



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449842 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201080023653. 1

(22) 申请日 2010. 06. 09

(30) 优先权数据

2009-139046 2009. 06. 10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/059765 2010. 06. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/143658 JA 2010. 12. 16

(73) 专利权人 旭化成电子材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大桥亚沙美 石井义行

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

H01M 10/0565(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1975148 A1, 2008. 10. 01,

EP 1975148 A1, 2008. 10. 01,

WO 2006/078866 A2, 2006. 07. 27,

CN 101445515 A, 2009. 06. 03,

JP 特开 2002-324578 A, 2002. 11. 08,

JP 特开 2008-273893 A, 2008. 11. 13,

WO 2007/007636 A1, 2007. 01. 18,

审查员 李发喜

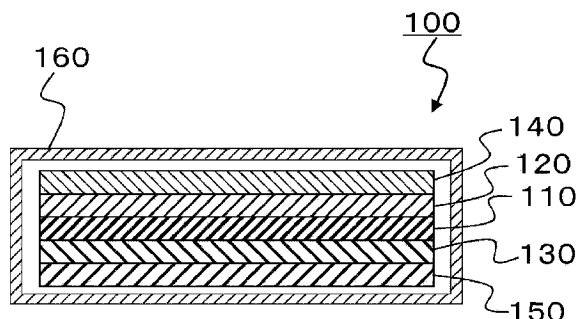
权利要求书2页 说明书27页 附图1页

(54) 发明名称

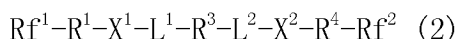
电解液和使用该电解液的锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供电解液和锂离子二次电池, 其中, 以充放电循环后的放电容量维持率为代表的高电池特性得以长期维持的同时, 以燃烧延迟为代表的高安全性也得以实现。本发明提供的电解液含有非水溶剂、电解质、在分子内具有全氟烷基的特定化合物、以及在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂。



1. 一种电解液,其含有非水溶剂、电解质、下述通式(2)所示的砷化合物、以及在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂;



式(2)中:

Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示碳原子数为 2 ~ 20 的全氟烷基;

R^1 和 R^4 各自独立地表示单键或碳原子数为 1 ~ 6 的 2 价饱和烃基;

X^1 和 X^2 各自表示砷基;

L^1 和 L^2 各自独立地表示带有烷基或卤原子取代或不带取代的 2 价的氧芳香族基;

R^3 表示在主链上具有或不具有 1 个以上的氧和/或硫原子、且带有烷基取代或不带取代的碳原子数为 1 ~ 18 的 2 价饱和烃基。

2. 如权利要求 1 所述的电解液,其中,所述 Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示碳原子数为 2 ~ 12 的全氟烷基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述 L^1 和 L^2 各自独立地表示 2 价的氧芳香族基。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂为选自由磷酸化合物、还原性磷化合物、氟取代烷基醚、含氟酰胺、氟取代烃、含氟酯、含氟(亚)磷酸盐、含氟聚合物和膦腈化合物组成的组中的 1 种以上。

5. 如权利要求 4 所述的电解液,其中,所述含氟酯包括含氟碳酸酯和含氟(亚)磷酸酯。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂具有满足下式(18)所示条件的量的氟原子:

$$(\text{N}_\text{F})/(\text{N}_\text{F}+\text{N}_\text{H}) \geq 0.5 \quad (18)$$

式(18)中, N_F 表示所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂在每一分子中所具有的氟原子数, N_H 表示所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂在每一分子中所具有的氢原子数。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂为选自由还原性磷化合物、氟取代烷基醚、含氟酰胺和膦腈化合物组成的组中的 1 种以上。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂为还原性磷化合物。

9. 如权利要求 1 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂为还原性磷化合物。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和/或磷原子的添加剂为在分子内具有氟和磷原子的化合物。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述电解质为锂盐。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的电解液,其中,所述电解液为凝胶化电解液。

13. 如权利要求 9 所述的电解液,其中,所述电解液为凝胶化电解液。

14. 一种锂离子二次电池,其具备权利要求 1 ~ 13 的任一项所述的电解液、正极和负极,所述正极含有选自由能够包藏和释放锂离子的材料组成的组中的 1 种以上的材料作为正极活性物质,所述负极含有选自由能够包藏和释放锂离子的材料和金属锂组成的组中的

1 种以上的材料作为负极活性物质。

15. 如权利要求 14 所述的锂离子二次电池,其中,所述正极含有含锂化合物作为所述正极活性物质。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的锂离子二次电池,其中,所述负极含有选自由金属锂、碳材料、含有能够与锂形成合金的元素的材料、以及含锂化合物组成的组中的 1 种以上的材料作为所述负极活性物质。

