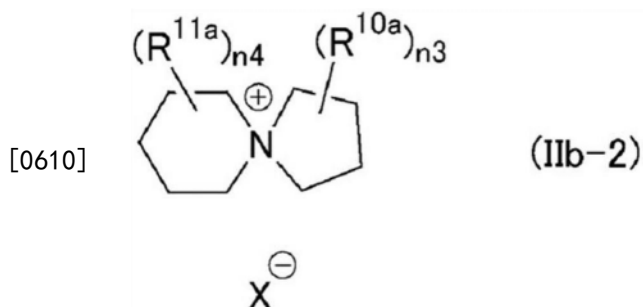
[0605] [化54]



[0607] (式中, R^{8a} 和 R^{9a} 相同或不同, 均为碳原子数 1 ~ 4 的烷基; X^- 为阴离子; n_1 为 0 ~ 5 的整数; n_2 为 0 ~ 5 的整数)

[0608] 所示的螺环双吡咯烷鎓盐、通式 (IIb-2) :

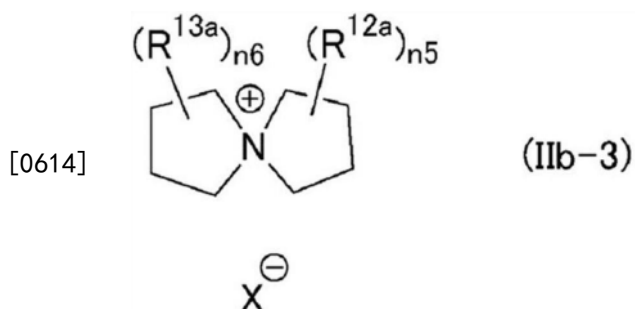
[0609] [化55]



[0611] (式中, R^{10a} 和 R^{11a} 相同或不同, 均为碳原子数 1 ~ 4 的烷基; X^- 为阴离子; n_3 为 0 ~ 5 的整数; n_4 为 0 ~ 5 的整数)

[0612] 所示的螺环双吡咯烷鎓盐、或通式 (IIb-3) :

[0613] [化56]



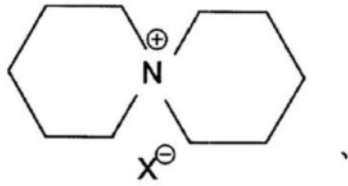
[0615] (式中, R^{12a} 和 R^{13a} 相同或不同, 均为碳原子数 1 ~ 4 的烷基; X^- 为阴离子; n_5 为 0 ~ 5 的整数; n_6 为 0 ~ 5 的整数)

[0616] 所示的螺环双吡咯烷鎓盐。另外, 该螺环双吡咯烷鎓盐的氢原子的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数 1 ~ 4 的含氟烷基取代而得到的物质从耐氧化性提高的方面出发也是优选的。

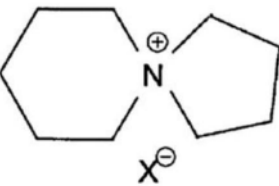
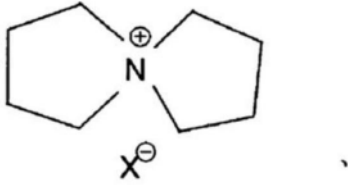
[0617] 阴离子 X^- 的优选的具体例与 (IIa) 的情况相同。其中, 从解离性高、高电压下的内部电阻低的方面出发, 优选 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 或 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 。

[0618] 作为螺环双吡咯烷鎓盐的优选的具体例,可以举出例如

[0619] [化57]



[0620] 等。

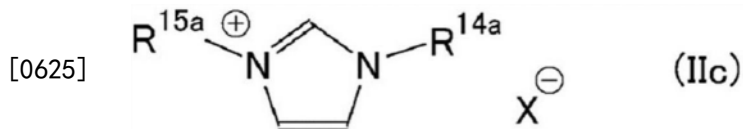


[0621] 该螺环双吡咯烷鎓盐在溶剂中的溶解性、抗氧化性、离子传导性的方面是优异的。

[0622] (IIc) 咪唑鎓盐

[0623] 优选可例示出通式 (IIc) 所示的咪唑鎓盐。

[0624] [化58]



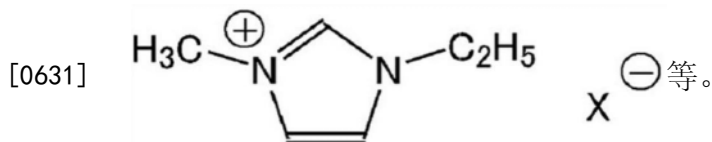
[0626] (式中, R^{14a} 和 R^{15a} 相同或不同, 均为碳原子数 1 ~ 6 的烷基; X^- 为阴离子。)

[0627] 另外, 该咪唑鎓盐的氢原子的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数 1 ~ 4 的含氟烷基取代而成的物质从抗氧化性提高的方面出发是优选的。

[0628] 阴离子 X^- 的优选的具体例与 (IIa) 相同。

[0629] 作为优选的具体例, 可以举出例如

[0630] [化59]

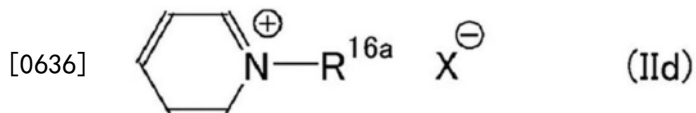


[0632] 该咪唑鎓盐在粘性低、并且溶解性良好的方面是优异的。

[0633] (IId) :N-烷基吡啶鎓盐

[0634] 优选可例示出通式 (IId) 所示的N-烷基吡啶鎓盐。

[0635] [化60]



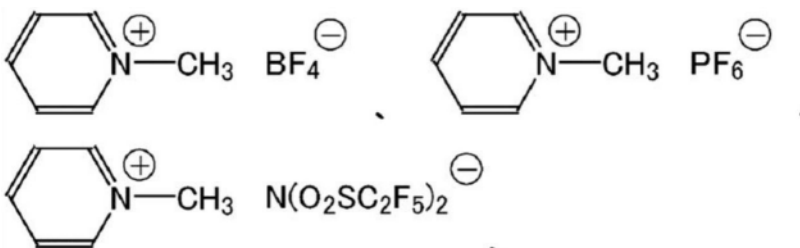
[0637] (式中, R^{16a} 为碳原子数 1 ~ 6 的烷基; X^- 为阴离子。)

[0638] 另外, 该 N-烷基吡啶鎓盐的氢原子的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数 1 ~ 4 的含氟烷基取代而成的物质从耐氧化性提高的方面出发是优选的。

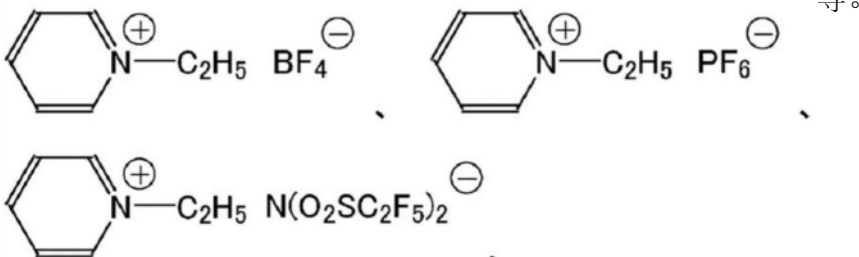
[0639] 阴离子 X^- 的优选的具体例与 (IIa) 相同。

[0640] 作为优选的具体例, 可以举出例如

[0641] [化61]



[0642]

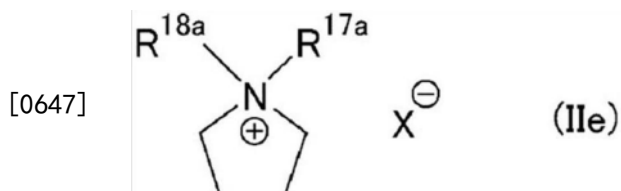


[0643] 该 N-烷基吡啶鎓盐在粘性低、并且溶解性良好的方面是优异的。

[0644] (IIe) N,N-二烷基吡咯烷鎓盐

[0645] 优选可例示出通式 (IIe) 所示的 N,N-二烷基吡咯烷鎓盐。

[0646] [化62]



[0648] (式中, R^{17a} 和 R^{18a} 相同或不同, 均为碳原子数 1 ~ 6 的烷基; X^- 为阴离子。)

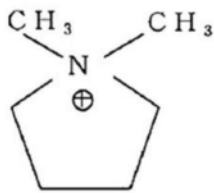
[0649] 另外, 该 N,N-二烷基吡咯烷鎓盐的氢原子的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数 1 ~ 4 的含氟烷基取代而成的物质从耐氧化性提高的方面出发是优选的。

[0650] 阴离子 X^- 的优选的具体例与 (IIa) 相同。

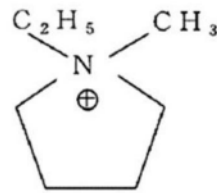
[0651] 作为优选的具体例, 可以举出例如

[0652] [化63]

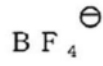
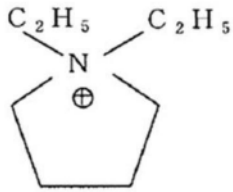
[0653]



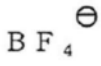
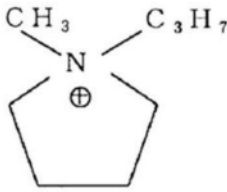
,



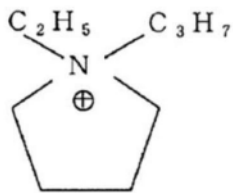
,



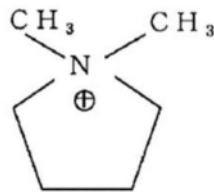
,



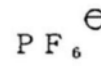
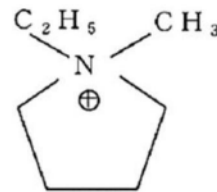
,



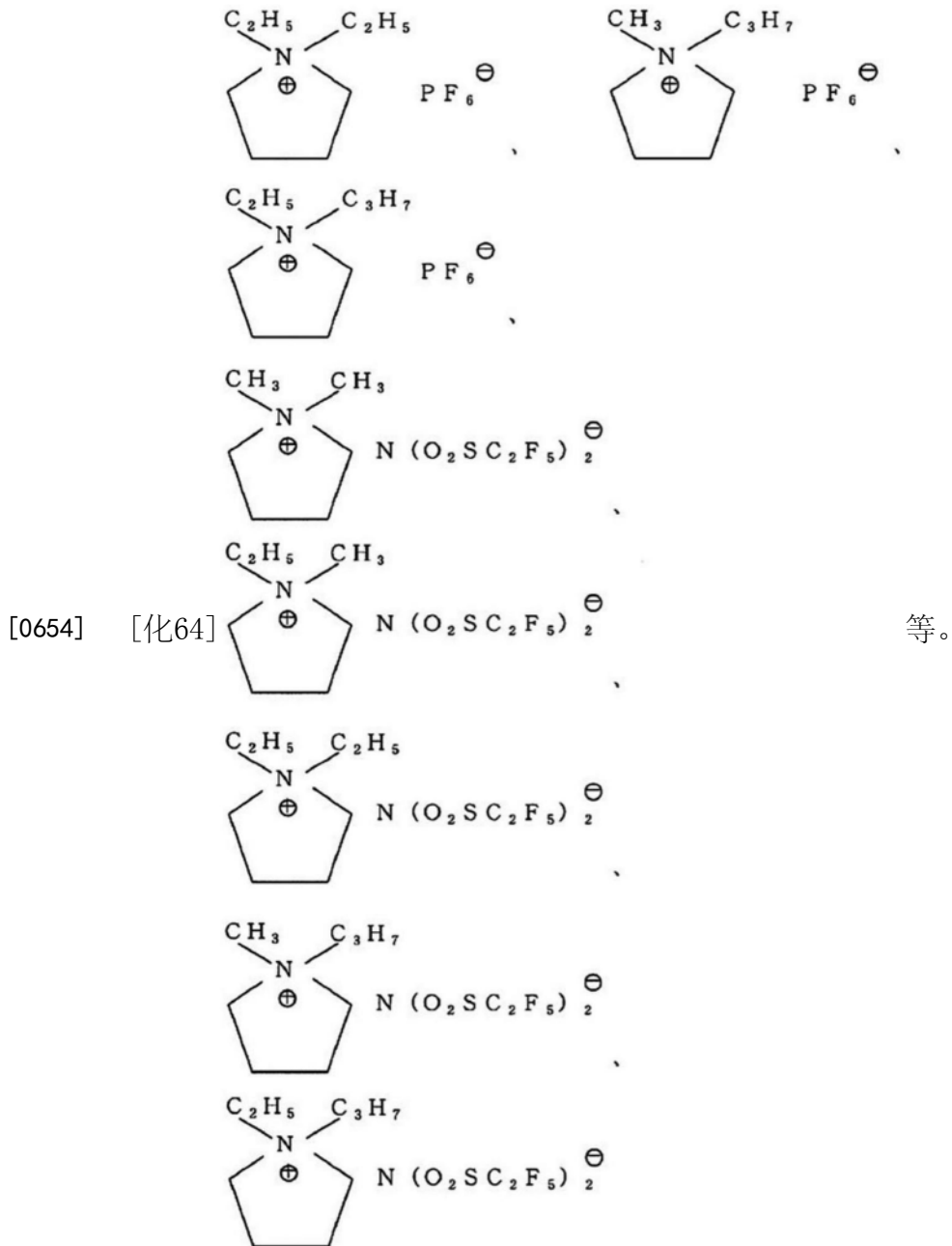
,



,



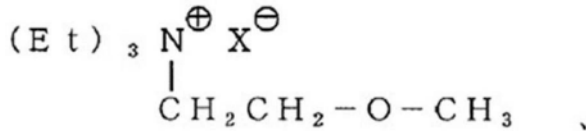
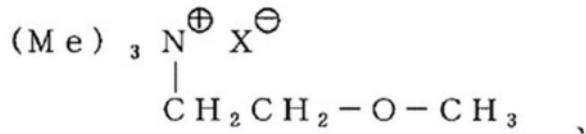
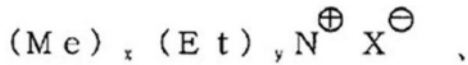
,



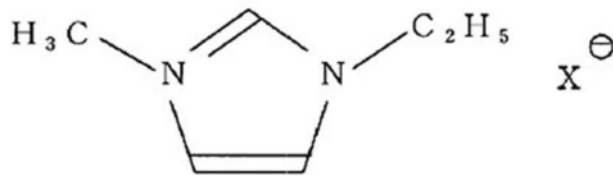
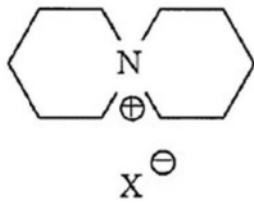
[0655] 该N,N-二烷基吡咯烷鎓盐在粘性低、并且溶解性良好的方面是优异的。

[0656] 这些铵盐中,从溶解性、抗氧化性、离子传导性良好的方面出发,优选(IIa)、(IIb)和(IIc),进一步优选

[0657] [化65]



[0658]



[0659] (式中, Me为甲基; Et为乙基; X⁻、x、y与式(IIa-1)相同)。

[0660] 另外, 作为双电层电容器用电解质盐, 可以使用锂盐。作为锂盐, 优选例如LiPF₆、LiBF₄、LiN(FSO₂)₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiN(SO₂C₂H₅)₂。

[0661] 为了进一步提高容量, 可以使用镁盐。作为镁盐, 优选例如Mg(ClO₄)₂、Mg(OOC₂H₅)₂等。

[0662] 在电解质盐为上述铵盐的情况下, 浓度优选为0.7摩尔/升以上。若小于0.7摩尔/升, 则有可能不仅低温特性变差, 而且初始内部电阻变高。上述电解质盐的浓度更优选为0.9摩尔/升以上。

[0663] 上述浓度的上限在低温特性的方面优选为2.0摩尔/升以下、更优选为1.5摩尔/升以下。

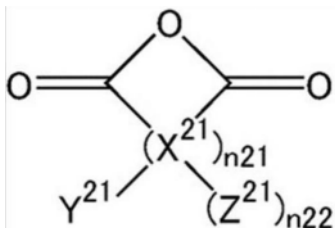
[0664] 在上述铵盐为四氟硼酸三乙基甲基铵(TEMABF₄)的情况下, 从低温特性优异的方面出发, 其浓度优选为0.7摩尔/升~1.5摩尔/升。

[0665] 另外, 在四氟硼酸螺双吡咯烷鎓(SBPBF₄)的情况下, 优选为0.7摩尔/升~2.0摩尔/升。

[0666] 本公开的液体电解质优选进一步包含通式(2)所示的化合物(2)。

[0667] [化66]

[0668]



[0669] (式中, X^{21} 为至少包含H或C的基团, n_{21} 为1~3的整数, Y^{21} 和 Z^{21} 相同或不同, 为至少包含H、C、O或F的基团, n_{22} 为0或1, Y^{21} 和 Z^{21} 可以相互键合而形成环。)