电解液和使用该电解液的锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于电化学器件的电解液以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 随着近年来电子技术的发展以及对环境技术的关注的提高,使用了各种电化学器件。特别是对节能化的需求增高,对可贡献于此的电化学器件的期待日益增高。例如,作为发电器件可以举出太阳能电池,作为蓄电器件可以举出二次电池、电容器(capacitor)和电容(condenser)等。锂离子二次电池是蓄电器件的代表例,其最初主要是作为便携设备用充电电池而使用的,但近年来期待将其用作混合动力汽车和电动汽车用电池。

[0003] 另外,这些电化学器件要经历数年至数十年的长期使用,除了高效率 and 低成本外,也要求其具有长寿命(高耐久)和高安全性。但是,在构成这些电化学器件的材料中,也包含有易燃性材料和容易劣化的材料,因而在达成高寿命化和高安全化方面还留有课题。

[0004] 作为蓄电器件的代表性的锂离子二次电池通常具有隔着隔板配置正极和负极的构成,正极和负极以能够包藏释放锂的活性物质作为主体而构成。在锂离子二次电池中,正极是通过将 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等正极活性物质;炭黑、石墨等导电剂;以及聚偏二氟乙烯、乳液、橡胶等粘结剂混合而成的正极合剂被覆在由铝等构成的正极集电体上而形成的。负极是通过将焦炭、石墨等负极活性物质与聚偏二氟乙烯、乳液、橡胶等粘结剂混合而成的负极合剂被覆在由铜等构成的负极集电体上而形成的。隔板是由多孔性聚烯烃等形成的,其厚度非常薄,为数微米至数百微米。在电池内正极、负极和隔板浸渍在电解液中。作为电解液,可以举出例如将 LiPF_6 、 LiBF_4 之类的锂盐溶解在碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯之类的非质子性溶剂或聚氧乙烯之类的聚合物中而得到的电解液。

[0005] 另外,锂离子二次电池目前主要是用作便携设备的充电电池(例如参见专利文献1)。但是,在锂离子二次电池中使用的是有机溶剂系的电解液,其安全性的进一步改善成为重大课题。为了提高安全性,进行了各种电池等的开发,例如,使用离子性液体(例如参照专利文献2和3)作为电解液,使用聚合物电池、凝胶电池(例如参见专利文献4、专利文献5),在电解液中添加用于提高安全性的添加剂(专利文献6),或者将氟溶剂用作电解液(例如参见非专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-087648号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2008-305574号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2007-323827号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2008-159496号公报

[0012] 专利文献5:国际公开2007/083843号公报

[0013] 专利文献6:日本特开平8-321313号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1:第 49 回電池討論会講演要旨集(第 49 次电池讨论会讲演要点集) p258 ~ p260(2008 年)

发明内容

[0016] 但是,目前的实际情况是,安全性与电池特性之间处于折中取舍的关系,难以兼具良好的安全性和电池特性(充放电特性、低温工作性、高温耐久性等)。

[0017] 因此,本发明是鉴于上述情况而提出的,其目的在于提供电解液和锂离子二次电池,其中,以充放电循环后的放电容量维持率为代表的高电池特性得以长期维持的同时,以燃烧延迟为代表的高安全性也得以实现。

[0018] 为了实现上述目的,本发明人对各种添加剂进行了研究,结果发现,若使用含有特定的含全氟基化合物和在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂的电解液,则能够形成兼具高电池特性和高安全性的电池,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明如下所述。

[0020] [1] 一种电解液,其含有非水溶剂、电解质、下述通式 (1) 和 / 或通式 (2) 所示的化合物、以及在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂;

[0021] $Rf^1-R^1-X^1-L^1-R^2$ (1)

[0022] $Rf^1-R^1-X^1-L^1-R^3-L^2-X^2-R^4-Rf^2$ (2)

[0023] (式 (1) 和式 (2) 中, Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示碳原子数为 2 ~ 20 的全氟烷基;

[0024] R^1 和 R^4 各自独立地表示单键或碳原子数为 1 ~ 6 的 2 价饱和烃基;

[0025] X^1 和 X^2 各自独立地表示选自醚基、硫醚基、亚砷基、砷基、酯基、2 价酰胺基和氨基甲酸酯基组成的组中的 2 价官能团;

[0026] L^1 和 L^2 各自独立地表示单键、带有烷基或卤原子取代或不带取代的氧亚烷基、带有烷基或卤原子取代或不带取代的氧亚环烷基、或带有烷基或卤原子取代或不带取代的 2 价的氧芳香族基;