[0670] 若上述液体电解质包含化合物(2), 则即使在高温下保存的情况下, 容量保持率也不易进一步降低, 气体的产生量不易进一步增加。

[0671] n_{21} 为2或3的情况下, 2个或3个 X^{21} 可以相同也可以不同。

[0672] Y^{21} 和 Z^{21} 存在多个的情况下, 存在多个的 Y^{21} 和 Z^{21} 可以相同也可以不同。

[0673] 作为 X^{21} , 优选 $-CY^{21}Z^{21}-$ (式中, Y^{21} 和 Z^{21} 如上所述) 或 $-CY^{21}=CZ^{21}-$ (式中, Y^{21} 和 Z^{21} 如上所述) 所示的基团。

[0674] 作为 Y^{21} , 优选选自自由H-、F-、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 和 $CF_3CF_2CF_2-$ 组成的组中的至少1种。

[0675] 作为 Z^{21} , 优选选自自由H-、F-、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 和 $CF_3CF_2CF_2-$ 组成的组中的至少1种。

[0676] 或者, Y^{21} 和 Z^{21} 可以相互键合而形成包含或不包含不饱和键、具有或不具有芳香族性的碳环或杂环。环的碳原子数优选为3~20。

[0677] 接着, 对化合物(2)的具体例进行说明。需要说明的是, 在下面的例示中, “类似物”是指通过在不违反本公开的主旨的范围内将所例示的酸酐的结构的一部分替换为其他结构而得到的酸酐, 例如, 可以举出由多个酸酐构成的二聚物、三聚物和四聚物等、或取代基的碳原子数相同但具有支链的同分结构异构体、取代基键合于酸酐的部位不同的物质等。

[0678] 作为形成五元环结构的酸酐的具体例, 可以举出琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐(4-甲基琥珀酸酐)、二甲基琥珀酸酐(4,4-二甲基琥珀酸酐、4,5-二甲基琥珀酸酐等)、4,4,5-三甲基琥珀酸酐、4,4,5,5-四甲基琥珀酸酐、4-乙烯基琥珀酸酐、4,5-二乙烯基琥珀酸酐、苯基琥珀酸酐(4-苯基琥珀酸酐)、4,5-二苯基琥珀酸酐、4,4-二苯基琥珀酸酐、柠康酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐(4-甲基马来酸酐)、4,5-二甲基马来酸酐、苯基马来酸酐(4-苯基马来酸酐)、4,5-二苯基马来酸酐、衣康酸酐、5-甲基衣康酸酐、5,5-二甲基衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0679] 作为形成了六元环结构的酸酐的具体例, 可以举出环己烷二羧酸酐(环己烷-1,2-二羧酸酐等)、4-环己烯-1,2-二羧酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、2-苯基戊二酸酐等、和它们的类似物等。

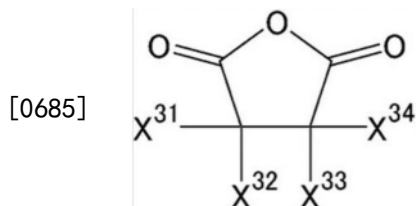
[0680] 作为形成了其他环状结构的酸酐的具体例, 可以举出5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、均苯四酸酐、二甘醇酸酐等、和它们的类似物等。

[0681] 作为形成环状结构且被卤素原子取代的酸酐的具体例, 可以举出单氟琥珀酸酐(4-氟琥珀酸酐等)、4,4-二氟琥珀酸酐、4,5-二氟琥珀酸酐、4,4,5-三氟琥珀酸酐、三氟甲基琥珀酸酐、四氟琥珀酸酐(4,4,5,5-四氟琥珀酸酐)、4-氟马来酸酐、4,5-二氟马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、5-氟衣康酸酐、5,5-二氟衣康酸酐等、和它们的类似物等。

[0682] 作为化合物(2),其中,优选为戊二酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐、衣康酸酐、二甘醇酸酐、环己烷二羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、4-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、苯基琥珀酸酐、2-苯基戊二酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、苯基马来酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、二甲基琥珀酸酐、三氟甲基琥珀酸酐、单氟琥珀酸酐、四氟琥珀酸酐等,更优选为马来酸酐、甲基马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、三氟甲基琥珀酸酐、四氟琥珀酸酐,进一步优选为马来酸酐、琥珀酸酐。

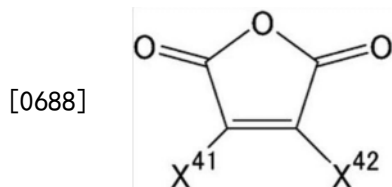
[0683] 化合物(2)优选为选自由通式(3):

[0684] [化67]



[0686] (式中, $X^{31} \sim X^{34}$ 相同或不同,为至少包含H、C、O或F的基团)所示的化合物(3)和通式(4):

[0687] [化68]



[0689] (式中, X^{41} 和 X^{42} 相同或不同,为至少包含H、C、O或F的基团)所示的化合物(4)组成的组中的至少1种。

[0690] 作为 $X^{31} \sim X^{34}$,相同或不同,优选为选自由烷基、氟化烷基、烯基和氟化烯基组成的组中的至少1种。

[0691] $X^{31} \sim X^{34}$ 的碳原子数优选为1~10、更优选为1~3。

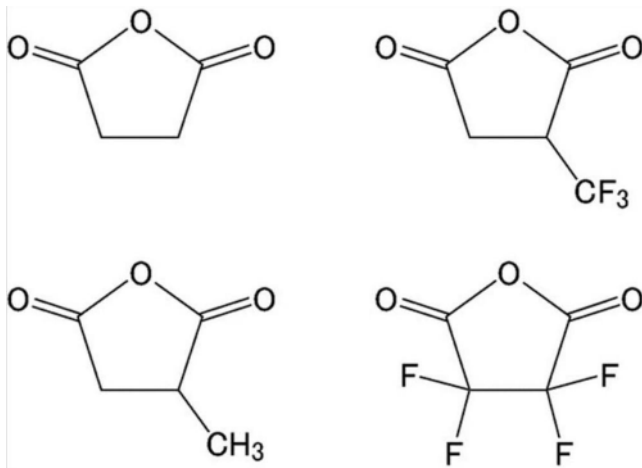
[0692] 作为 $X^{31} \sim X^{34}$,相同或不同,更优选为选自由H-、F-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 CH_2FCH_2 -和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -组成的组中的至少1种。

[0693] 作为 X^{41} 和 X^{42} ,相同或不同,优选为选自由烷基、氟化烷基、烯基和氟化烯基组成的组中的至少1种。 X^{41} 和 X^{42} 的碳原子数优选为1~10、更优选为1~3。

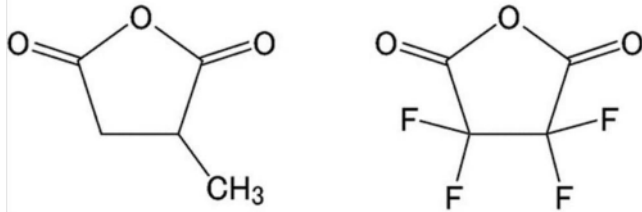
[0694] 作为 X^{41} 和 X^{42} ,相同或不同,更优选为选自由H-、F-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 CH_2FCH_2 -和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -组成的组中的至少1种。

[0695] 化合物(3)优选为以下的化合物中的任一种。

[0696] [化69]

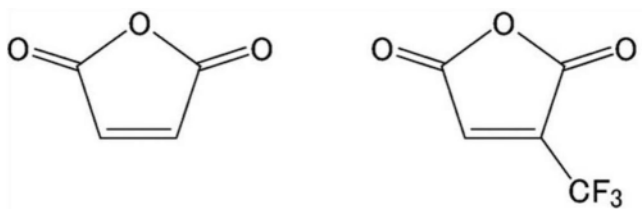


[0697]

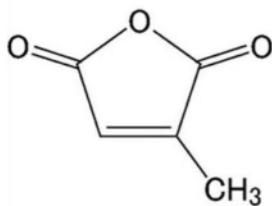


[0698] 化合物(4) 优选为以下的化合物中的任一种。

[0699] [化70]



[0700]

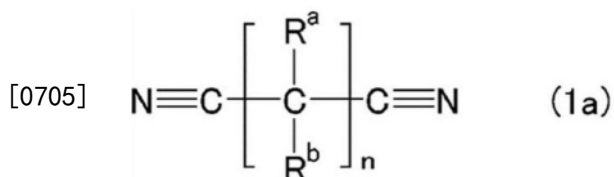


[0701] 上述液体电解质即使在高温下保存的情况下容量保持率也不容易降低、气体产生量也不容易增加,因此相对于上述液体电解质,优选包含0.0001质量%~15质量%的化合物(2)。作为化合物(2)的含量,更优选为0.01质量%~10质量%、进一步优选为0.1质量%~3质量%、特别优选为0.1质量%~1.0质量%。

[0702] 在上述液体电解质包含化合物(3)和(4)两者的情况下,即使在高温下保存的情况下容量保持率也不容易降低、气体产生量也不容易增加,因此上述液体电解质优选相对于上述液体电解质包含0.08质量%~2.50质量%的化合物(3)和0.02质量%~1.50质量%的化合物(4),更优选包含0.80质量%~2.50质量%的化合物(3)和0.08质量%~1.50质量%的化合物(4)。

[0703] 本公开的液体电解质可以包含选自由下述通式(1a)、(1b)和(1c)所示的腈化合物组成的组中的至少1种。

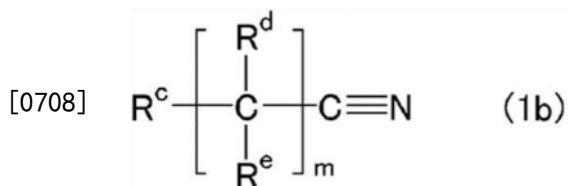
[0704] [化71]



[0706] (式中, R^{a} 和 R^{b} 各自独立地表示氢原子、氰基(CN)、卤素原子、烷基、或烷基的至少一

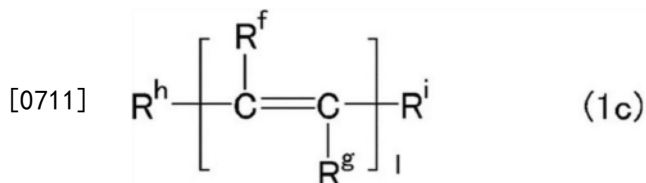
部分氢原子被卤素原子取代的基团。 n 表示1~10的整数。)

[0707] [化72]



[0709] (式中, R^c 表示氢原子、卤素原子、烷基、烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团、或由 $NC-R^{c1}-X^{c1}$ (R^{c1} 表示亚烷基, X^{c1} 表示氧原子或硫原子)所示的基团。 R^d 和 R^e 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。 m 表示1~10的整数。)

[0710] [化73]



[0712] (式中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 各自独立地表示包含氰基(CN)的基团、氢原子(H)、卤素原子、烷基或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。其中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 中的至少1个是包含氰基的基团。 l 表示1~3的整数。)

[0713] 由此,能够提高电化学器件的高温保存特性。上述腈化合物可以单独使用,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0714] 上述通式(1a)中, R^a 和 R^b 各自独立地为氢原子、氰基(CN)、卤素原子、烷基或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。

[0715] 作为卤素原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。其中,优选氟原子。

[0716] 作为烷基,优选碳原子数1~5的烷基。作为烷基的具体例,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。

[0717] 作为烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团,可以举出将上述烷基的至少一部分氢原子用上述卤素原子取代而成的基团。在 R^a 和 R^b 为烷基或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团的情况下, R^a 和 R^b 可以相互键合而形成环结构(例如,环己烷环)。

[0718] R^a 和 R^b 优选为氢原子或烷基。

[0719] 上述通式(1a)中, n 为1~10的整数。在 n 为2以上的情况下, n 个 R^a 可以全部相同,也可以至少一部分不同。这对 R^b 也相同。 n 优选为1~7的整数、更优选为2~5的整数。

[0720] 作为上述通式(1a)所示的腈化合物,优选二腈和三腈。

[0721] 作为二腈的具体例,可例示出丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、甲基丙二腈、乙基丙二腈、异丙基丙二腈、叔丁基丙二腈、甲基丁二腈、2,2-二甲基丁二腈、2,3-二甲基丁二腈、2,3,3-三甲基丁二腈、2,2,3,3-四甲基丁二腈、2,3-二乙基-2,3-二甲基丁二腈、2,2-二乙基-3,3-二甲基丁二腈、双环己烷-1,1-二甲腈、双环己烷-2,2-二甲腈、双环己烷-3,3-二甲腈、2,5-二甲基-2,5-己烷二甲腈、2,3-二异丁基-2,3-二甲基丁二腈、2,2-二异丁基-3,3-二甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、

2,3-二甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,3,3-四甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、2,2,3,4-四甲基戊二腈、2,3,3,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,3'-(亚乙基二氧基)二丙腈、3,3'-(亚乙基二硫基)二丙腈、3,9-双(2-氰乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、丁腈、邻苯二甲腈等。这些之中,特别优选的是丁二腈、戊二腈、己二腈。

[0722] 另外,作为三腈的具体例,可以举出戊三甲腈、丙三甲腈、1,3,5-己三甲腈、1,3,6-己三甲腈、庚三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈、环己烷三甲腈、三氰乙基胺、三氰基乙氧基丙烷、三氰基乙烯、三(2-氰乙基)胺等,特别优选为1,3,6-己三甲腈、环己烷三甲腈,最优选为环己烷三甲腈。

[0723] 上述通式(1b)中, R^c 表示氢原子、卤素原子、烷基、烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团、或 $NC-R^{c1}-X^{c1}$ (R^{c1} 表示亚烷基、 X^{c1} 表示氧原子或硫原子)所示的基团, R^d 和 R^e 各自独立地为氢原子、卤素原子、烷基、或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。

[0724] 针对卤素原子、烷基、和烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团,可以举出对上述通式(1a)而例示的基团。

[0725] 上述 $NC-R^{c1}-X^{c1}$ 中的 R^{c1} 为亚烷基。作为亚烷基,优选碳原子数1~3的亚烷基。

[0726] R^c 、 R^d 和 R^e 各自独立地优选为氢原子、卤素原子、烷基、或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。 R^c 、 R^d 和 R^e 中的至少1个优选为卤素原子、或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团,更优选为氟原子或烷基的至少一部分氢原子被氟原子取代的基团。在 R^d 和 R^e 为烷基或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团的情况下, R^d 和 R^e 可以相互键合而形成环结构(例如,环己烷环)。

[0727] 上述通式(1b)中, m 为1~10的整数。在 m 为2以上的情况下, m 个 R^d 可以全部相同,也可以至少一部分不同。这对 R^e 也相同。 m 优选为2~7的整数、更优选为2~5的整数。

[0728] 作为上述通式(1b)所示的腈化合物,可例示出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、月桂腈、3-甲氧基丙腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊烷甲腈、环己烷甲腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、3,3'-氧二丙腈、3,3'-硫二丙腈、五氟丙腈、甲氧基乙腈、苯甲腈等。其中,特别优选的是3,3,3-三氟丙腈。

[0729] 上述通式(1c)中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 各自独立地为包含氰基(CN)的基团、氢原子、卤素原子、烷基、或烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团。

[0730] 针对卤素原子、烷基、和烷基的至少一部分氢原子被卤素原子取代的基团,可以举出对上述通式(1a)而例示的基团。作为包含氰基的基团,除了氰基之外,还可以举出烷基中的至少一部分氢原子被氰基取代的基团。作为该情况下的烷基,可以举出对上述通式(1a)而例示的基团。

[0731] R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 中的至少1个为包含氰基的基团。优选地, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 中的至少2个为包含氰基的基团,更优选 R^h 和 R^i 为包含氰基的基团。在 R^h 和 R^i 为包含氰基的基团的情况下, R^f 和 R^g 优选为氢原子。

[0732] 上述通式(1c)中, l 为1~3的整数。在 l 为2以上的情况下, l 个 R^f 可以全部相同,也

可以至少一部分不同。这对 R^g 也相同。1优选为1~2的整数。

[0733] 作为上述通式(1c)所示的腈化合物,可例示出3-己烯二腈、丙二腈、马来二腈、富马二腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、巴豆腈、3-甲基巴豆腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈等,优选为3-己烯二腈、丙二腈,特别优选为3-己烯二腈。

[0734] 上述腈化合物的含量相对于液体电解质优选为0.2质量%~7质量%。由此,能够进一步提高电化学器件的高电压下的高温保存特性、安全性。上述腈化合物的含量的合计的下限更优选为0.3质量%、进一步优选为0.5质量%。上限更优选为5质量%、进一步优选为2质量%、特别优选为0.5质量%。

[0735] 本公开的液体电解质可以包含具有异氰酸酯基的化合物(以下有时简称为“异氰酸酯”)。作为上述异氰酸酯,没有特别限定,能够使用任意的异氰酸酯。作为异氰酸酯的例子,可以举出单异氰酸酯类、二异氰酸酯类、三异氰酸酯类等。

[0736] 作为单异氰酸酯类的具体例,可以举出异氰酸根合甲烷、异氰酸根合乙烷、1-异氰酸根合丙烷、1-异氰酸根合丁烷、1-异氰酸根合戊烷、1-异氰酸根合己烷、1-异氰酸根合庚烷、1-异氰酸根合辛烷、1-异氰酸根合壬烷、1-异氰酸根合癸烷、异氰酸根合环己烷、甲氧基羰基异氰酸酯、乙氧基羰基异氰酸酯、丙氧基羰基异氰酸酯、丁氧基羰基异氰酸酯、甲氧基磺酰基异氰酸酯、乙氧基磺酰基异氰酸酯、丙氧基磺酰基异氰酸酯、丁氧基磺酰基异氰酸酯、氟代磺酰基异氰酸酯、甲基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异氰酸乙酯等。

[0737] 作为二异氰酸酯类的具体例,可以举出1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,7-二异氰酸根合庚烷、1,8-二异氰酸根合辛烷、1,9-二异氰酸根合壬烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-二异氰酸根合丙烯、1,4-二异氰酸根合-2-丁烯、1,4-二异氰酸根合-2-氟丁烷、1,4-二异氰酸根合-2,3-二氟丁烷、1,5-二异氰酸根合-2-戊烯、1,5-二异氰酸根合-2-甲基戊烷、1,6-二异氰酸根合-2-己烯、1,6-二异氰酸根合-3-己烯、1,6-二异氰酸根合-3-氟己烷、1,6-二异氰酸根合-3,4-二氟己烷、甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,2-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,2-二异氰酸根合环己烷、1,3-二异氰酸根合环己烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、二环己基甲烷-1,1'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,2'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷-2,5-二基双(甲基=异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷-2,6-二基双(甲基=异氰酸酯)、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯等。

[0738] 作为三异氰酸酯类的具体例,可以举出1,6,11-三异氰酸根合十一烷、4-异氰酸根合甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合甲基苯、1,3,5-三(6-异氰酸根合己烷-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4-(异氰酸根合甲基)八亚甲基=二异氰酸酯等。

[0739] 其中,1,6-二异氰酸根合己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3,5-三(6-异氰酸根合己烷-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰

酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯在工业上容易获得,并且可将液体电解质的制造成本抑制得较低,从这方面出发是优选的,另外从技术方面出发也可有助于形成稳定的覆膜状的结构物,更优选使用。

[0740] 异氰酸酯的含量没有特别限定,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,相对于液体电解质,优选为0.001质量%以上1.0质量%以下。若异氰酸酯的含量在该下限以上,则能够为非水系液体电解质二次电池带来充分的循环特性提高效果。另外,若在该上限以下,则能够避免非水系液体电解质二次电池的初始的电阻增加。异氰酸酯的含量更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.2质量%以上,另外,更优选为0.8质量%以下、进一步优选为0.7质量%以下、特别优选为0.6质量%以下。

[0741] 本公开的液体电解质可以包含环状磺酸酯。作为环状磺酸酯,没有特别限定,能够使用任意的环状磺酸酯。作为环状磺酸酯的例子,可以举出饱和环状磺酸酯、不饱和环状磺酸酯、饱和环状二磺酸酯、不饱和环状二磺酸酯等。

[0742] 作为饱和环状磺酸酯的具体例,可以举出1,3-丙烷磺内酯、1-氟-1,3-丙烷磺内酯、2-氟-1,3-丙烷磺内酯、3-氟-1,3-丙烷磺内酯、1-甲基-1,3-丙烷磺内酯、2-甲基-1,3-丙烷磺内酯、3-甲基-1,3-丙烷磺内酯、1,3-丁烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1-氟-1,4-丁烷磺内酯、2-氟-1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、1-甲基-1,4-丁烷磺内酯、2-甲基-1,4-丁烷磺内酯、3-甲基-1,4-丁烷磺内酯、4-甲基-1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯等。

[0743] 作为不饱和环状磺酸酯的具体例,可以举出1-丙烯-1,3-磺内酯、2-丙烯-1,3-磺内酯、1-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、2-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、3-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、1-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、2-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、3-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、1-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、2-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、3-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、1-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、2-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、3-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、1-丁烯-1,4-磺内酯、2-丁烯-1,4-磺内酯、3-丁烯-1,4-磺内酯、1-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、1-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、1-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯等。

[0744] 其中,从容易获得、能够有助于形成稳定的覆膜状结构物的方面出发,更优选使用1,3-丙烷磺内酯、1-氟-1,3-丙烷磺内酯、2-氟-1,3-丙烷磺内酯、3-氟-1,3-丙烷磺内酯、1-丙烯-1,3-磺内酯。环状磺酸酯的含量没有特别限定,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,相对于液体电解质,优选为0.001质量%以上3.0质量%以下。

[0745] 若环状磺酸酯的含量在该下限以上,则能够为非水系液体电解质二次电池带来充分的循环特性提高效果。另外,若在该上限以下,则能够避免非水系液体电解质二次电池的制造成本的增加。环状磺酸酯的含量更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以

上、特别优选为0.2质量%以上,另外,更优选为2.5质量%以下、进一步优选为2.0质量%以下、特别优选为1.8质量%以下。

[0746] 本公开的液体电解质还可以含有重均分子量为2000~40000、末端具有-OH、-OCOOH或-COOH的聚环氧乙烷。

[0747] 通过含有这样的化合物,电极界面的稳定性提高,能够提高电化学器件的特性。

[0748] 作为上述聚环氧乙烷,可以举出例如聚环氧乙烷单醇、聚环氧乙烷羧酸、聚环氧乙烷二醇、聚环氧乙烷二羧酸、聚环氧乙烷三醇、聚环氧乙烷三羧酸等。它们可以单独使用,也可以合用2种以上。其中,在使电化学器件的特性更良好的方面,优选为聚环氧乙烷单醇与聚环氧乙烷二醇的混合物、和聚乙烯羧酸与聚乙烯二羧酸的混合物。

[0749] 若上述聚环氧乙烷的重均分子量过小,则有可能容易被氧化分解。上述重均分子量更优选为3000~40000。上述重均分子量可以通过利用凝胶渗透色谱(GPC)法的聚苯乙烯换算而测定。

[0750] 上述聚环氧乙烷的含量优选在液体电解质中为 1×10^{-6} mol/kg~ 1×10^{-2} mol/kg。若上述聚环氧乙烷的含量过多,则有可能损害电化学器件的特性。

[0751] 上述聚环氧乙烷的含量更优选为 5×10^{-6} mol/kg以上。

[0752] 本公开的液体电解质可以进一步含有氟化饱和环状碳酸酯、不饱和环状碳酸酯、过充电防止剂、其他公知的助剂等作为添加剂。由此,能够抑制电化学器件的特性的降低。

[0753] 作为氟化饱和环状碳酸酯,可以举出上述通式(A)所示的化合物。其中,优选氟代碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯、单氟甲基碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯、2,2,3,3,3-五氟丙基碳酸亚乙酯(4-(2,2,3,3,3-五氟-丙基)-[1,3]二氧戊环-2-酮)。氟化饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0754] 上述氟化饱和环状碳酸酯的含量相对于上述液体电解质优选为0.001质量%~10质量%、更优选为0.01质量%~5质量%、进一步优选为0.1质量%~3质量%。

[0755] 作为不饱和环状碳酸酯,可以举出碳酸亚乙烯酯类、被具有芳香环或碳-碳双键或碳-碳三键的取代基取代的碳酸亚乙酯类、碳酸苯酯类、碳酸乙烯酯类、碳酸烯丙酯类、儿茶酚碳酸酯类等。

[0756] 作为碳酸亚乙烯酯类,可以举出碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙烯酯、烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙烯基碳酸亚乙烯酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙烯酯、乙炔基碳酸亚乙酯、炔丙基碳酸亚乙酯、甲基碳酸亚乙酯、二甲基碳酸亚乙酯等。

[0757] 作为被具有芳香环或碳-碳双键或碳-碳三键的取代基取代的碳酸亚乙酯类的具体例,可以举出乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-乙烯基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、苯基碳酸亚乙酯、4,5-二苯基碳酸亚乙酯、4-苯基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-苯基碳酸亚乙酯、烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-5-烯丙

基碳酸亚乙酯等。

[0758] 其中,作为不饱和环状碳酸酯,优选为碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、乙炔基碳酸亚乙烯酯、4,5-乙炔基碳酸亚乙烯酯、烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-乙炔基-5-乙炔基碳酸亚乙酯。另外,碳酸亚乙烯酯,乙炔基碳酸亚乙酯,乙炔基碳酸亚乙酯会形成更加稳定的界面保护覆膜,因此特别优选,最优选为碳酸亚乙烯酯。

[0759] 不饱和环状碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的。分子量优选为50以上250以下。若为该范围,则容易确保不饱和环状碳酸酯对于液体电解质的溶解性,容易充分表现出本公开的效果。不饱和环状碳酸酯的分子量更优选为80以上,另外,更优选为150以下。

[0760] 不饱和环状碳酸酯的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法来制造。

[0761] 不饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0762] 上述不饱和环状碳酸酯的含量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的。上述不饱和环状碳酸酯的含量在液体电解质100质量%中优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上。另外,上述含量优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。若为上述范围内,则使用液体电解质的电化学器件容易表现出充分的循环特性提高效率,另外,容易避免高温保存特性降低、气体产生量变多、放电容量维持率降低这样的情况。

[0763] 作为不饱和环状碳酸酯,除了上述那样的非氟化不饱和环状碳酸酯以外,还能够适合使用氟化不饱和环状碳酸酯。

[0764] 氟化不饱和环状碳酸酯为具有不饱和键和氟原子的环状碳酸酯。只要氟化不饱和环状碳酸酯所具有的氟原子的数量为1以上,则没有特别限制。其中,氟原子通常为6以下、优选为4以下、最优选为1个或2个。

[0765] 作为氟化不饱和环状碳酸酯,可以举出氟化碳酸亚乙烯酯衍生物、被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代的氟化碳酸亚乙酯衍生物等。

[0766] 作为氟化碳酸亚乙烯酯衍生物,可以举出4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙烯酯等。

[0767] 作为被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代的氟化碳酸亚乙酯衍生物,可以举出4-氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙酯等。

[0768] 其中,作为氟化不饱和环状碳酸酯,4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙炔

酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙酯、4-氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯由于形成稳定的界面保护膜而更优选使用。

[0769] 氟化不饱和环状碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的。分子量优选为50以上,另外为500以下。若为该范围,则容易确保氟化不饱和环状碳酸酯对于液体电解质的溶解性。

[0770] 氟化不饱和环状碳酸酯的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法来制造。分子量更优选为100以上,另外,更优选为200以下。

[0771] 氟化不饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。另外,氟化不饱和环状碳酸酯的含量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的。氟化不饱和环状碳酸酯的含量通常在液体电解质100质量%中优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上,另外,优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。若为该范围内,则使用液体电解质的电化学器件容易表现出充分的循环特性提高效果,另外,容易避免高温保存特性降低、气体产生量变多、放电容量维持率降低这样的情况。

[0772] 本公开的液体电解质可以包含具有三键的化合物。只要是分子内具有1个以上三键的化合物即可,对其种类没有特别限定。

[0773] 作为具有三键的化合物的具体例,可以举出例如下述化合物。

[0774] 1-戊炔、2-戊炔、1-己炔、2-己炔、3-己炔、1-庚炔、2-庚炔、3-庚炔、1-辛炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔、1-壬炔、2-壬炔、3-壬炔、4-壬炔、1-十二炔、2-十二炔、3-十二炔、4-十二炔、5-十二炔、苯基乙炔、1-苯基-1-丙炔、1-苯基-2-丙炔、1-苯基-1-丁炔、4-苯基-1-丁炔、1-苯基-1-丁炔、1-苯基-1-戊炔、5-苯基-1-戊炔、1-苯基-1-己炔、6-苯基-1-己炔、二苯基乙炔、4-乙炔基甲苯、二环己基乙炔等烃化合物;

[0775] 碳酸2-丙炔基甲基酯、碳酸2-丙炔基乙基酯、碳酸2-丙炔基丙基酯、碳酸2-丙炔基丁基酯、碳酸2-丙炔基苯基酯、碳酸2-丙炔基环己基酯、碳酸二(2-丙炔基)酯、碳酸1-甲基-2-丙炔基甲基酯、碳酸1,1-二甲基-2-丙炔基甲基酯、碳酸2-丁炔基甲基酯、碳酸3-丁炔基甲基酯、碳酸2-戊炔基甲基酯、碳酸3-戊炔基甲基酯、碳酸4-戊炔基甲基酯等单碳酸酯;2-丁炔-1,4-二醇二甲基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二乙基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丙基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丁基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二苯基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二环己基二碳酸酯等二碳酸酯;

[0776] 乙酸2-丙炔酯、丙酸2-丙炔酯、丁酸2-丙炔酯、苯甲酸2-丙炔酯、环己甲酸2-丙炔酯、乙酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、丙酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、丁酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、苯甲酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、环己甲酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、乙酸2-丁炔酯、乙酸3-丁炔酯、乙酸2-戊炔酯、乙酸3-戊炔酯、乙酸4-戊炔酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-丙炔酯、丙烯酸2-丁炔酯、丙烯酸3-丁炔酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸2-丙炔酯、甲基丙烯酸2-丁炔

酯、甲基丙烯酸3-丁烯酯、2-丙炔酸甲酯、2-丙炔酸乙酯、2-丙炔酸丙酯、2-丙炔酸乙烯酯、2-丙炔酸2-丙烯酯、2-丙炔酸2-丁烯酯、2-丙炔酸3-丁烯酯、2-丁炔酸甲酯、2-丁炔酸乙酯、2-丁炔酸丙酯、2-丁炔酸乙烯酯、2-丁炔酸2-丙烯酯、2-丁炔酸2-丁烯酯、2-丁炔酸3-丁烯酯、3-丁炔酸甲酯、3-丁炔酸乙酯、3-丁炔酸丙酯、3-丁炔酸乙烯酯、3-丁炔酸2-丙烯酯、3-丁炔酸2-丁烯酯、3-丁炔酸3-丁烯酯、2-戊炔酸甲酯、2-戊炔酸乙酯、2-戊炔酸丙酯、2-戊炔酸乙烯酯、2-戊炔酸2-丙烯酯、2-戊炔酸2-丁烯酯、2-戊炔酸3-丁烯酯、3-戊炔酸甲酯、3-戊炔酸乙酯、3-戊炔酸丙酯、3-戊炔酸乙烯酯、3-戊炔酸2-丙烯酯、3-戊炔酸2-丁烯酯、3-戊炔酸3-丁烯酯、4-戊炔酸甲酯、4-戊炔酸乙酯、4-戊炔酸丙酯、4-戊炔酸乙烯酯、4-戊炔酸2-丙烯酯、4-戊炔酸2-丁烯酯、4-戊炔酸3-丁烯酯等单羧酸酯、富马酸酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯；

[0777] 2-丁炔-1,4-二醇二乙酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丙酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丁酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二苯甲酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二环己甲酸酯、六氢苯并[1,3,2]二氧硫杂环戊烷-2-氧化物(1,2-环己二醇、2,2-二氧化-1,2-氧硫杂环戊烷-4-基乙酸酯、2,2-二氧化-1,2-氧硫杂环戊烷-4-基乙酸酯等二羧酸酯；

[0778] 草酸甲基2-丙炔基酯、草酸乙基2-丙炔基酯、草酸丙基2-丙炔基酯、草酸2-丙炔基乙烯基酯、草酸烯丙基2-丙炔基酯、草酸二(2-丙炔基)酯、草酸2-丁炔基甲基酯、草酸2-丁炔基乙基酯、草酸2-丁炔基丙基酯、草酸2-丁炔基乙烯基酯、草酸烯丙基2-丁炔基酯、草酸二(2-丁炔基)酯、草酸3-丁炔基甲基酯、草酸3-丁炔基乙基酯、草酸3-丁炔基丙基酯、草酸3-丁炔基乙烯基酯、草酸烯丙基3-丁炔基酯、草酸二(3-丁炔基)酯等草酸二酯；

[0779] 甲基(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二乙烯基(2-丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二(2-丙炔基)(2-丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(2-丙烯基)氧化膦、二(3-丁炔基)(2-丙炔基)氧化膦、以及二(2-丙炔基)(3-丁炔基)氧化膦等氧化膦；

[0780] 甲基(2-丙烯基)次膦酸2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸2-丙炔酯、二(2-丙烯基)次膦酸2-丙炔酯、二(3-丁炔基)次膦酸2-丙炔酯、甲基(2-丙烯基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、二(2-丙烯基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、以及二(3-丁炔基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸2-丙烯酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸3-丁炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸2-丙烯酯、二(2-丙炔基)次膦酸3-丁炔酯、2-丙炔基(2-丙烯基)次膦酸2-丙烯酯、以及2-丙炔基(2-丙烯基)次膦酸3-丁炔酯等次膦酸酯；

[0781] 2-丙烯基膦酸甲基2-丙炔基酯、2-丁炔基膦酸甲基(2-丙炔基)酯、2-丙烯基膦酸(2-丙炔基)(2-丙烯基)酯、3-丁炔基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、2-丙烯基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯、2-丁炔基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯、2-丙烯基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙烯基)酯、以及3-丁炔基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯、甲基膦酸(2-丙炔基)(2-丙烯基)酯、甲基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、甲基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙烯基)酯、甲基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯、乙基膦酸(2-丙炔基)(2-丙烯基)酯、乙基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、乙基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙烯基)酯和乙基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯等膦酸酯；