[0027] R^2 表示带有烷基或卤原子(其中不包括氟原子)取代或不带取代的碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、带有烷基或卤原子(其中不包括氟原子)取代或不带取代的氟代烷基、芳基或者氟芳基,或者表示这些基团中的 1 种以上和与这些基团相对应的 2 价基团中的 1 种以上键合而成的 1 价基团;

[0028] R^3 表示在主链上具有或不具有 1 个以上的氧和 / 或硫原子、且带有烷基取代或不带取代的碳原子数为 1 ~ 18 的 2 价饱和烃基。)

[0029] [2] 如 [1] 所述的电解液,其中,所述 Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示碳原子数为 2 ~ 12 的全氟烷基。

[0030] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的电解液,其中,所述 L^1 和 L^2 各自独立地表示 2 价的氧芳香族基。

[0031] [4] 如 [1] ~ [3] 的任一项所述的电解液,其中,所述 X^1 和 X^2 各自独立地表示砷基或醚基。

[0032] [5] 如 [1] ~ [4] 的任一项所述的电解液,其中,所述 X^1 和 X^2 为砷基。

[0033] [6] 如 [1] ~ [5] 的任一项所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂为选自磷酸化合物、还原性磷化合物、氟取代烷基醚、含氟酰胺、氟取代烃、含

氟酯、含氟碳酸酯、含氟（亚）磷酸酯、含氟（亚）磷酸盐、含氟聚合物和膦腈化合物组成的组中的 1 种以上。

[0034] [7] 如 [1] ~ [6] 的任一项所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂具有满足下式 (18) 所示条件的量的氟原子。

[0035] $(N_F)/(N_F+N_H) \geq 0.5$ (18)

[0036] (式 (18) 中, N_F 表示所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂在每一分子所具有的氟原子数, N_H 表示所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂在每一分子中所具有的氢原子数。)

[0037] [8] 如 [1] ~ [7] 的任一项所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂为选自由还原性磷化合物、氟取代烷基醚、含氟酰胺和膦腈化合物组成的组中的 1 种以上。

[0038] [9] 如 [1] ~ [8] 的任一项所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂为还原性磷化合物。

[0039] [10] 如 [1] ~ [9] 的任一项所述的电解液,其中,所述在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂为在分子内具有氟和磷原子的化合物。

[0040] [11] 如 [1] ~ [10] 的任一项所述的电解液,其中,所述电解质为锂盐。

[0041] [12] 如 [1] ~ [11] 的任一项所述的电解液,其中,所述电解液为凝胶化电解液。

[0042] [13] 一种锂离子二次电池,其具备 [1] ~ [12] 的任一项所述的电解液、正极和负极,所述正极含有选自由能够包藏和释放锂离子的材料组成的组中的 1 种以上的材料作为正极活性物质,所述负极含有选自由能够包藏和释放锂离子的材料和金属锂组成的组中的 1 种以上的材料作为负极活性物质。

[0043] [14] 如 [13] 的锂离子二次电池,其中,所述正极含有含锂化合物作为所述正极活性物质。

[0044] [15] 如 [13] 或 [14] 的锂离子二次电池,其中,所述负极含有选自由金属锂、碳材料、含有能够与锂形成合金的元素的材料、以及含锂化合物组成的组中的 1 种以上的材料作为所述负极活性物质。

[0045] 根据本发明,能够提供电解液和锂离子二次电池,其中,以充放电循环后的放电容量维持率为代表的高电池特性得以长期维持的同时,以燃烧延迟为代表的高安全性也得以实现。

附图说明

[0046] 图 1 为示意性表示本实施方式的锂离子二次电池的一例的截面图。

具体实施方式

[0047] 下面对于实施本发明的方式(下面也仅称为“本实施方式”)进行详细说明。本实施方式的电解液含有非水溶剂、电解质、上述通式 (1) 和 / 或通式 (2) 所示的具有全氟基的化合物(下文也称为“全氟化合物”)、以及在分子内含有氟和 / 或磷原子的添加剂。另外,本实施方式的锂离子二次电池具备上述的电解液、含有选自由能够包藏和释放锂离子的材料组成的组中的 1 种以上的材料作为正极活性物质的正极、以及含有选自由能够包藏

和释放锂离子的材料和金属锂组成的组中的 1 种以上的材料作为负极活性物质的负极。上述通式 (2) 所示的化合物可以是上述通式 (1) 所示的化合物二聚化而成的结构。

[0048] < 电解液 >

[0049] 本实施方式的电解液含有 (I) 非水溶剂、(II) 电解质、(III) 全氟化合物、以及 (IV) 具有氟和 / 或磷原子的添加剂。

[0050] 作为 (I) 非水溶剂, 可以使用各种非水溶剂, 例如可以举出非质子性溶剂。在作为锂离子二次电池用和锂离子电容器用电解液使用的情况下, 优选非质子性极性溶剂。作为其具体例, 可以举出以碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸 -1,2- 丁烯酯、碳酸反式 -2,3- 丁烯酯、碳酸顺 -2,3- 丁烯酯、1,2- 戊二烯碳酸酯、反式 -2,3- 戊二烯碳酸酯、顺 -2,3- 戊二烯碳酸酯、三氟甲基碳酸亚乙酯、氟碳酸亚乙酯和 4,5- 二氟碳酸亚乙酯为代表的环状碳酸酯; 以 γ -丁内酯和 γ -戊内酯为代表的内酯; 以环丁砜为代表的环状砜; 以四氢呋喃和二氧六环为代表的环状醚; 以碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲基异丙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基丁酯、碳酸二丁酯、碳酸乙丙酯和碳酸甲基三氟乙酯为代表的链状碳酸酯; 以乙腈为代表的腈; 以二甲醚为代表的链状醚; 以丙酸甲酯为代表的链状羧酸酯; 以二甲氧基乙烷为代表的链状醚碳酸酯化合物。这些物质可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0051] 将电解液用作色素增感型太阳能电池用电解液的情况下, 作为非水溶剂, 可以举出例如醇类、醚类、酯类、碳酸酯类、内酯类、羧酸酯类、磷酸三酯类、杂环化合物类、腈类、酮类、酰胺类、硝基甲烷、卤代烃、二甲基亚砜、环丁砜、N- 甲基吡咯烷酮、1,3- 二甲基咪唑啉酮、3- 甲基噁唑烷酮和炔。这些物质可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0052] 将电解液用作双电层电容器用电解液的情况下, 作为非水溶剂, 可以举出例如含有 γ -丁内酯的有机溶剂。作为与 γ -丁内酯混合的溶剂, 可以举出例如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等碳酸酯类; 三甲氧基甲烷、1,2- 二甲氧基乙烷、二乙醚、2- 乙氧基乙烷、四氢呋喃和 2- 甲基四氢呋喃等醚类; 二甲基亚砜等亚砜类; 1,3- 二氧戊环和 4- 甲基 -1,3- 二氧戊环等四氢呋喃类; 乙腈和硝基甲烷等含氮类; 甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯等有机酸酯类; 磷酸三酯、以及碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯之类的碳酸二酯等无机酸酯类; 二甘醇二甲醚类; 三甘醇二甲醚类; 环丁砜、3- 甲基环丁砜和 2,4- 二甲基环丁砜等砜类; 3- 甲基 -2- 噁唑烷酮等噁唑烷酮类; 以及 1,3- 丙烷磺内酯、1,4- 丁烷磺内酯和萘磺内酯等磺内酯类。这些物质可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0053] 将电解液用作铝电解电容用电解液的情况下, 作为非水溶剂, 可以举出例如使用了 γ -丁内酯和乙二醇等溶剂的混合溶剂。

[0054] 特别是在将电解液用于锂离子二次电池和锂离子电容器中的情况下, 为了提高在其充放电中发挥作用的电解质、即锂盐的电离度, 优选非水溶剂含有一种以上的环状非质子性极性溶剂。出于同样的观点, 非水溶剂更优选含有一种以上的以碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯为代表的环状碳酸酯。环状化合物的介电常数高, 有助于锂盐的电离, 同时提高凝胶化性能。

[0055] 作为非水溶剂, 也可以使用离子液体。所谓离子液体是有机阳离子和阴离子组合而成的仅由离子构成的液体。

[0056] 作为有机阳离子,可以举出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、二烷基哌啶鎓离子。

[0057] 作为成为这些有机阳离子的抗衡离子的阴离子,可以使用例如 PF_6^- 阴离子、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ 阴离子、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ 阴离子、 BF_4^- 阴离子、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$ 阴离子、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 阴离子、二草酸硼酸阴离子、 Tf^- (三氟甲烷磺酰基) 阴离子、 Nf^- (九氟丁烷磺酰基) 阴离子、双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子、双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺阴离子、二氟基胺阴离子。