[0782] 磷酸(甲基)(2-丙烯基)(2-丙炔基)酯、磷酸(乙基)(2-丙烯基)(2-丙炔基)酯、磷

酸(2-丁烯基)(甲基)(2-丙炔基)酯、磷酸(2-丁烯基)(乙基)(2-丙炔基)酯、磷酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)(2-丙炔基)酯、磷酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(乙基)(2-丙炔基)酯、磷酸(2-丁烯基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯和磷酸(2-丁烯基)(乙基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯等磷酸酯;

[0783] 这些之中,具有炔氧基的化合物在液体电解质中可更稳定地形成负极覆膜,因此优选。

[0784] 进而,从提高保存特性的方面出发,特别优选碳酸2-丙炔基甲基酯、碳酸二(2-丙炔基)酯、2-丁炔-1,4-二醇二甲基二碳酸酯、乙酸2-丙炔酯、2-丁炔-1,4-二醇二乙酸酯、草酸甲基2-丙炔基酯、草酸二(2-丙炔基)酯等化合物。

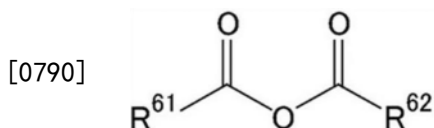
[0785] 上述具有三键的化合物可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。具有三键的化合物相对于本公开的液体电解质整体的混配量没有限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,相对于本公开的液体电解质,通常以0.01质量%以上、优选以0.05质量%以上、更优选以0.1质量%以上、另外通常以5质量%以下、优选以3质量%以下、更优选以1质量%以下的浓度含有。在满足上述范围的情况下,输出特性、负荷特性、循环特性、高温保存特性等效果进一步提高。

[0786] 本公开的液体电解质中,为了在使用了液体电解质的电化学器件成为过充电等状态时有效地抑制电池的破裂、起火,可以使用过充电防止剂。

[0787] 作为过充电防止剂,可以举出联苯、邻三联苯、间三联苯、对三联苯等无取代或被烷基取代的三联苯衍生物、无取代或被烷基取代的三联苯衍生物的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯基醚、二苯并呋喃、二苯基环己烷、1,1,3-三甲基-3-苯基茛满、环戊基苯、环己基苯、异丙苯、1,3-二异丙基苯、1,4-二异丙基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、叔己基苯、苯甲醚等芳香族化合物;2-氟联苯、4-氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯氟苯、氟甲苯、三氟甲苯等上述芳香族化合物的部分氟化物;2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、1,6-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物;乙酸3-丙基苯酯、乙酸2-乙基苯酯、乙酸苄基苯酯、乙酸甲基苯酯、乙酸苄酯、乙酸苯乙基苯酯等芳香族乙酸酯类;碳酸二苯酯、碳酸甲基苯酯等芳香族碳酸酯类;甲苯、二甲苯等甲苯衍生物;2-甲基联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯、邻环己基联苯等无取代或被烷基取代的联苯衍生物等。其中,优选为联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物;二苯基环己烷、1,1,3-三甲基-3-苯基茛满、乙酸3-丙基苯酯、乙酸2-乙基苯酯、乙酸苄基苯酯、乙酸甲基苯酯、乙酸苄酯、碳酸二苯酯、碳酸甲基苯酯等。它们可以单独使用1种,也可以合用2种以上。在合用2种以上的情况下,从防过充电特性和高温保存特性的平衡的方面出发,特别优选环己基苯与叔丁基苯或叔戊基苯的组合;合用选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯等不含氧的芳香族化合物中的至少1种与选自二苯基醚、二苯并呋喃等含氧芳香族化合物中的至少1种。

[0788] 本公开的电池中使用的液体电解质可以使用羧酸酐(其中不包括化合物(2))。优选下述通式(6)所示的化合物。羧酸酐的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法来制造。

[0789] [化74]



[0791] (通式(6)中, R^{61} 、 R^{62} 各自独立地表示具有或不具有取代基的碳原子数1以上15以下的烃基。)

[0792] R^{61} 、 R^{62} 只要为一价烃基即可,对其种类没有特别限制。例如,可以为脂肪族烃基,也可以为芳香族烃基,还可以为脂肪族烃基与芳香族烃基键合而成的基团。脂肪族烃基可以为饱和烃基,也可以包含不饱和键(碳-碳双键或碳-碳三键)。另外,脂肪族烃基可以为链状也可以为环状,在为链状的情况下,可以为直链状,也可以为支链状。此外,也可以是链状与环状键合而成的基团。需要说明的是, R^{61} 和 R^{62} 可以彼此相同,也可以不同。

[0793] 另外,在 R^{61} 、 R^{62} 的烃基具有取代基的情况下,该取代基的种类只要不违反本公开的主旨就没有特别限制,作为例子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子,优选为氟原子。或者作为除卤素原子以外的取代基,还可以举出具有酯基、氰基、羰基、醚基等官能团的取代基等,优选为氰基、羰基。 R^{61} 、 R^{62} 的烃基可以仅具有一个这些取代基,也可以具有两个以上。在具有两个以上取代基的情况下,这些取代基可以相同,也可以彼此不同。

[0794] R^{61} 、 R^{62} 各自的烃基的碳原子数通常为1以上,另外通常为15以下、优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为9以下。在 R^{61} 和 R^{62} 相互键合而形成二价烃基的情况下,该二价烃基的碳原子数通常为1以上,另外通常为15以下、优选为13以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。需要说明的是,在 R^{61} 、 R^{62} 的烃基具有含有碳原子的取代基的情况下,优选也包含该取代基的 R^{61} 、 R^{62} 整体的碳原子数满足上述范围。

[0795] 接着,对上述通式(6)所示的酸酐的具体例进行说明。需要说明的是,在以下的例示中,“类似物”是指通过在不违反本公开的主旨的范围内将所例示的酸酐的结构的一部分替换为其他结构而得到的酸酐,例如,可以举出由多个酸酐构成的二聚物、三聚物和四聚物等、或取代基的碳原子数相同但具有支链的同分结构异构体、取代基键合于酸酐的部位不同的物质等。

[0796] 首先,以下列举 R^{61} 、 R^{62} 相同的酸酐的具体例。

[0797] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为链状烷基的酸酐的具体例,可以举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、2-甲基丙酸酐、2,2-二甲基丙酸酐、2-甲基丁酸酐、3-甲基丁酸酐、2,2-二甲基丁酸酐、2,3-二甲基丁酸酐、3,3-二甲基丁酸酐、2,2,3-三甲基丁酸酐、2,3,3-三甲基丁酸酐、2,2,3,3-四甲基丁酸酐、2-乙基丁酸酐等、以及它们的类似物等。

[0798] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为环状烷基的酸酐的具体例,可以举出环丙烷羧酸酐、环戊烷羧酸酐、环己烷羧酸酐等、以及它们的类似物等。

[0799] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为烯基的酸酐的具体例,可以举出丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、2,3-二甲基丙烯酸酐、3,3-二甲基丙烯酸酐、2,3,3-三甲基丙烯酸酐、2-苯基丙烯酸酐、3-苯基丙烯酸酐、2,3-二苯基丙烯酸酐、3,3-二苯基丙烯酸酐、3-丁烯酸酐、2-甲基-3-丁烯酸酐、2,2-二甲基-3-丁烯酸酐、3-甲基-3-丁烯酸酐、2-甲基-3-甲基-3-丁烯酸酐、2,2-二甲基-3-甲基-3-丁烯酸酐、3-戊烯酸酐、4-戊烯酸酐、2-环戊烯甲酸酐、3-环戊烯甲酸酐、4-环戊烯甲酸酐等、以及它们的类似物等。

[0800] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为炔基的酸酐的具体例,可以举出丙炔酸酐、3-苯基丙炔酸酐、2-丁炔酸酐、2-戊炔酸酐、3-丁炔酸酐、3-戊炔酸酐、4-戊炔酸酐等、以及它们的类似物等。

[0801] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为芳基的酸酐的具体例,可以举出苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-乙基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、2,4,6-三甲基苯甲酸酐、1-萘羧酸酐、2-萘羧酸酐等、以及它们的类似物等。

[0802] 另外,作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的酸酐的例子,以下举出主要被氟原子取代的酸酐的例子,但将这些氟原子的一部分或全部取代为氯原子、溴原子、碘原子而得到的酸酐也包含在例示化合物中。

[0803] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的链状烷基的酸酐的例子,可以举出氟乙酸酐、二氟乙酸酐、三氟乙酸酐、2-氟丙酸酐、2,2-二氟丙酸酐、2,3-二氟丙酸酐、2,2,3-三氟丙酸酐、2,3,3-三氟丙酸酐、2,2,3,3-四丙酸酐、2,3,3,3-四丙酸酐、3-氟丙酸酐、3,3-二氟丙酸酐、3,3,3-三氟丙酸酐、全氟丙酸酐等、以及它们的类似物等。

[0804] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的环状烷基的酸酐的例子,可以举出2-氟环戊烷羧酸酐、3-氟环戊烷羧酸酐、4-氟环戊烷羧酸酐等、以及它们的类似物等。

[0805] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的烯基的酸酐的例子,可以举出2-氟丙烯酸酐、3-氟丙烯酸酐、2,3-二氟丙烯酸酐、3,3-二氟丙烯酸酐、2,3,3-三氟丙烯酸酐、2-(三氟甲基)丙烯酸酐、3-(三氟甲基)丙烯酸酐、2,3-双(三氟甲基)丙烯酸酐、2,3,3-三(三氟甲基)丙烯酸酐、2-(4-氟苯基)丙烯酸酐、3-(4-氟苯基)丙烯酸酐、2,3-双(4-氟苯基)丙烯酸酐、3,3-双(4-氟苯基)丙烯酸酐、2-氟-3-丁烯酸酐、2,2-二氟-3-丁烯酸酐、3-氟-2-丁烯酸酐、4-氟-3-丁烯酸酐、3,4-二氟-3-丁烯酸酐、3,3,4-三氟-3-丁烯酸酐等、以及它们的类似物等。

[0806] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的炔基的酸酐的例子,可以举出3-氟-2-丙炔酸酐、3-(4-氟苯基)-2-丙炔酸酐、3-(2,3,4,5,6-五氟苯基)-2-丙炔酸酐、4-氟-2-丁炔酸酐、4,4-二氟-2-丁炔酸酐、4,4,4-三氟-2-丁炔酸酐等、以及它们的类似物等。

[0807] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的芳基的酸酐的例子,可以举出4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、4-三氟甲基苯甲酸酐等、以及它们的类似物等。

[0808] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为具有含酯、腈、酮、醚等官能团的取代基的酸酐的例子,可以举出甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐、甲基草酸酐、乙基草酸酐、2-氰基乙酸酐、2-氧代丙酸酐、3-氧代丁酸酐、4-乙酰基苯甲酸酐、甲氧基乙酸酐、4-甲氧基苯甲酸酐等、以及它们的类似物等。

[0809] 接着,以下列举 R^{61} 、 R^{62} 彼此不同的酸酐的具体例。

[0810] 考虑作为 R^{61} 、 R^{62} 的上述举出的例子以及它们的类似物的全部组合,以下举出代表性的例子。

[0811] 作为链状烷基彼此的组合的例子,可以举出乙酸丙酸酐、乙酸丁酸酐、丁酸丙酸酐、乙酸2-甲基丙酸酐等。

[0812] 作为链状烷基和环状烷基的组合的例子,可以举出乙酸环戊烷酸酐、乙酸环己烷酸酐、环戊烷酸丙酸酐等。

[0813] 作为链状烷基和烯基的组合的例子,可以举出乙酸丙烯酸酐、乙酸3-甲基丙烯酸酐、乙酸3-丁烯酸酐、丙烯酸丙酸酐等。

[0814] 作为链状烷基和炔基的组合的例子,可以举出乙酸丙炔酸酐、乙酸2-丁炔酸酐、乙酸3-丁炔酸酐、乙酸3-苯基丙炔酸酐、丙酸丙炔酸酐等。

[0815] 作为链状烷基和芳基的组合的例子,可以举出乙酸苯甲酸酐、乙酸4-甲基苯甲酸酐、乙酸1-萘羧酸酐、苯甲酸丙酸酐等。

[0816] 作为链状烷基和具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出乙酸氟乙酸酐、乙酸三氟乙酸酐、乙酸4-氟苯甲酸酐、氟乙酸丙酸酐、乙酸烷基草酸酐、乙酸2-氰基乙酸酐、乙酸2-氧代丙酸酐、乙酸甲氧基乙酸酐、甲氧基乙酸丙酸酐等。

[0817] 作为环状烷基彼此的组合的例子,可以举出环戊烷酸环己烷酸酐等。

[0818] 作为环状烷基和烯基的组合的例子,可以举出丙烯酸环戊烷酸酐、3-甲基丙烯酸环戊烷酸酐、3-丁烯酸环戊烷酸酐、丙烯酸环己烷酸酐等。

[0819] 作为环状烷基和炔基的组合的例子,可以举出丙炔酸环戊烷酸酐、2-丁炔酸环戊烷酸酐、丙炔酸环己烷酸酐等。

[0820] 作为环状烷基和芳基的组合的例子,可以举出苯甲酸环戊烷酸酐、4-甲基苯甲酸环戊烷酸酐、苯甲酸环己烷酸酐等。

[0821] 作为环状烷基和具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出氟乙酸环戊烷酸酐、环戊烷酸三氟乙酸酐、环戊烷酸2-氰基乙酸酐、环戊烷酸甲氧基乙酸酐、环己烷酸氟乙酸酐等。

[0822] 作为烯基彼此的组合的例子,可以举出丙烯酸2-甲基丙烯酸酐、丙烯酸3-甲基丙烯酸酐、丙烯酸3-丁烯酸酐、2-甲基丙烯酸3-甲基丙烯酸酐等。

[0823] 作为烯基和炔基的组合的例子,可以举出丙烯酸丙炔酸酐、丙烯酸2-丁炔酸酐、2-甲基丙烯酸丙炔酸酐等。

[0824] 作为烯基和芳基的组合的例子,可以举出丙烯酸苯甲酸酐、丙烯酸4-甲基苯甲酸酐、2-甲基丙烯酸苯甲酸酐等。

[0825] 作为烯基和具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出丙烯酸氟乙酸酐、丙烯酸三氟乙酸酐、丙烯酸2-氰基乙酸酐、丙烯酸甲氧基乙酸酐、2-甲基丙烯酸氟乙酸酐等。

[0826] 作为炔基彼此的组合的例子,可以举出丙炔酸2-丁炔酸酐、丙炔酸3-丁炔酸酐、2-丁炔酸3-丁炔酸酐等。

[0827] 作为炔基和芳基的组合的例子,可以举出苯甲酸丙炔酸酐、4-甲基苯甲酸丙炔酸酐、苯甲酸2-丁炔酸酐等。

[0828] 作为炔基和具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出丙炔酸氟乙酸酐、丙炔酸三氟乙酸酐、丙炔酸2-氰基乙酸酐、丙炔酸甲氧基乙酸酐、2-丁炔酸氟乙酸酐等。

[0829] 作为芳基彼此的组合的例子,可以举出苯甲酸4-甲基苯甲酸酐、苯甲酸1-萘羧酸酐、4-甲基苯甲酸1-萘羧酸酐等。

[0830] 作为芳基和具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出苯甲酸氟乙酸酐、苯甲酸三氟乙酸酐、苯甲酸2-氰基乙酸酐、苯甲酸甲氧基乙酸酐、4-甲基苯甲酸氟乙酸酐等。

[0831] 作为具有官能团的烃基彼此的组合的例子,可以举出氟乙酸三氟乙酸酐、氟乙酸2-氰基乙酸酐、氟乙酸甲氧基乙酸酐、三氟乙酸2-氰基乙酸酐等。

[0832] 在上述形成链状结构的酸酐之中,优选乙酸酐、丙酸酐、2-甲基丙酸酐、环戊甲酸酐、环己甲酸酐等、丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、2,3-二甲基丙烯酸酐、3,3-二甲基丙烯酸酐、3-丁烯酸酐、2-甲基-3-丁烯酸酐、丙炔酸酐、2-丁炔酸酐、苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、三氟乙酸酐、3,3,3-三氟丙酸酐、2-

(三氟甲基)丙烯酸酐、2-(4-氟苯基)丙烯酸酐、4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐;更优选丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐。

[0833] 这些化合物通过适当地形成与草酸锂盐的键合而形成耐久性优异的皮膜,特别是从能够提高耐久试验后的充放电倍率特性、输入输出特性、阻抗特性的方面出发是优选的。

[0834] 需要说明的是,上述羧酸酐的分子量没有限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,通常为90以上、优选为95以上,另一方面,通常为300以下、优选为200以下。若羧酸酐的分子量在上述范围内,则能够抑制液体电解质的粘度上升,并且皮膜密度被优化,因此,能够适当地提高耐久性。

[0835] 另外,上述羧酸酐的制造方法也没有特别限制,可以任意选择公知的方法来制造。以上所说明的羧酸酐可以在本公开的非水系液体电解质中单独地含有任意1种,也可以以任意的组合和比例同时含有2种以上。

[0836] 另外,上述羧酸酐相对于本公开的液体电解质的含量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,相对于本公开的液体电解质,通常以0.01质量%以上、优选以0.1质量%以上、另外通常以5质量%以下、优选以3质量%以下的浓度含有。若羧酸酐的含量在上述范围内,则容易发挥循环特性提高效果,并且反应性适当,因此容易提高电池特性。