[0058] 离子液体特别是在锂离子二次电池、锂离子电容器和色素增感型太阳能电池等中是有用的。

[0059] 对(II)电解质没有特别限定,只要在电解液中作为通常的非水电解质使用,就可以使用任意电解质。电解液用于锂离子二次电池和锂离子电容器的情况下,作为电解质使用锂盐。作为锂盐的具体例,可以举出例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ (k 为 1 ~ 8 的整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ (k 为 1 ~ 8 的整数)、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ (n 为 1 ~ 5 的整数、 k 为 1 ~ 8 的整数)、 $\text{LiBF}_n((\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{4-n})$ (n 为 1 ~ 3 的整数、 k 为 1 ~ 8 的整数)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ 所示的二草酰硼酸锂、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ 所示的二氟草酰硼酸锂、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ 所示的三氟草酰磷酸锂。

[0060] 另外,也可以使用下述通式(3a)、(3b)或(3c)所示的锂盐作为电解质。

[0061] $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{11})(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ (3a)

[0062] $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{14})(\text{SO}_2\text{OR}^{15})$ (3b)

[0063] $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{16})(\text{SO}_2\text{OR}^{17})$ (3c)

[0064] 此处,式中的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为 1 ~ 8 的全氟烷基。

[0065] 这些电解质可以单独使用一种或组合两种以上使用。在锂离子二次电池和锂离子电容器的用途中,从除了电池特性和稳定性外还提高凝胶化性能的方面考虑,这些电解质之中,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ (k 为 1 ~ 8 的整数)。

[0066] 将电解液用于色素增感型太阳能电池的情况下,作为电解质,可以举出例如碘(I_2)与金属碘化物或者有机碘化物的组合、溴(Br_2)与金属溴化物或者有机溴化物的组合。

[0067] 将电解液用于双电层电容器的情况下,作为电解质,可以举出例如金属阳离子、季铵阳离子和碳鎓阳离子等阳离子;与选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 RfSO_3^- 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RfCO_2^- (在本段落中, Rf 表示碳原子数为 1 ~ 8 的氟代烷基)组成的组中的阴离子的盐。这些物质可以单独使用 1 种或组合 2 种以上使用。

[0068] 将电解液用于铝电解电容的情况下,作为电解质,可以举出例如羧酸铵盐、叔胺盐和季胺盐。

[0069] 电解质的浓度是任意的,没有特别限定,但电解质在电解液中优选含有 0.1 ~ 3 摩尔/升、更优选含有 0.5 ~ 2 摩尔/升。

[0070] (III) 全氟化合物为上述通式(1)和/或通式(2)所示的物质。本实施方式的电解液通过含有该全氟化合物而发挥出抑制电池劣化的效果和燃烧抑制的效果。

[0071] 上述通式(1)和通式(2)中, Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示碳原子数为 2 ~ 20 的全氟烷基。若碳原子数为 2 ~ 20,则易于获得原料且易于合成。从全氟化合物在电解液中的

混合性、电解液的电化学特性以及凝胶化性能的方面出发,该碳原子数优选为 2~12。作为全氟烷基,可以举出例如全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基、全氟叔丁基、全氟正己基、全氟正辛基、全氟正癸基和全氟正十二烷基。

[0072] 上述通式 (1) 和通式 (2) 中, R^1 和 R^4 各自独立地表示单键或碳原子数为 1~6 的 2 价饱和烃基,该碳原子数优选为 2~5。该 2 价饱和烃基的碳原子数为 3 以上的情况下可以具有支链也可以不具有支链。作为这样的 2 价饱和烃基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基和正亚丁基。

[0073] 另外, X^1 和 X^2 各自独立地表示选自醚基(-O-)、硫醚基(-S-)、亚砜基(-SO-)、砜基(-SO₂-、也可以称为磺酰基)、酯基(-CO₂-)、2 价酰胺基(-NHCO-)和氨基甲酸酯基(-NHCO₂-)组成的组中的 2 价官能团。这些基团中,从电化学的观点来看优选为选自醚基、硫醚基和砜基组成的组中的 2 价官能团,更优选为砜基或醚基,进一步优选为砜基。

[0074] L^1 和 L^2 各自独立地表示单键、可以带有烷基或卤原子取代(即也可以不带取代)的氧亚烷基、可以带有烷基或卤原子取代(即也可以不带取代)的氧亚环烷基、或可以带有烷基或卤原子取代(即也可以不带取代)的 2 价的氧芳香族基(-OAr-;Ar 表示 2 价芳香族基)。作为氧亚烷基,可以举出例如碳原子数为 2~10 的氧亚烷基、更具体地说可以举出氧亚乙基(-C₂H₄O-)和氧亚丙基(-C₃H₆O-)。作为氧亚环烷基,可以举出例如碳原子数为 5~12 的氧亚环烷基、更具体地说可以举出氧亚环戊基、氧亚环己基、氧二亚环己基。

[0075] 这些之中,从提高凝胶化性能和电解液的安全性的方面出发,优选 2 价的氧芳香族基。可以带有烷基或卤原子取代的 2 价氧芳香族基中的 2 价芳香族基是显示出所谓的“芳香性”的环式 2 价基团。该 2 价芳香族基可以为碳环式的基团也可以为杂环式的基团。对于碳环式的基团,其核原子数为 6~30,如上所述其可以带有烷基或卤原子取代,也可以不带取代。作为其具体例,可以举出例如以亚苯基、亚联苯基、三聚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚苯并菲基、亚荧蒽基为代表的有核 2 价基团。

[0076] 对于杂环式的基团,其核原子数为 5~30,可以举出例如以亚吡咯基、亚呋喃(フラニレン)基、亚苯硫基、亚三唑基、亚噁二唑(オキサジアゾーレン)基、亚吡啶基和亚嘧啶基为代表的有核 2 价基团。这些之中,作为 2 价的芳香族基,优选亚苯基、亚联苯基或亚萘基。另外,对于作为取代基的上述烷基,可以举出例如甲基和乙基,作为卤原子,可以举出例如氟原子、氯原子和溴原子。

[0077] 在氧亚环烷基和氧芳香族基中也包含将 2 个以上的环连接而成的基团,作为这样的基团,可以举出例如氧亚联苯基、氧三聚苯基、氧亚环烷基亚苯基。

[0078] 上述通式 (1) 中的 R^2 是可以带有烷基或卤原子(其中不包括氟原子)取代的碳原子数为 1~20 的烷基;可以带有烷基或卤原子(其中不包括氟原子)取代的氟代烷基、芳基或者氟芳基;或者是这些基团中的 1 种以上和与这些基团相对应的 2 价基团中的 1 种以上键合而成的 1 价基团。作为 R^2 ,更具体地说,可以举出以甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基为代表的碳原子数为 1~12 的烷基。该烷基可以进一步带有烷基或卤原子(其中不包括氟原子)取代,也可以不带取代。

[0079] 作为氟代烷基,优选碳原子数为 1~12 的氟代烷基(其中不包括全氟烷基)或者碳原子数为 1~12 的全氟烷基。作为碳原子数为 1~12 的氟代烷基(其中不包括全氟烷基)和碳原子数为 1~12 的全氟烷基,具体地说,可以举出三氟甲基、1,1,1,2,2-五氟乙

基、1,1,2,2-四氟乙基、1,1,1,2,2,3,3-七氟正丁基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟正己基和 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟正癸基。氟代烷基可以进一步带有烷基或卤原子（其中不包括氟原子）取代，也可以不带取代。

[0080] 作为芳基，可以举出例如以苯基、联苯基、萘基为代表的核原子数为 6～12 的芳基，作为氟芳基，可以举出例如以单氟苯基、二氟苯基、四氟苯基为代表的核原子数为 6～12 的氟芳基。

[0081] 另外， R^2 也可以为上述烷基、氟代烷基、芳基和氟芳基中的 1 种以上和与这些基团相对应的 2 价基团（即，亚烷基、氟代亚烷基、亚芳基和氟代亚芳基）中的 1 种以上键合而成的 1 价基团。作为这样的基团，可以举出例如亚烷基与全氟烷基键合而成的基团（该基团也为氟代烷基的 1 种）、亚烷基与芳基键合而成的基团、氟代烷基与氟代亚芳基键合而成的基团。

[0082] 从更有效且确实地发挥出本发明的效果的方面考虑， R^2 优选为烷基或氟代烷基，更优选碳原子数为 1～12 的烷基、碳原子数为 1～12 的氟代烷基（其中不包括全氟烷基）或碳原子数为 1～12 的全氟烷基，进一步优选碳原子数为 1～8 的烷基或碳原子数为 2～10 的氟代烷基（其中不包括全氟烷基）。

[0083] 全氟化合物作为胶凝剂发挥作用的情况下，也可以通过选择 R^2 的链长和种类来控制其凝胶化性能。

[0084] 上述通式 (2) 中的 R^3 表示在主链上具有或不具有 1 个以上的氧和 / 或硫原子、且带有烷基取代或不带取代的碳原子数为 1～18 的 2 价饱和烃基。其碳原子数优选为 1～16、更优选为 2～14。也可以通过 R^3 的碳原子数来控制凝胶化性能。另外，从合成和原料获得的方面出发，优选该范围的碳原子数。