[0837] 本公开的液体电解质可以使用公知的其他助剂。作为其他助剂,可以举出戊烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环庚烷、苯、呋喃、萘、2-苯基联环己烷、环己烷、2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷等烃化合物;

[0838] 氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲苯、单氟苯、1-氟-2-环己基苯、1-氟-4-叔丁基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-2-环己基苯、氟联苯等含氟芳香族化合物;

[0839] 脱水赤藓糖醇碳酸酯(erythritan carbonate)、螺双-二亚甲基碳酸酯、甲氧基乙基-甲基碳酸酯等碳酸酯化合物;

[0840] 二氧戊环、二氧六环、2,5,8,11-四氧杂十二烷、2,5,8,11,14-五氧杂十五烷、乙氧基甲氧基乙烷、三甲氧基甲烷、甘醇二甲醚、乙基单甘醇二甲醚等醚系化合物;

[0841] 二甲基酮、二乙基酮、3-戊酮等酮系化合物;

[0842] 2-烯丙基琥珀酸酐等酸酐;

[0843] 草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸甲乙酯、草酸二(2-丙炔基)酯、草酸甲基2-丙炔酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二(2-丙炔基)酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸2-丙炔酯、2-丁炔-1,4-二基二甲酸酯、甲基丙烯酸2-丙炔酯、丙二酸二甲酯等酯化合物;

[0844] 乙酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺系化合物;

[0845] 硫酸亚乙酯、硫酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、氟磺酸甲酯、氟磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、白消安、环丁烯砜、二苯砜、N,N-二甲基甲磺酰胺、N,N-二乙基甲磺酰胺、乙烯基磺酸甲酯、乙烯基磺酸乙酯、乙烯基磺酸烯丙酯、乙烯基磺酸炔丙酯、烯丙基磺酸甲酯、烯丙基磺酸乙酯、烯丙基磺酸烯丙酯、烯丙基磺酸炔丙酯、1,2-双(乙烯基磺酰氧基)乙烷、丙烷二磺酸酐、磺基丁酸酐、磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐、乙烷二磺酸酐、甲烷二磺酸亚甲酯、甲磺酸2-丙炔酯、亚硫酸亚戊酯、甲磺酸五氟苯酯、硫酸亚丙酯、亚硫酸亚丙酯、丙磺酸

内酯、亚硫酸亚丁酯、(丁烷-2,3-二基)二甲磺酸酯、(2-丁炔-1,4-二基)二甲磺酸酯、乙烯基磺酸(2-丙炔基)酯、双(2-乙烯基磺酰基乙基)醚、5-乙烯基-六氢-1,3,2-苯并二氧硫杂环戊烷-2-氧化物、2-(甲磺酰基氧基)丙酸2-丙炔酯、5,5-二甲基-1,2-氧硫杂环戊烷-4-酮2,2-二氧化物、3-磺基-丙酸酐甲烷二磺酸三亚甲酯2-甲基四氢呋喃、甲烷二磺酸三亚甲酯、四亚甲基亚砷、甲烷二磺酸二亚甲酯、二氟乙基甲基砷、二乙烯基砷、1,2-双(乙烯基磺酰基)乙烷、乙撑双磺酸甲酯、乙撑双磺酸乙酯、硫酸亚乙酯、噻吩-1-氧化物等含硫化合物；
[0846] 1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和N-甲基丁二酰亚胺、硝基甲烷、硝基乙烷、乙二胺等含氮化合物；

[0847] 亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、甲基磷酸二甲酯、乙基磷酸二乙酯、乙烯基磷酸二甲酯、乙烯基磷酸二乙酯、二乙基磷酰基乙酸乙酯、二甲基次磷酸甲酯、二乙基次磷酸乙酯、三甲基氧化磷、三乙基氧化磷、磷酸双(2,2-二氟乙基)2,2,2-三氟乙基酯、磷酸双(2,2,3,3-四氟丙基)2,2,2-三氟乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)甲基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2-二氟乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2,3,3-四氟丙基酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、磷酸三(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基)酯、磷酸三辛酯、磷酸2-苯基苯基二甲基酯、磷酸2-苯基苯基二乙基酯、磷酸(2,2,2-三氟乙基)(2,2,3,3-四氟丙基)甲基酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸甲酯、亚甲基双磷酸甲酯、亚甲基双磷酸乙酯、亚乙基双磷酸甲酯、亚乙基双磷酸乙酯、亚丁基双磷酸甲酯、亚丁基双磷酸乙酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸三(三乙基甲硅烷基)酯、磷酸三(三甲氧基甲硅烷基)酯、亚磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、亚磷酸三(三乙基甲硅烷基)酯、亚磷酸三(三甲氧基甲硅烷基)酯、多磷酸三甲基甲硅烷基酯等含磷化合物；

[0848] 硼酸三(三甲基甲硅烷基)酯、硼酸三(三甲氧基甲硅烷基)酯等含硼化合物；

[0849] 双甲醇三甲基正硅酸铝盐、双乙醇三乙基正硅酸铝盐、双丙醇三乙基正硅酸铝盐、双丁醇三甲基正硅酸铝盐、双丁醇三乙基正硅酸铝盐、四(三甲基硅氧基)钛、四(三乙基硅氧基)钛、四甲基硅烷等硅烷化合物；等。

[0850] 它们可以单独使用1种,也可以合用2种以上。通过添加这些助剂,能够提高高温保存后的容量维持特性或循环特性。作为上述其他助剂,其中,优选含磷化合物,优选磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、亚磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯。

[0851] 其他助剂的混配量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的。其他助剂在液体电解质100质量%中优选为0.01质量%以上,另外为5质量%以下。若为该范围,则容易充分表现出其他助剂的效果,还容易避免高负荷放电特性等电池的特性降低这样的情况。其他助剂的混配量更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.2质量%以上,另外,更优选为3质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

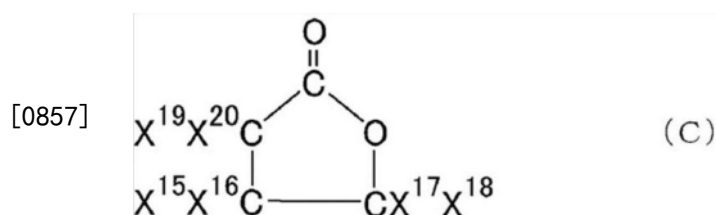
[0852] 本公开的电池中使用的液体电解质可以在不损害本公开的效果的范围内进一步含有环状和链状羧酸酯、醚化合物、含氮化合物、含硼化合物、含有机硅化合物、不燃(阻燃)化剂、表面活性剂、高介电化添加剂、循环特性和倍率特性改善剂、砷系化合物等作为添加剂。

[0853] 作为上述环状羧酸酯,可以举出其结构式中的全部碳原子数为3~12的环状羧酸酯。具体而言,可以举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯、3-甲基- γ -丁内酯等。其中,从来自锂离子解离度提高的电化学器件的特性提高的方面出发, γ -丁内酯是特别优选的。

[0854] 通常,在溶剂100质量%中,作为添加剂的环状羧酸酯的混配量优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上。若为该范围,则改善液体电解质的电导率,容易提高电化学器件的大电流放电特性。另外,环状羧酸酯的混配量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。通过如此设定上限,将液体电解质的粘度设为适当的范围,避免电导率的降低,抑制负极电阻的增大,容易使电化学器件的大电流放电特性为良好的范围。

[0855] 另外,作为上述环状羧酸酯,还能够适宜地使用氟化环状羧酸酯(含氟内酯)。作为含氟内酯,可以举出例如下述式(C)所示的含氟内酯。

[0856] [化75]



[0858] (式中, $X^{15} \sim X^{20}$ 相同或不同,均为-H、-F、-Cl、-CH₃或氟化烷基;其中, $X^{15} \sim X^{20}$ 中的至少1个为氟化烷基。)

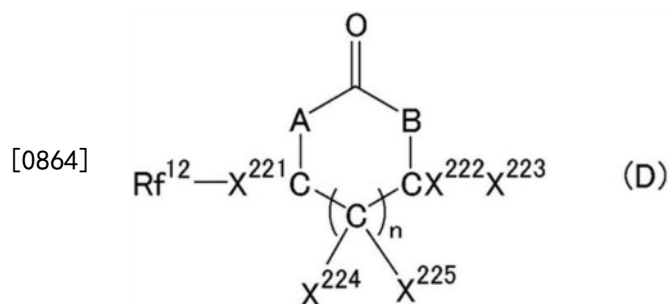
[0859] 作为 $X^{15} \sim X^{20}$ 中的氟化烷基,可以举出例如-CFH₂、-CF₂H、-CF₃、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂等,从抗氧化性高、具有安全性提高效果的方面出发,优选-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃。

[0860] 若 $X^{15} \sim X^{20}$ 中的至少1个为氟化烷基,则-H、-F、-Cl、-CH₃或氟化烷基可以仅取代为 $X^{15} \sim X^{20}$ 的一个位置,也可以取代为多个位置。从电解质盐的溶解性良好的方面出发,优选为1~3个位置,进一步优选为1~2个位置。

[0861] 氟化烷基的取代位置没有特别限定,由于合成收率良好,优选 X^{17} 和/或 X^{18} 、特别是 X^{17} 或 X^{18} 为氟化烷基、尤其是-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃。氟化烷基以外的 $X^{15} \sim X^{20}$ 为-H、-F、-Cl或CH₃,特别是从电解质盐的溶解性良好的方面出发,优选为-H。

[0862] 作为含氟内酯,除了上式所示的含氟内酯以外,还可以举出例如下述式(D)所示的含氟内酯等。

[0863] [化76]

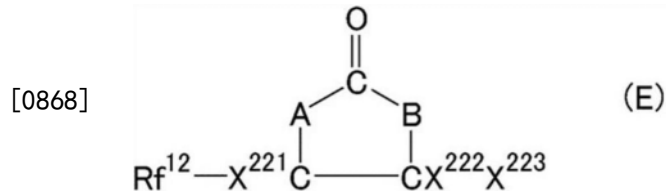


[0865] (式中,A和B中的任一者为CX²²⁶X²²⁷(X²²⁶和X²²⁷相同或不同,均为-H、-F、-Cl、-CF₃、-CH₃或氢原子可以被卤素原子取代而可以在链中包含杂原子的亚烷基),另一者为氧原子;

Rf¹²为具有或不具有醚键的氟化烷基或氟化烷氧基;X²²¹和X²²²相同或不同,均为-H、-F、-Cl、-CF₃或CH₃;X²²³~X²²⁵相同或不同,均为-H、-F、-Cl或氢原子可以被卤素原子取代而可以在链中包含杂原子的烷基;n=0或1.)

[0866] 作为式(D)所示的含氟内酯,从合成容易的方面、化学稳定性良好的方面出发,优选可以举出下述式(E)所示的5元环结构,

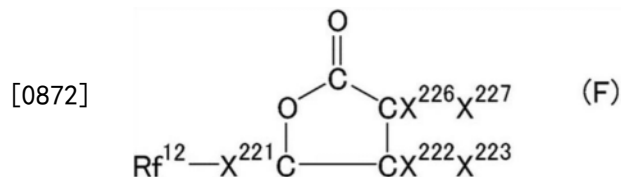
[0867] [化77]



[0869] (式中,A、B、Rf¹²、X²²¹、X²²²和X²²³与式(D)相同。)

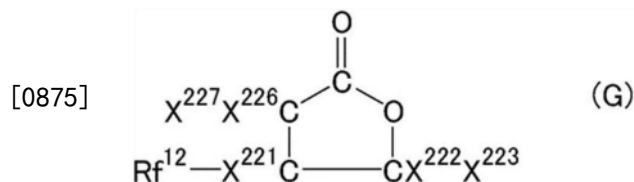
[0870] 进而,通过A与B的组合,具有下述式(F)所示的含氟内酯和下述式(G)所示的含氟内酯。

[0871] [化78]



[0873] (式中,Rf¹²、X²²¹、X²²²、X²²³、X²²⁶和X²²⁷与式(D)相同。)

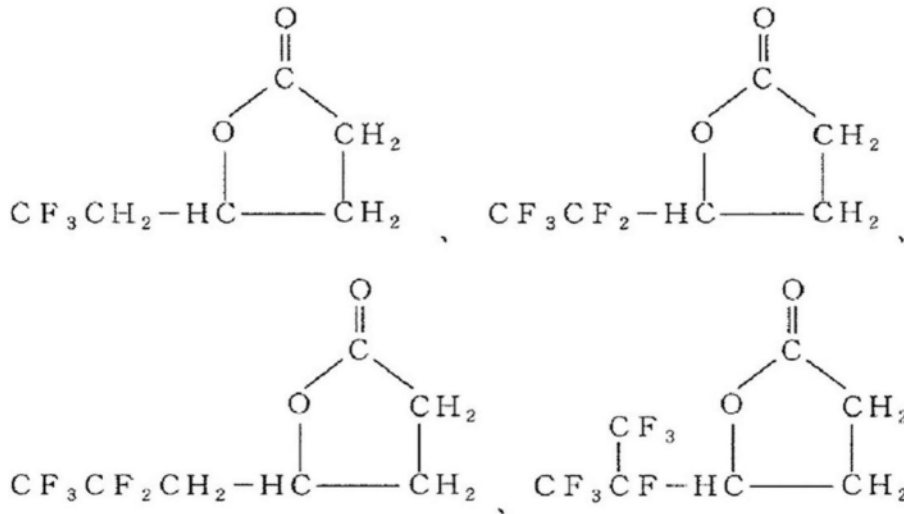
[0874] [化79]



[0876] (式中,Rf¹²、X²²¹、X²²²、X²²³、X²²⁶和X²²⁷与式(D)相同。)

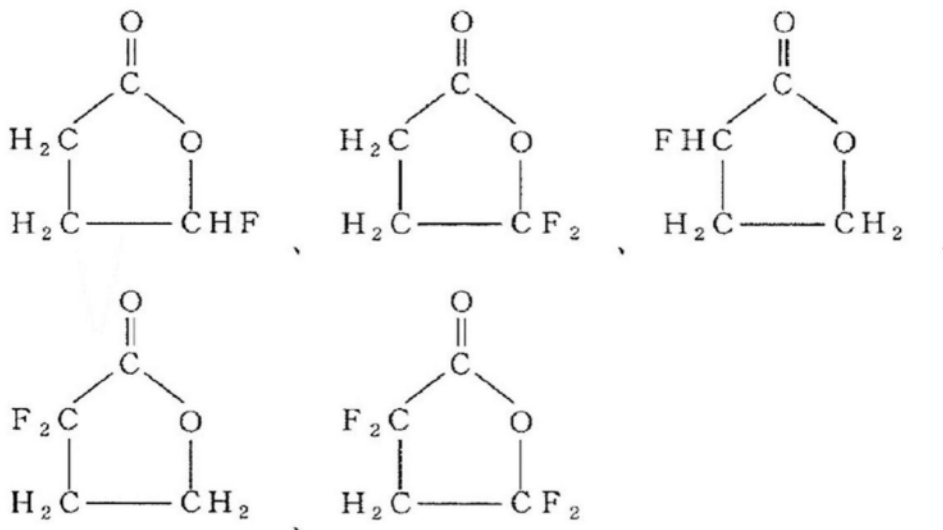
[0877] 这些之中,从能够特别发挥出高介电常数、高耐电压这样的优异特性的方面、以及从电解质盐的溶解性、内部电阻的降低良好的方面、本公开中的作为液体电解质的特性提高的方面出发,可以举出:

[0878] [化80]



[0879]

等。



[0880] 通过含有氟化环状羧酸酯,可得到离子导电率提高、安全性提高、高温时的稳定性提高之类的效果。

[0881] 作为上述链状羧酸酯,可以举出其结构式中的总碳原子数为3~7的物质。具体而言,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丁酯、丙酸正丁酯、丁酸甲酯、丙酸异丁酯、丙酸叔丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸正丙酯、异丁酸异丙酯等。

[0882] 其中,从通过降低粘度来提高离子传导率的方面出发,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯等。

[0883] 作为上述醚化合物,优选碳原子数2~10的链状醚和碳原子数3~6的环状醚。

[0884] 作为碳原子数2~10的链状醚,可以举出二甲基醚、二乙基醚、二正丁基醚、二甲氧基甲烷、甲氧基乙氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二甲氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙二醇二正丙基醚、乙二醇二正丁基醚、二乙二醇、二乙二醇二甲基醚、五乙二醇、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇、四乙二醇、四乙二醇二甲基醚、二异丙基醚等。

[0885] 作为碳原子数3~6的环状醚,可以举出1,2-二噁烷、1,3-二噁烷、2-甲基-1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、三聚甲醛、2-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、2-(三氟乙基)二氧戊环2,2,-双(三氟甲基)-1,3-二氧戊环等、以及它们的氟化合物。其中,从对锂离子的溶剂化能力高、且提高离子解离度的方面出发,优选二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷、乙二醇正丙基醚、乙二醇二正丁基醚、二乙二醇二甲基醚、冠醚;从粘性低且提供高离子传导率的方面出发,特别优选为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷。

[0886] 作为上述含氮化合物,可以举出脘、含氟脘、羧酸酰胺、含氟羧酸酰胺、磺酸酰胺和含氟磺酰胺、乙酰胺、甲酰胺等。另外,还可以使用1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和N-甲基丁二酰亚胺等。其中,上述通式(1a)、(1b)和(1c)所示的脘化合物不包括在上述含氮化合物中。

[0887] 作为上述含硼化合物,可以举出例如硼酸三甲酯、硼酸三乙酯等硼酸酯、硼酸醚和硼酸烷基酯等。

[0888] 作为上述含有机硅化合物,可以举出例如 $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ 、硅油等。

[0889] 作为上述不燃(阻燃)化剂,可以举出磷酸酯或磷腈系化合物。作为上述磷酸酯,可以举出例如含氟烷基磷酸酯、非氟系烷基磷酸酯、芳基磷酸酯等。其中,从能够以少量发挥不燃效果的方面出发,优选含氟烷基磷酸酯。

[0890] 作为上述磷腈类化合物,可以举出例如甲氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈、二甲基氨基五氟环三磷腈、二乙基氨基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、乙氧基七氟环四磷腈等。

[0891] 作为上述含氟烷基磷酸酯,具体而言,可以举出日本特开平11-233141号公报中记载的含氟二烷基磷酸酯、日本特开平11-283669号公报中记载的环状烷基磷酸酯、或含氟三烷基磷酸酯等。

[0892] 作为上述不燃(阻燃)化剂,优选 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P=O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P=O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P=O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P=O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P=O}$ 等。

[0893] 作为上述表面活性剂,可以为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂中的任一种,从循环特性、倍率特性良好的方面出发,优选包含氟原子的表面活性剂。

[0894] 关于上述表面活性剂的含量,从能够降低液体电解质的表面张力而不降低充放电循环特性的方面出发,在液体电解质中优选为0.01质量%~2质量%。

[0895] 作为上述高介电常数化添加剂,可以举出例如环丁砜、甲基环丁砜、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等。

[0896] 作为上述循环特性和倍率特性改善剂,可以举出例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、四氢呋喃、1,4-二噁烷等。

[0897] 另外,本公开的电池中使用的液体电解质还可以进一步与高分子材料组合而制成凝胶状(被增塑)的凝胶液体电解质。

[0898] 作为这样的高分子材料,可以举出以往公知的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、它们的改性体(日本特开平8-222270号公报、日本特开2002-100405号公报);聚丙烯酸酯系聚合物、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等氟树脂(日本特表平4-506726号

公报、日本特表平8-507407号公报、日本特开平10-294131号公报)；这些氟树脂与烃系树脂的复合体(日本特开平11-35765号公报、日本特开平11-86630号公报)等。特别希望将聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物用作凝胶电解质用高分子材料。

[0899] 除此以外,本公开的电池中使用的液体电解质还可以包含日本特愿2004-301934号说明书中记载的离子传导性化合物。

[0900] 该离子传导性化合物为式(101)所示的侧链具有含氟基团的非晶性含氟聚醚化合物。

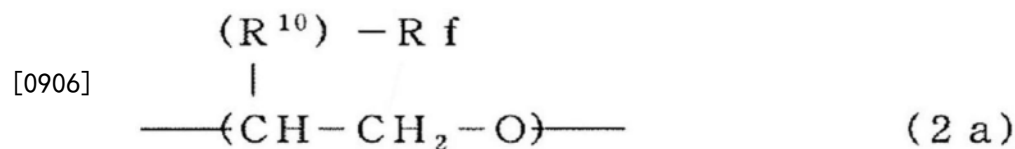
[0901] A-(D)-B(101)

[0902] [式中,D为式(201):

[0903] $-(D1)_n-(FAE)_m-(AE)_p-(Y)_q-(201)$

[0904] (式中,D1为式(2a)所示的侧链具有含氟醚基的醚单元,

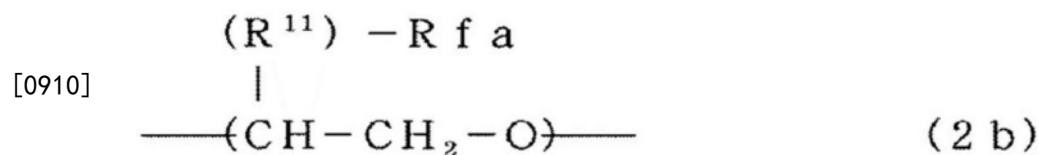
[0905] [化81]



[0907] (式中,Rf为具有或不具有交联性官能团的含氟醚基;R¹⁰为将Rf与主链键合的基团或结合键)

[0908] FAE为式(2b)所示的侧链具有氟化烷基的醚单元,

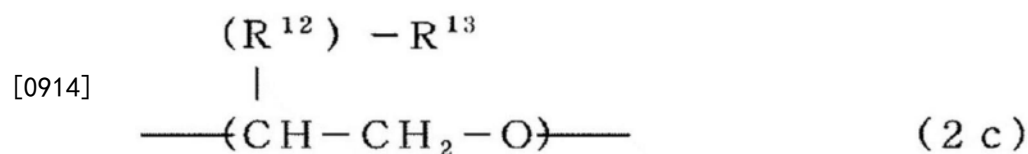
[0909] [化82]



[0911] (式中,Rfa为氢原子、具有或不具有交联性官能团的氟化烷基;R¹¹为将Rfa与主链键合的基团或结合键)

[0912] AE为式(2c)所示的醚单元,

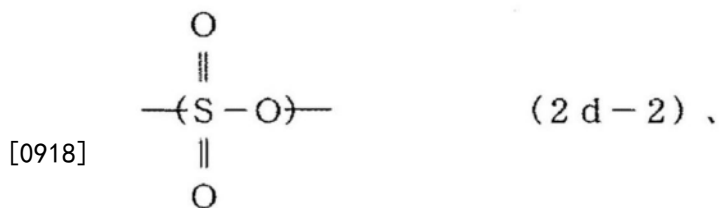
[0913] [化83]



[0915] (式中,R¹³为氢原子、具有或不具有交联性官能团的烷基、具有或不具有交联性官能团的脂肪族环式烃基或者具有或不具有交联性官能团的芳香族烃基;R¹²为将R¹³与主链键合的基团或结合键)

[0916] Y为包含式(2d-1)~(2d-3)中的至少1种的单元,

[0917] [化84]



[0919] n为0~200的整数;m为0~200的整数;p为0~10000的整数;q为1~100的整数;其中,n+m不为0,D1、FAE、AE和Y的键合顺序没有特定);

[0920] A和B相同或不同,为氢原子、包含或不包含氟原子和/或交联性官能团的烷基、包含或不包含氟原子和/或交联性官能团的苯基、-COOH基、-OR(R为氢原子或者包含或不包含氟原子和/或交联性官能团的烷基)、酯基或碳酸酯基(其中,在D的末端为氧原子的情况下,不为-COOH基、-OR、酯基和碳酸酯基。)]

[0921] 本公开的电池中使用的液体电解质可以包含砷系化合物。作为砷系化合物,优选碳原子数3~6的环状砷和碳原子数2~6的链状砷。1分子中的磺酰基的数量优选为1或2。

[0922] 作为环状砷,可以举出作为单砷化合物的三亚甲基砷类、四亚甲基砷类、六亚甲基砷类;作为二砷化合物的三亚甲基二砷类、四亚甲基二砷类、六亚甲基二砷类等。其中,从介电常数和粘性的方面出发,更优选为四亚甲基砷类、四亚甲基二砷类、六亚甲基砷类、六亚甲基二砷类,特别优选为四亚甲基砷类(环丁砷类)。

[0923] 作为环丁砷类,优选环丁砷和/或环丁砷衍生物(以下,也包括环丁砷在内,有时简称为“环丁砷类”)。作为环丁砷衍生物,优选键合于构成环丁砷环的碳原子上的氢原子中的1个以上被氟原子或烷基取代的物质。

[0924] 其中,从离子传导率高且输入输出高的方面出发,优选2-甲基环丁砷、3-甲基环丁砷、2-氟环丁砷、3-氟环丁砷、2,2-二氟环丁砷、2,3-二氟环丁砷、2,4-二氟环丁砷、2,5-二氟环丁砷、3,4-二氟环丁砷、2-氟-3-甲基环丁砷、2-氟-2-甲基环丁砷、3-氟-3-甲基环丁砷、3-氟-2-甲基环丁砷、4-氟-3-甲基环丁砷、4-氟-2-甲基环丁砷、5-氟-3-甲基环丁砷、5-氟-2-甲基环丁砷、2-氟甲基环丁砷、3-氟甲基环丁砷、2-二氟甲基环丁砷、3-二氟甲基环丁砷、2-三氟甲基环丁砷、3-三氟甲基环丁砷、2-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、3-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、4-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、3-环丁烯砷、5-氟-3-(三氟甲基)环丁砷等。

[0925] 另外,作为链状砷,可以举出二甲基砷、乙基甲基砷、二乙基砷、正丙基甲基砷、正丙基乙基砷、二正丙基砷、异丙基甲基砷、异丙基乙基砷、二异丙基砷、正丁基甲基砷、正丁基乙基砷、叔丁基甲基砷、叔丁基乙基砷、单氟甲基甲基砷、二氟甲基甲基砷、三氟甲基甲基

砷、单氟乙基甲基砷、二氟乙基甲基砷、三氟乙基甲基砷、五氟乙基甲基砷、乙基单氟甲基砷、乙基二氟甲基砷、乙基三氟甲基砷、全氟乙基甲基砷、乙基三氟乙基砷、乙基五氟乙基砷、二(三氟乙基)砷、全氟二乙基砷、氟甲基正丙基砷、二氟甲基正丙基砷、三氟甲基正丙基砷、氟甲基异丙基砷、二氟甲基异丙基砷、三氟甲基异丙基砷、三氟乙基正丙基砷、三氟乙基异丙基砷、五氟乙基正丙基砷、五氟乙基异丙基砷、三氟乙基正丁基砷、三氟乙基叔丁基砷、五氟乙基正丁基砷、五氟乙基叔丁基砷等。

[0926] 其中,从离子传导率高且输入输出高的方面出发,优选二甲基砷、乙基甲基砷、二乙基砷、正丙基甲基砷、异丙基甲基砷、正丁基甲基砷、叔丁基甲基砷、单氟甲基甲基砷、二氟甲基甲基砷、三氟甲基甲基砷、单氟乙基甲基砷、二氟乙基甲基砷、三氟乙基甲基砷、五氟乙基甲基砷、乙基单氟甲基砷、乙基二氟甲基砷、乙基三氟甲基砷、乙基三氟乙基砷、乙基五氟乙基砷、三氟甲基正丙基砷、三氟甲基异丙基砷、三氟乙基正丁基砷、三氟乙基叔丁基砷、三氟甲基正丁基砷、三氟甲基叔丁基砷等。

[0927] 砷系化合物的含量没有特别限制,只要不显著损害本公开的效果就是任意的,在上述溶剂100体积%中,通常为0.3体积%以上、优选为0.5体积%以上、更优选为1体积%以上,并且通常为40体积%以下、优选为35体积%以下、更优选为30体积%以下。若砷系化合物的含量为上述范围内,则容易得到循环特性、保存特性等耐久性的提高效果,另外,能够使非水系液体电解质的粘度为适当的范围,避免电导率的降低,能够使非水系液体电解质二次电池的输入输出特性、充放电倍率特性为适当的范围。

[0928] 从提高输出特性的方面出发,本公开的电池中使用的液体电解质也优选包含选自自由氟磷酸锂盐类(其中, LiPF_6 除外)和具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐类组成的组中的至少1种的化合物(7)作为添加剂。

[0929] 需要说明的是,在使用化合物(7)作为添加剂的情况下,作为上述电解质盐,优选使用化合物(7)以外的化合物。

[0930] 作为上述氟磷酸锂盐类,可以举出单氟磷酸锂(LiPO_3F)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)等。

[0931] 作为上述具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐类,可以举出单氟磺酸锂(FSO_3Li)、甲基硫酸锂($\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{Li}$)、乙基硫酸锂($\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$)、2,2,2-三氟乙基硫酸锂等。

[0932] 作为化合物(7),其中,优选 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ 。

[0933] 化合物(7)的含量相对于上述液体电解质优选为0.001质量%~20质量%、更优选为0.01质量%~15质量%、进一步优选为0.1质量%~10质量%、特别优选为0.1质量%~7质量%。

[0934] 在本公开的电池中使用的液体电解质中可以根据需要进一步混配其他添加剂。作为其他添加剂,可以举出例如金属氧化物、玻璃等。

[0935] 本公开的电池中使用的液体电解质优选氟化氢(HF)的含量为5ppm~200ppm。通过含有HF,能够促进上述添加剂的覆膜形成。若HF的含量过少,则负极上的覆膜形成能力下降,存在电化学器件的特性降低的倾向。另外,若HF含量过多,则存在液体电解质的耐氧化性由于HF的影响而降低的倾向。本公开的电池中使用的液体电解质即使含有上述范围的HF,也不会使电化学器件的高温保存性恢复容量率降低。

[0936] HF的含量更优选为10ppm以上、进一步优选为20ppm以上。另外,HF的含量更优选为100ppm以下、进一步优选为80ppm以下、特别优选为50ppm以下。

[0937] HF的含量可以通过中和滴定法进行测定。

[0938] 本公开的电池中使用的液体电解质可以使用上述成分通过任意的方法制备。

[0939] (正极)

[0940] 本公开的电池中,正极没有特别限定,可以使用由包含正极活性物质的正极活性物质层和集电体构成的正极。

[0941] 作为上述正极活性物质,只要能够以电化学方式包藏/释放选自锂、钠、镁和锌中的至少1种金属离子就没有特别限制,例如,优选含有碱金属和至少1种过渡金属的物质。作为具体例,可以举出含碱金属的过渡金属复合氧化物、含碱金属的过渡金属磷酸化合物、硫系材料、导电性高分子等。

[0942] 其中,作为正极活性物质,特别优选可产生高电压的含碱金属的过渡金属复合氧化物。作为上述碱金属离子,可以举出锂离子、钠离子等。在优选方式中,碱金属离子能够为锂离子。即,该方式中,碱金属离子二次电池为锂离子二次电池。

[0943] 作为上述含碱金属的过渡金属复合氧化物,可以举出例如

[0944] 式: $\text{MaMn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$

[0945] (式中,M为选自由Li和Na组成的组中的至少1种金属; $0.5 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 为选自由Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·锰尖晶石复合氧化物、

[0946] 式: $\text{MNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$

[0947] (式中,M为选自由Li和Na组成的组中的至少1种金属; $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 为选自由Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·镍复合氧化物、或者

[0948] 式: $\text{MCo}_{1-d}\text{M}^3_d\text{O}_2$

[0949] (式中,M为选自由Li和Na组成的组中的至少1种金属; $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 为选自由Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种金属)所示的碱金属·钴复合氧化物。

[0950] 上述中,M优选为选自由Li和Na组成的组中的1种金属,更优选为Li或Na,进一步优选为Li。

[0951] 其中,从能够提供能量密度高、高输出的二次电池的方面出发,优选 MCoO_2 、 MMnO_2 、 MNiO_2 、 MMn_2O_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、或 $\text{MNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等,优选为下述通式(3)所示的化合物。

[0952] $\text{MNi}_h\text{Co}_i\text{Mn}_j\text{M}^5_k\text{O}_2$ (3)

[0953] (式中,M为, M^5 表示选自由Fe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge组成的组中的至少1种, $(h+i+j+k) = 1.0$, $0 \leq h \leq 1.0$, $0 \leq i \leq 1.0$, $0 \leq j \leq 1.5$, $0 \leq k \leq 0.2$ 。)

[0954] 作为上述含碱金属的过渡金属磷酸化合物,可以举出例如下述式(4)

[0955] $\text{M}_e\text{M}^4_f(\text{PO}_4)_g$ (4)

[0956] (式中,M为选自由Li和Na组成的组中的至少1种金属, M^4 表示选自由V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu组成的组中的至少1种, $0.5 \leq e \leq 3$, $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 3$)所示的化合物。上述中,M优选为选自由Li和Na组成的组中的1种金属,进一步优选为Li。

[0957] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,

作为具体例,可以举出例如 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等磷酸铁类; LiCoPO_4 等磷酸钴类;将作为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他元素进行置换而得到的物质等。作为上述含锂的过渡金属磷酸化合物,优选具有橄榄石型结构。

[0958] 作为其他正极活性物质,可以举出 MFePO_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{M}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 、 MV_3O_6 、 M_2MnO_3 、 MMnO_3 等。特别是, M_2MnO_3 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 等正极活性物质在以超过4.4V的电压或4.6V以上的电压使二次电池工作的情况下,晶体结构不会崩溃,从该方面出发是优选的。因此,使用了包含上述例示的正极活性物质的正极材料的二次电池等电化学器件即便在高温下保存的情况下,残存容量也不易降低,电阻增加率也不易变化,而且即便在高电压下工作,电池性能也不会劣化,因而优选。

[0959] 作为其他正极活性物质,也可以举出 M_2MnO_3 和 MM^6O_2 (式中,M为选自Li和Na组成的组中的至少1种金属, M^6 为Co、Ni、Mn、Fe等过渡金属)的固溶体材料等。