[0085] 作为全氟化合物，可以举出例如以 $Rf^1-R^1-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-S-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-OCO-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-O-Ar-O-R^2$ （此处，Ar 表示 2 价的芳香族基。以下相同）、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar-O-Rf^4$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar-O-Rf^3-Rf^4$ （此处， Rf^3 表示氟代亚烷基、 Rf^4 表示氟代烷基）、 $Rf^1-R^1-SO-Ar-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-S-Ar-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-O-R^5-O-R^2$ （此处， R^5 表示亚烷基）、 $Rf^1-R^1-CONH-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar^1-O-R^3-O-Ar^2-SO_2-R^4-Rf^2$ 此处， Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示 2 价的芳香族基。以下相同）、 $Rf^1-R^1-O-Ar^1-O-R^3-O-Ar^2-O-R^4-Rf^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar^1-O-R^6-O-R^7-O-Ar^2-O-R^4-Rf^2$ （此处， R^6 和 R^7 各自独立地表示亚烷基。以下相同）的通式表示的化合物。更具体地说，可以举出： Rf^1 和 Rf^2 各自独立地是碳原子数为 2～10 的全氟烷基、 R^1 是碳原子数为 2～4 的亚烷基、Ar（或 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地）为对亚苯基或对亚联苯基、 R^2 是碳原子数为 4～8 的烷基的上述各通式所示的化合物；及其二聚物结构，例如以 $Rf^1-R^1-O-Ar-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar-O-R^2$ 、 $Rf^1-R^1-O-Ar^1-O-R^3-O-Ar^2-O-R^4-Rf^2$ 、 $Rf^1-R^1-SO_2-Ar^1-O-R^6-O-R^7-O-Ar^2-O-R^4-Rf^2$ 的通式表示的化合物。

[0086] 全氟化合物可以单独使用一种或组合两种以上使用。全氟化合物更优选为相对于电解液具有凝胶化性能的化合物。如果能利用全氟化合物对电解液进行凝胶化，则能够对电解液赋予基于非泄漏的安全性。

[0087] 本实施方式的电解液中，全氟化合物的含量是任意的，作为与非水溶剂的含量比，以质量基准计优选全氟化合物：非水溶剂为 0.1：99.9～10：90，更优选为 0.3：99.7～5：95。通过使这些成分的含量比处于该范围内，使用本实施方式的电解液的锂离子二次

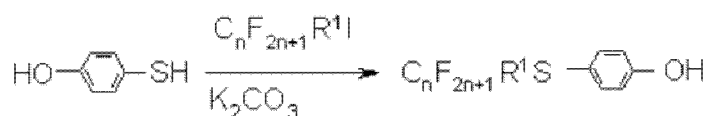
电池会表现出特别高的电池特性。另外,全氟化合物起胶凝剂的作用的情况下,通过使上述成分的含量比处于该范围内,可使凝胶化性能与处理性均呈良好。另外,作为胶凝剂的全氟化合物在电解液中的含量越多,则电解液的相转移点越高,越呈强固的凝胶状;其含量越少,则电解液的粘度越低,越易于进行处理。

[0088] 本实施方式的全氟化合物可以参照例如国际公开第 2007/083843 号、日本特开 2007-191626 号公报、日本特开 2007-191627 号公报和日本特开委 2007-191661 号公报所记载的方法进行制造。

[0089] 另外,本实施方式的全氟化合物可以基于例如下述制造路线进行合成。

[0090] 即,首先利用可购买到市售品的下式 (I) 所示的化合物,如下合成下式 (II) 所示的化合物。

[0091]

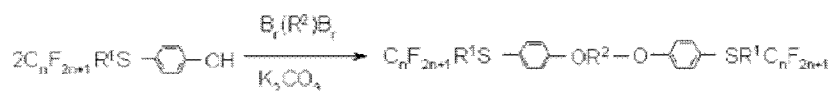


(I)

(II)

[0092] 上述式 (I) 所示的化合物 (4-羟基-4'-巯基苯) 也可以被替换为 4-羟基-4'-巯基联苯,以下的说明中将给出使用 4-羟基-4'-巯基苯的示例。接下来将上述式 (II) 所示的化合物如下进行二聚化,得到式 (III) 所示的化合物。

[0093]