[0960] 作为上述固溶体材料,例如为通式 $\text{M}_x[\text{Mn}(1-y)\text{M}^7\text{y}]\text{O}_z$ 所示的碱金属锰氧化物。此处,式中的M为选自Li和Na组成的组中的至少1种金属, M^7 由M和Mn以外的至少一种金属元素构成,例如包含选自Co、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Cr、Zr和Sn组成的组中的一种或两种以上的元素。另外,式中的x、y、z的值为 $0.5 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $1.5 < z < 3$ 的范围。其中, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ 这样的以 Li_2MnO_3 为基础并固溶有 LiNiO_2 、 LiCoO_2 的含锰固溶体材料能够提供具有高能量密度的碱金属离子二次电池,从这方面出发是优选的。

[0961] 另外,若正极活性物质中包含磷酸锂,则连续充电特性提高,因而优选。磷酸锂的使用没有限制,优选将上述正极活性物质与磷酸锂混合使用。所使用的磷酸锂的量相对于上述正极活性物质与磷酸锂的合计下限优选为0.1质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,上限优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0962] 作为上述硫系材料,可例示出包含硫原子的材料,优选选自单质硫、金属硫化物和有机硫化物组成的组中的至少1种,更优选单质硫。上述金属硫化物可以为金属多硫化物。上述有机硫化物可以为有机多硫化物。

[0963] 作为上述金属硫化物,可以举出: LiS_x ($0 < x \leq 8$)所示的化合物; Li_2S_x ($0 < x \leq 8$)所示的化合物; TiS_2 、 MoS_2 等具有二维层状结构的化合物;通式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me为以Pb、Ag、Cu为代表的各种过渡金属)所示的具有牢固的三维骨架结构的谢弗雷尔相化合物等。

[0964] 作为上述有机硫化物,可以举出碳硫化合物等。

[0965] 上述有机硫化物有时被担载于碳等具有细孔的材料上而作为碳复合材料使用。作为碳复合材料中包含的硫的含量,出于循环性能更为优异、过电压进一步降低的原因,相对于上述碳复合材料优选为10质量%~99质量%,更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、特别优选为40质量%以上,并且优选为85质量%以下。

[0966] 上述正极活性物质为上述硫单质的情况下,上述正极活性物质中包含的硫的含量与上述硫单质的含量相等。

[0967] 作为导电性高分子,可以举出p-掺杂型的导电性高分子、n-掺杂型的导电性高分子。作为导电性高分子,可以举出聚乙炔系、聚苯系、杂环聚合物、离子性聚合物、梯形和网状聚合物等。

[0968] 另外,也可以使用在上述正极活性物质的表面附着有与此不同组成的物质的物质。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锶、氧化铍等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;碳;等等。

[0969] 这些表面附着物质例如可以通过下述方法附着于该正极活性物质表面:使其溶解或悬浮在溶剂中并浸渗添加在该正极活性物质中、进行干燥的方法;使表面附着物质前体溶解或悬浮在溶剂中并浸渗添加在该正极活性物质中,之后通过加热等使其反应的方法;添加在正极活性物质前体中并同时烧制的方法;等等。需要说明的是,在附着碳的情况下,也可以使用使碳质例如以活性炭等形式在之后机械地附着的方法。

[0970] 作为表面附着物质的量,以相对于上述正极活性物质的质量计,按照下述量使用:作为下限优选为0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上,作为上限优选为20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下。通过表面附着物质,能够抑制液体电解质在正极活性物质表面的氧化反应,能够提高电池寿命,但在该附着量过少的情况下,不能充分表现出该效果;过多的情况下,会阻碍锂离子的出入,因而可能使电阻增加。

[0971] 正极活性物质的颗粒的形状可以举出以往使用那样的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等。另外,一次颗粒也可以凝聚而形成二次颗粒。

[0972] 正极活性物质的振实密度优选为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。该正极活性物质的振实密度若低于上述下限,则在正极活性物质层形成时所需要的分散介质量增加,并且导电材料、粘结剂的需要量增加,正极活性物质在正极活性物质层中的填充率受到限制,电池容量可能会受到限制。通过使用振实密度高的复合氧化物粉体能够形成高密度的正极活性物质层。振实密度通常越大越优选,不存在特别的上限,但若过大,则以正极活性物质层内的液体电解质为介质的锂离子的扩散成为控速,有时负荷特性容易降低,因此上限优选为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0973] 需要说明的是,本公开中,关于振实密度,将5~10g正极活性物质粉体装入10ml的玻璃制量筒中,作为以约20mm冲程振荡200次时的粉体填充密度(振实密度) g/cm^3 求出。

[0974] 正极活性物质的颗粒的中值径 d_{50} (一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下为二次粒径)优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $27\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $22\mu\text{m}$ 以下。若小于上述下限,则可能得不到高振实密度产品;若超过上限,则颗粒内的锂的扩散花费时间,因此有时导致电池性能的降低,或者在制作电池的正极、即将活性物质和导电材料、粘结剂等用溶剂浆料化并涂布成薄膜状时引起产生条纹等问题。此处,通过混合2种以上具有不同的中值径 d_{50} 的上述正极活性物质,能够进一步提高正极制作时的填充性。

[0975] 需要说明的是,本公开中,中值径 d_{50} 利用公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定。在使用HORIBA公司制造的LA-920作为粒度分布计时,作为测定时使用的分散介质,使用0.1质量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声波分散后将测定折射率设为1.24来进行测定。

[0976] 在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,作为上述正极活性物质的平均一次粒径,优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,上限优选为 $5\mu\text{m}$ 以

下、更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。若超过上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,对粉体填充性造成不良影响,或者比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性有时会提高。反之,若低于上述下限,则通常结晶不发达,因此可能会产生充放电的可逆性差等问题。

[0977] 需要说明的是,本公开中,一次粒径通过使用了扫描电子显微镜(SEM)的观察进行测定。具体而言,在10000倍的倍率的照片中,针对任意50个一次颗粒,求得由一次颗粒的左右边界线在水平方向的直线上截取的切片的最长值,并取平均值,由此求出该一次粒径。

[0978] 正极活性物质的BET比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,上限优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低,若大于该范围,则振实密度难以提高,有时正极活性物质层形成时的涂布性容易产生问题。

[0979] 需要说明的是,本公开中,BET比表面积定义为:使用表面积计(例如大仓理研公司制全自动表面积测定装置),对试样在氮气流通下以 150°C 进行30分钟预干燥后,使用以氮气相对于大气压的相对压力的值成为0.3的方式准确调整的氮气氮混合气体,通过基于气体流动法的氮气吸附BET单点法测定的值。

[0980] 本公开的二次电池在作为混合动力汽车用、分散电源用的大型锂离子二次电池使用的情况下,要求高输出,因此上述正极活性物质的颗粒优选二次颗粒成为主体。

[0981] 上述正极活性物质的颗粒优选包含0.5体积%~7.0体积%的二次颗粒的平均粒径为 $40\mu\text{m}$ 以下且平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒。通过含有平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒,与液体电解质的接触面积变大,能够使电极与液体电解质之间的锂离子的扩散更快,其结果,能够提高电池的输出性能。

[0982] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法的常见方法。特别是为了制作球状或椭圆球状的活性物质而考虑了各种方法,例如可以举出下述方法等:将过渡金属的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,在搅拌下调节pH,制作球状的前体并回收,根据需要对其进行干燥,之后加入 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源并在高温下烧制而得到活性物质。

[0983] 为了制造正极,可以单独使用上述正极活性物质,也可以将不同组成的2种以上以任意的组合或比例进行合用。作为此时的优选组合,可以举出 LiCoO_2 与 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等 LiMn_2O_4 或将该Mn的一部分用其他过渡金属等置换的组合、或者 LiCoO_2 或将该Co的一部分用其他过渡金属等置换的组合。

[0984] 从电池容量高的方面出发,上述正极活性物质的含量优选为正极合剂的50质量%~99.5质量%,更优选为80质量%~99质量%。另外,正极活性物质在正极活性物质层中的含量优选为80质量%以上,更优选为82质量%以上,特别优选为84质量%以上。另外,上限优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下。正极活性物质层中的正极活性物质的含量低时,有时电容量变得不充分。相反,含量过高时,有时正极的强度不足。

[0985] 上述正极合剂优选还包含粘结剂、增稠剂、导电材料。

[0986] 作为上述粘结剂,只要是对于电极制造时使用的溶剂、液体电解质安全的材料,则可以使用任意的物质,可以举出例如:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、壳聚糖、海藻酸、聚丙烯酸、聚酰亚胺、纤维素、硝基纤维素等树脂系

高分子;SBR(苯乙烯·丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、NBR(丙烯腈·丁二烯橡胶)、乙烯·丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物;EPDM(乙烯·丙烯·二烯三元共聚物)、苯乙烯·乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物等热塑性弹性体状高分子;间同立构-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、丙烯· α -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯·乙烯共聚物等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0987] 粘结剂的含量以正极活性物质层中的粘结剂的比例计通常为0.1质量%以上、优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,并且通常80质量%以下、优选为60质量%以下、进一步优选为40质量%以下、最优选为10质量%以下。若粘结剂的比例过低,则无法充分保持正极活性物质,正极的机械强度有时会不足,有时会使循环特性等电池性能恶化。另一方面,若粘结剂的比例过高,则有时会导致电池容量、导电性的降低。

[0988] 作为上述增稠剂,可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白、聚乙烯吡咯烷酮和它们的盐。可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0989] 增稠剂相对于活性物质的比例通常为0.1质量%以上、优选为0.2质量%以上、更优选为0.3质量%以上,并且通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下的范围。若低于该范围,则涂布性有时会显著降低。若高于该范围,则活性物质在正极活性物质层中所占的比例降低,有时会产生电池的容量降低的问题或正极活性物质间的电阻增大的问题。

[0990] 作为上述导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例,可以举出铜、镍等金属材料、天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑等炭黑、针状焦、碳纳米管、富勒烯、VGCF等无定形碳等碳材料等。需要说明的是,它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。导电材料在正极活性物质层中通常为0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上,另外,通常以含有50质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为15质量%以下的方式使用。若含量低于该范围,则导电性有时不充分。相反若含量高于该范围,则电池容量有时降低。

[0991] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散正极活性物质、导电材料、粘结剂、以及根据需要使用的增稠剂的溶剂,则其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一种。作为水系溶剂,可以举出例如水、醇与水的混合溶剂等。作为有机系溶剂,可以举出例如己烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、甲基萘等芳香族烃类;喹啉、吡啶等杂环化合物;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等酯类;二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基丙胺等胺类;二乙醚、环氧丙烷、四氢呋喃(THF)等醚类;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;六甲基磷酰胺、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂等。

[0992] 作为正极用集电体的材质,可以举出铝、钛、钽、不锈钢、镍等金属、或者其合金等金属材料;碳布、碳纸等碳材料。其中,优选金属材料、特别是铝或其合金。

[0993] 作为集电体的形状,在金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、

金属板、金属薄膜、金属粗糙化箔、多孔金属网、冲压金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些之中,优选金属薄膜。需要说明的是,薄膜可以适当形成为网状。薄膜的厚度是任意的,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 1mm 以下、优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。若薄膜比该范围薄,则作为集电体所需的强度有时不足。相反,若薄膜比该范围厚,则有时处理性受损。

[0994] 另外,从降低集电体与正极活性物质层的电接触电阻的方面出发,也优选在集电体的表面涂布有导电助剂。作为导电助剂,可以举出碳或金、铂、银等贵金属类。

[0995] 集电体与正极活性物质层的厚度之比没有特别限定,(即将注入液体电解质前的单面的正极活性物质层的厚度)/(集电体的厚度)的值优选为20以下、更优选为15以下、最优选为10以下,另外,优选为0.5以上、更优选为0.8以上、最优选为1以上的范围。若超过该范围,则在高电流密度充放电时集电体有时会产生焦耳热引起的发热。若小于该范围,则集电体相对于正极活性物质的体积比增加,电池的容量有时减少。

[0996] 正极的制造根据常规方法即可。例如,可以举出在上述正极活性物质中加入上述的粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等而制成浆料状的正极合剂,将其涂布至集电体,干燥后进行压制而高密度化的方法。

[0997] 上述高密度化可以通过手工压制、辊压制等进行。正极活性物质层的密度优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,另外,优选为 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的范围。若超过该范围,则液体电解质向集电体/活性物质界面附近的渗透性降低,特别是高电流密度下的充放电特性降低,有时得不到高输出。另外,若小于该范围,则活性物质间的导电性降低,有时电池电阻增大而得不到高输出。

[0998] 在使用本公开的电池中使用的液体电解质或本公开的碱金属二次电池中使用的液体电解质的情况下,从高输出且提高高温时的稳定性的方面出发,正极活性物质层的面积优选相对于电池外壳的外表面积更大。具体而言,相对于二次电池的外装的表面积,正极的电极面积的总和以面积比计优选为15倍以上,进而更优选为40倍以上。关于电池外壳的外表面积,在有底方形形状的情况下,是指由除了端子的突起部分外的填充有发电元件的壳体部分的长、宽和厚度尺寸通过计算求出的总面积。在有底圆筒形状的情况下,是指将除了端子的突起部分外的填充有发电元件的壳体部分近似为圆筒的几何表面积。正极的电极合剂面积的总和是指与包含负极活性物质的合剂层相向的正极合剂层的几何表面积,在借由集电体箔在两面形成有正极合剂层的结构中,是指对各个面分别计算出的面积的总和。

[0999] 正极板的厚度没有特别限定,从大容量且高输出的方面出发,减去芯材的金属箔厚度后的合剂层的厚度相对于集电体的单面作为下限优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $500\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $450\mu\text{m}$ 以下。

[1000] 另外,也可以使用在上述正极板的表面附着有与其组成不同的物质的正极板。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;碳;等等。

[1001] (隔膜)

[1002] 本公开的二次电池优选还具备隔膜。

[1003] 关于上述隔膜的材质、形状,只要液体电解质稳定且液体保持性优异就没有特别限定,可以使用公知的隔膜。其中,优选使用由对于本公开的电池中使用的液体电解质或本公开的碱金属二次电池中使用的液体电解质稳定的材料形成的、使用树脂、玻璃纤维、无机物等的、液体保持性优异的多孔性片或无纺布状的形态的物质等。

[1004] 作为树脂、玻璃纤维隔膜的材料,可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃过滤器等。聚丙烯/聚乙烯2层膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯3层膜等。这些材料可以单独使用1种,也可以以任意组合和比例合用2种以上。

[1005] 其中,从液体电解质的渗透性及关闭效果良好的方面出发,上述隔膜优选为以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为原料的多孔性片或无纺布等。

[1006] 隔膜的厚度是任意的,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 $50\mu\text{m}$ 以下、优选为 $40\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。若隔膜相较于上述范围过薄,则绝缘性、机械强度有时会降低。另外,若相较于上述范围过厚,则倍率特性等电池性能有时会降低,而且作为液体电解质电池整体的能量密度有时会降低。

[1007] 此外,在使用多孔性片或无纺布等多孔质的材料作为隔膜的情况下,隔膜的空孔率是任意的,通常为20%以上、优选为35%以上、进一步优选为45%以上,并且通常为90%以下、优选为85%以下、进一步优选为75%以下。若空孔率相较于上述范围过小,则具有膜阻力变大、倍率特性变差的倾向。另外,若相较于上述范围过大,则具有隔膜的机械强度降低、绝缘性降低的倾向。

[1008] 另外,隔膜的平均孔径也是任意的,通常为 $0.5\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下,并且通常为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。若平均孔径超过上述范围,则容易发生短路。另外,若小于上述范围,则有时膜阻力变大、倍率特性降低。

[1009] 另一方面,作为无机物的材料,使用例如氧化铝或二氧化硅等氧化物、氮化铝或氮化硅等氮化物、硫酸钡或硫酸钙等硫酸盐,使用颗粒形状或纤维形状的材料。

[1010] 作为形态,使用无纺布、织布、微多孔性膜等薄膜形状的物质。在薄膜形状的情况下,优选使用孔径为 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、厚度为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的薄膜。除了上述独立的薄膜形状以外,还可以使用利用树脂制的粘结剂在正极和/或负极的表层形成有含有上述无机物的颗粒的复合多孔层而成的隔膜。

[1011] 例如,可以举出将氟树脂作为粘结剂,在正极的两面将90%粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒形成多孔层。

[1012] (电池设计)

[1013] 电极组可以为使上述隔膜介于上述正极板和负极板之间而成的层积结构的电极组、以及将上述正极板和负极板隔着上述隔膜卷绕成旋涡状的结构中的任一种。电极组的体积在电池内容积中所占的比例(以下称为电极组占有率)通常为40%以上、优选为50%以上,并且通常为90%以下、优选为80%以下。

[1014] 若电极组占有率小于上述范围,则电池容量变小。另外,若超过上述范围,则空隙空间少,电池温度升高而使部件膨胀或电解质的液体成分的蒸气压升高、内部压力上升,会降低作为电池的充放电重复性能及高温保存等各种特性,进而使内部压力放到外部的气体放出阀有时会工作。

[1015] 集电结构没有特别限制,为了更有效地实现本公开的电池中使用的液体电解质或

本公开的碱金属二次电池中使用的液体电解质引起的高电流密度的充放电特性的提高,优选采用降低配线部分或接合部分的电阻的结构。在这样降低了内部电阻的情况下,可特别良好地发挥出使用本公开的电池中使用的液体电解质或本公开的碱金属二次电池中使用的液体电解质的效果。

[1016] 电极组为上述层积结构的情况下,优选使用将各电极层的金属芯部分捆扎并焊接在端子上而形成的结构。在一片电极面积变大的情况下,由于内部电阻变大,因此也优选在电极内设置多个端子来降低电阻。电极组为上述卷绕结构的情况下,可以在正极和负极分别设置多个引线结构,捆扎在端子上,由此降低内部电阻。

[1017] 外壳的材质只要是对所使用的液体电解质稳定的物质即可,没有特别限制。具体而言,使用镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类;或者树脂与铝箔的层积膜(层压膜)。从轻量化的方面出发,优选使用铝或铝合金的金属、层压膜。

[1018] 在使用金属类的外壳中,可以举出通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接将金属彼此熔敷而形成封装密闭结构的外壳;或者通过树脂制垫片使用上述金属类形成铆接结构的外壳。在使用上述层压膜的外壳中,可以举出通过将树脂层彼此热粘而形成封装密闭结构的外壳等。为了提高密封性,也可以在上述树脂层之间夹设与层压膜中使用的树脂不同的树脂。特别是,在通过集电端子将树脂层热粘而形成密闭结构的情况下,由于金属与树脂接合,作为夹设的树脂,优选使用具有极性基团的树脂或导入了极性基团的改性树脂。

[1019] 本公开的二次电池的形状是任意的,可以举出例如圆筒型、方型、层压型、纽扣型、大型等形状。需要说明的是,正极、负极、隔膜的形状及结构可以根据各个电池的形状而变更使用。

[1020] 实施例

[1021] 以下,基于实施例具体说明本公开。在以下的实施例中,在没有特别提及的情况下,“份”、“%”分别表示“质量份”、“质量%”。

[1022] • 氟聚合物的种类

[1023] 聚合物A:

[1024] 含有偏二氟乙烯(VdF)单元和四氟乙烯(TFE)单元的氟共聚物

[1025] VdF/TFE=81/19(摩尔%)

[1026] 重均分子量:970000

[1027] 熔点:128°C

[1028] 聚合物B:

[1029] 含有VdF单元和三氟乙烯(TrFE)单元的氟共聚物

[1030] VdF/TrFE=80/20(摩尔%)

[1031] 重均分子量:720000

[1032] 熔点:165°C

[1033] 聚合物C:

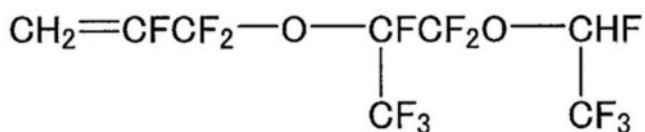
[1034] 含有VdF单元、TrFE单元、三氟氯乙烯(CTFE)单元的氟共聚物

[1035] VdF/TrFE/CTFE=65/28/7(摩尔%)

[1036] 重均分子量:650000

[1037] 熔点:170°C

- [1038] 聚合物D:
 [1039] 含有VdF单元和丙烯酸单元的氟共聚物
 [1040] VdF/丙烯酸=99/1(摩尔%)
 [1041] 重均分子量:1120000
 [1042] 熔点:161℃
 [1043] 聚合物E:
 [1044] 含有VdF单元和2,3,3,3-四氟丙烯单元的氟共聚物
 [1045] VdF/2,3,3,3-四氟丙烯=77/23
 [1046] 重均分子量:480000
 [1047] Tg:-13℃
 [1048] 门尼粘度:ML1+10(121℃):25
 [1049] 聚合物F:
 [1050] 含有VdF单元和全氟-(2,9,9-三卤-5-三氟甲基-3,6-二氧杂-8-庚烯)(AEHF-1)单元的氟共聚物
 [1051] VdF/AEHF-1=81.4/18.6
 [1052] 重均分子量:950000
 [1053] Tg:-27℃
 [1054] 门尼粘度:(ML1+10(121℃)):15
 [1055] 需要说明的是,AEHF-1为以下的通式所示的化合物。
 [1056] [化85]



- [1057]
 [1058] 聚合物G:(比较例的聚合物)
 [1059] 含有VdF单元和六氟丙烯(HFP)单元的氟共聚物
 [1060] VdF/HFP=95:5
 [1061] 重均分子量:870000
 [1062] 熔点:141℃
 [1063] • 氟醚的种类
 [1064] (E-1)HCF₂-CF₂-O-CH₂-CF₂-CF₂H
 [1065] (E-2)HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-CH₃
 [1066] (E-3)HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃
 [1067] (E-4)HCF₂-CF₂-O-CH₂-CF₃
 [1068] (E-5)HCF₂-CF₂-O-CH₂-CH₂-O-CF₂-CF₂H
 [1069] (E-6)CF₃-CF₂-CH₂-O-CH₂-CF₂-CF₃
 [1070] • 锂盐
 [1071] LiPF₆
 [1072] LiFSI:双(氟磺酰基)酰亚胺锂
 [1073] LiBOB:双(草酸根)硼酸锂

- [1074] • 环状碳酸酯
- [1075] EC:碳酸亚乙酯
- [1076] FEC:氟代碳酸亚乙酯
- [1077] • 链状碳酸酯
- [1078] EMC:碳酸甲乙酯
- [1079] DMC:碳酸二甲酯
- [1080] • 其他溶剂
- [1081] GBL: γ -丁内酯
- [1082] DME:二甲氧基乙烷
- [1083] (重均分子量的测定方法)
- [1084] 通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。使用东曹公司制的AS-8010、CO-8020、柱(将3根GMHHR-H串联连接)和岛津制作所公司制RID-10A,以1.0ml/分钟的流速流通作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF),由测定的数据(参比:聚苯乙烯)算出。
- [1085] (T_g的测定方法)
- [1086] 使用差示扫描量热计(日立高新技术公司制、X-DSC823e),将试样10mg以20°C/min升温,由此得到DSC曲线,将表示DSC曲线的二次转变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度(T_g)。
- [1087] (门尼粘度的测定方法)
- [1088] <门尼粘度(ML1+10(121°C、140°C))>
- [1089] 依据ASTM-D1646-15和JIS K6300-1:2013进行测定。
- [1090] 测定设备:ALPHA TECHNOLOGIES公司制的MV2000E型
- [1091] 转子转速:2rpm
- [1092] 测定温度:121°C、140°C
- [1093] (实施例1~17、比较例1~6)
- [1094] (在集电体上的涂布)
- [1095] 使8重量份的各种氟聚合物溶解于作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,得到保护膜形成组合物。
- [1096] 用刮刀将上述保护膜形成用组合物以5 μ m厚涂布于作为负极集电体的铜箔(15 μ m)上部。使上述涂布的组合物在约100°C下干燥。切下成40mm×40mm的尺寸而制作电极。干燥后的涂布的厚度为0.4 μ m,干燥后的涂布层的密度为1.6g/cm³。需要说明的是,在比较例2、3中,将未进行该涂布的铜箔用作电极。
- [1097] 另外,混合LiCoO₂、导电剂(Super-P, Timcal Ltd.)、聚偏二氟乙烯(PVdF)和NMP,得到正极组合物。该正极组合物中,LiCoO₂、导电剂和PVDF的混合重量比为97:1.5:1.5。
- [1098] 将上述正极组合物涂布至铝箔(厚度:约15 μ m)上部,在真空、约110°C下干燥,得到正极。将所得到的正极切下成39mm×39mm的尺寸,制作电极。
- [1099] 使聚乙烯/聚丙烯隔膜介于通过上述过程得到的正极与负极集电箔之间,制造层压电池。此处,在上述正极与负极之间,由表1中记载的Li盐与溶剂的组合得到各种电解液。
- [1100] <高温保存特性评价试验>
- [1101] 将上述制造的纽扣电池在25°C下以相当于0.2C的电流恒流-恒压充电至4.4V(以

下,记为CC/CV充电) (0.1C截止)后,以0.2C的恒流放电至3V,将其作为1个循环,由第三个循环的放电容量求出初始放电容量。此处,1C表示以1小时对电池的基准容量进行放电的电流值,例如,0.2C表示其1/5的电流值。再次进行CC/CV充电(0.1C截止)至4.4V后,在65℃36小时的条件下进行高温保存。使电池充分冷却后,通过阿基米德法测定体积,由保存前后的体积变化求出产生的气体量。接着,在25℃下以0.2C放电至3V,测定高温保存后的残存容量,求出残存容量相对于初始放电容量的比例,将其作为保存容量维持率(%)。

[1102] (残存容量)/(初始放电容量)×100=保存容量维持率(%)

[1103] <IV电阻的评价>

[1104] 将初始放电容量的评价结束的电池在25℃下以0.2C的恒流充电至初始放电容量的一半的容量。将其在25℃下以2.0C放电,测定其10秒时的电压。由放电时的电压的下降计算出电阻,作为IV电阻。由高温保存前后前后的电阻计算电阻增加率(%)。

[1105] (高温保存后的电阻)/(高温保存前的电阻)×100=电阻增加率(%)

[1106] <正极的过渡金属的溶出量的测定>

[1107] 将保存容量测定后的电池解体,用DMC清洗负极,取出在负极上析出的过渡金属。通过ICP发光分析对含过渡金属的DMC溶液分别定量Ni,由此求出过渡金属的溶出量。需要说明的是,假设正极的Ni的溶出量为负极上的析出量。将结果示于表1。

[1108] (干燥后的涂布层的厚度)

[1109] 由保护膜形成组合物中的氟聚合物重量份和干燥前的涂布层的厚度计算出干燥后的涂布层的厚度。

[1110] (干燥后的涂布层的密度)

[1111] 由干燥前后的涂布层的重量变化计算出重量,除以干燥后的涂布层的体积,由此计算出干燥后的涂布层的密度。

[1112]

[表 1]

	Li 盐		溶剂						涂布树脂	容量保持率 (%)	气体产生量 (ml)	电阻增加率 (%)	Ni 析出量 (ppm)
	种类	浓度 (mol/dm ³)	环状碳酸酯		链状碳酸酯		其他	氟醚					
			种类	含量 (体积%)	种类	含量 (体积%)							
实施例 1	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-1)	15	75	2.4	122	58
实施例 2	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-2)	15	73	2.5	125	60
实施例 3	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-3)	15	74	2.8	130	61
实施例 4	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-4)	15	70	3.1	144	65
实施例 5	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-5)	15	68	3.3	151	66
实施例 6	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	69	2.8	133	71
实施例 7	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	58	3.0	141	78
实施例 8	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	55	2.9	155	80
实施例 9	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	60	3.3	138	74
实施例 10	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	66	3.0	140	77
实施例 11	LiPF6	1.0	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	65	3.1	136	73
实施例 12	LiPF6	1.1	EC+FEC	20+10	DMC	65	-	(E-1)	5	72	2.6	125	61
实施例 13	LiPF6	1.1	EC+FEC	20+10	DMC	50	-	(E-1)	20	80	2.3	116	55
实施例 14	LiPF6	1.1	EC+FEC	20+10	DMC	30	-	(E-1)	40	82	2.2	111	53
实施例 15	LiPF6	1.1	EC+FEC	20+10	DMC	10	-	(E-1)	60	76	2.0	118	50
实施例 16	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	55	-	(E-6)	15	51	3.6	198	154
比较例 1	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	70	-	-	-	41	5.1	251	220
比较例 2	LiPF6	1.0	EC	30	DMC	55	-	(E-3)	10	43	4.9	240	231
比较例 3	LiPF6	1.1	EC	30	DMC	70	-	-	-	30	7.8	331	290
比较例 4	LiPF6	1.1	EC	20	DMC	70	-	(E-3)	10	45	4.8	281	190
比较例 5	LiPF7	1.1	EC	20	DMC	70	DME	10	-	39	3.9	222	215

[1113] (实施例18~26、比较例7~10)

[1114] (在Li金属上的涂布)

[1115] 使8重量份的各种氟聚合物溶解于作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,得到保护膜形成组合物。

[1116] 用刮刀将上述保护膜形成用组合物以约8 μm 厚涂布于锂金属薄膜(厚度:约15 μm)上部。将上述涂布的结果物在约25 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥后,在真空、约40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理,制造在锂金属上形成有保护膜的锂负极。切下成20mm \times 20mm的尺寸,制作电极。干燥后的涂布的厚度为0.4 μm ,干燥后的涂布层的密度为1.6g/cm³。

[1117] 另外,混合LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、导电剂(Super-P, Timcal Ltd.)、聚偏二氟乙烯(PVdF)和NMP,得到正极组合物。该正极组合物中,LiCoO₂、导电剂和PVDF的混合重量比为97.5:1.25:1.25。

[1118] 将上述正极组合物涂布于铝箔(厚度:约15 μm)上部,在真空、约110 $^{\circ}\text{C}$ 下使其干燥,得到正极。将所得到的正极切下成19mm \times 19mm的尺寸,制作电极。

[1119] 使聚乙烯/聚丙烯隔膜介于通过上述过程得到的正极与锂金属负极之间,制造层压电池。此处,在上述正极与负极之间,由表2中记载的Li盐与溶剂的组合得到各种电解液。

[1120] <高温保存特性评价试验>

[1121] 将上述制造的纽扣电池在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以相当于0.2C的电流恒流-恒压充电至4.3V(以下,记为CC/CV充电)(0.1C截止)后,以0.2C的恒流放电至3V,将其作为1个循环,由第三个循环的放电容量求出初始放电容量。此处,1C表示以1小时对电池的基准容量进行放电的电流值,例如,0.2C表示其1/5的电流值。再次进行CC/CV充电(0.1C截止)至4.3V后,在45 $^{\circ}\text{C}$ 48小时的条件下进行高温保存。使电池充分冷却后,通过阿基米德法测定体积,由保存前后的体积变化求出产生的气体量。接着,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以0.2C放电至3V,测定高温保存后的残存容量,求出残存容量相对于初始放电容量的比例,将其作为保存容量维持率(%)。

[1122] (残存容量)/(初始放电容量) \times 100=保存容量维持率(%)

[1123] <IV电阻的评价>

[1124] 将初始放电容量的评价结束的电池在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以0.2C的恒流充电至初始放电容量的一半的容量。将其在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以2.0C放电,测定其10秒时的电压。由放电时的电压的下降计算出电阻,作为IV电阻。由高温保存后前后的电阻计算电阻增加率(%)。

[1125] (高温保存后的电阻)/(高温保存前的电阻) \times 100=电阻增加率(%)

[1126] <正极的过渡金属的溶出量的测定>

[1127] 将保存容量测定后的电池解体,用DMC清洗负极,取出在负极上析出的过渡金属。通过ICP发光分析对含过渡金属的DMC溶液定量Mn,由此求出过渡金属的溶出量。需要说明的是,假设正极的Mn的溶出量为负极上的析出量。将结果示于表2。

[1128] (干燥后的涂布层的厚度)

[1129] 由保护膜形成组合物中的氟聚合物的重量份和锂金属箔上的涂布层的厚度计算出干燥后的涂布层的厚度。

[1130] (干燥后的涂布层的密度)

[1131] 由干燥前后的涂布层的重量变化计算出重量,除以干燥后的涂布层的体积,由此计算出干燥后的涂布层的密度。

[1132]

[表 2]

	Li 盐		溶剂										涂布树脂	容量保持率 (%)	气体产生量 (ml)	电阻增加率 (%)	Mn 析出量 (ppm)
	种类	浓度 (mol/dm ³)	环状碳酸酯		链状碳酸酯		其他		氟醚		涂布树脂						
			种类	含量 (体积%)	种类	含量 (体积%)	种类	含量 (体积%)	种类	含量 (体积%)							
实施例 17	LiPF ₆	1.1	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 A	76	2.2	111	982	
实施例 18	LiFSI	1.1	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 A	77	1.6	106	965	
实施例 19	LiFSI	1.5	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 A	80	1.7	105	951	
实施例 20	LiFSI	2.0	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 A	83	2.0	106	912	
实施例 21	LiFSI	3.0	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 E	84	2.1	108	892	
实施例 22	LiFSI	3.5	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 E	88	2.3	110	880	
实施例 23	LiFSI+LiBOB	2.0+0.3	EC+FEC	10+10	DMC+EMC	20+20	-	-	-	(E-2)	20	聚合物 E	83	2.0	108	850	
实施例 24	LiFSI	2.0	EC+FEC	10+10	DMC+EMC	20+20	GBL	10	10	(E-2)	30	聚合物 E	76	1.8	115	1120	
实施例 25	LiFSI	2.0	EC+FEC	10+10	DMC+EMC	20+20	DME	10	10	(E-2)	30	聚合物 E	74	2.0	131	1320	
比较例 6	LiFSI	1.5	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	-	-	聚合物 A	57	3.1	161	2130	
比较例 7	LiFSI	1.5	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	-	58	3.0	171	3120	
比较例 8	LiFSI	2.0	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	20+20	DME	30	30	-	-	聚合物 A	50	3.3	181	3890	
比较例 9	LiFSI	3.0	EC+FEC	20+10	DMC+EMC	30+15	-	-	-	(E-1)	25	聚合物 G	53	4.8	281	2870	

[1133] 根据表1、2的结果可以判断,本公开的二次电池从容量保持率、气体产生量、电阻增加率、Mn溶出量、Ni溶出量的方面来看具有优异的效果,抑制了负极的劣化,由此得到电

池寿命提高的效果。

[1134] 工业实用性

[1135] 本公开的二次电池能够用作常见的各种二次电池。