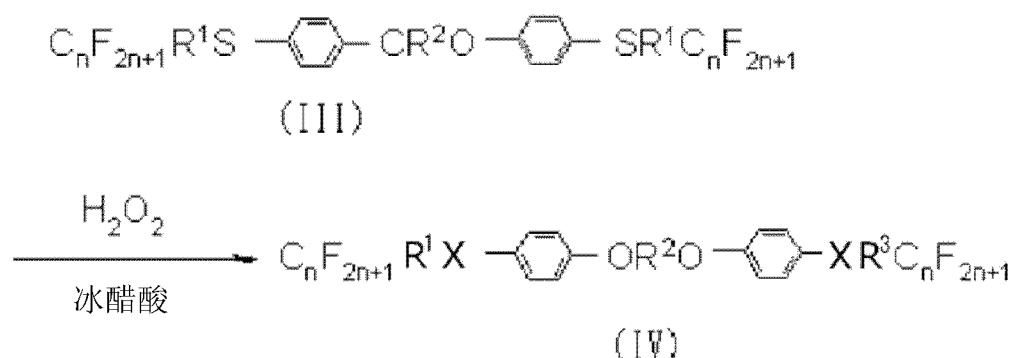
(II)

(III)

[0094] 这种情况下,对于式 (II) 所示的化合物,也可以使用全氟烷基的碳原子数相互不同的物质(例如,一个 n 被替换为不同的数值 m),并且 R^1 也可以变更为与其不同的 2 价烃基 R^3 。但是,由于两者未必确实以 1 比 1 的摩尔比进行反应,因而从稳定获得所期望的化合物的方面考虑,作为式 (II) 所示的化合物优选使用同一化合物。

[0095] 此处,式 (III) 所示的化合物具有凝胶化性能,进一步,通过如下述反应式所示那样对硫醚部分进行氧化、磺酰基化或亚砷化,得到下式 (IV) 所示的全氟化合物。

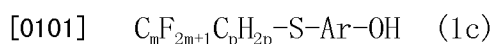
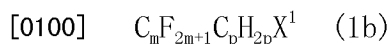
[0096]



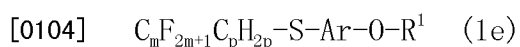
[0097] 另外,仅限于上述通式 (IV) 表示的全氟化合物的制造路线中, n 表示 2 ~ 18 的整数, R^1 和 R^3 各自独立地表示单键或主链碳原子数为 1 ~ 6 的带取代或无取代的 2 价烃基,

R^2 表示可以具有醚基或硫醚基的主链碳原子数为 3 ~ 18 的带取代或无取代的 2 价烃基, X 各自独立地表示 SO 基或 SO_2 基。

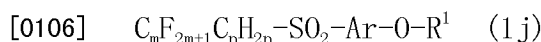
[0098] 本实施方式的全氟化合物还可以通过例如下述反应路线进行合成。首先, 在干燥 THF 等溶剂中, 将下述通式 (1a) 所示的硫醇化合物在三乙胺等碱的存在下利用下述通式 (1b) 所示的化合物进行硫化, 得到下述通式 (1c) 所示的化合物。



[0102] 接下来, 在 3-戊酮等溶剂中, 将上述通式 (1c) 所示的化合物在 K_2CO_3 等碱金属化合物的存在下利用下述通式 (1d) 所示的化合物进行醚化, 得到下述通式 (1e) 所示的化合物。



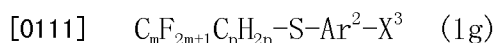
[0105] 然后, 通过将上述通式 (1e) 所示的化合物在乙酸等催化剂的存在下利用过氧化氢等氧化剂进行氧化, 得到下述通式 (1j) 所示的全氟化合物。



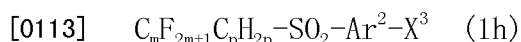
[0107] 此处, 仅限于上述通式 (1j) 所示的全氟化合物的制造路线中, Ar 表示带取代或无取代的核原子数为 8 ~ 30 的 2 价芳香族基, R^1 表示饱和或不饱和的碳原子数为 1 ~ 20 的 1 价烃基, m 表示 2 ~ 16 的自然数, p 表示 0 ~ 6 的整数。另外, X^1 表示例如碘原子等卤原子, X^2 表示例如溴原子等卤原子。

[0108] 这些合成法可以参照例如国际公开第 2009/78268 中记载的合成法。

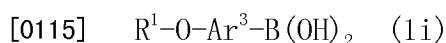
[0109] 另外, 在 Ar 为亚联苯基、三聚苯基等通过单键将 2 个以上的芳香环键合而成的基团的情况下, 可以通过例如下述合成法来得到上述通式 (1j) 所示的全氟化合物。首先, 在干燥 THF 等溶剂中, 将下述通式 (1f) 所示的硫醇化合物在三乙胺等碱的存在下利用上述通式 (1b) 所示的化合物进行硫化, 得到下述通式 (1g) 所示的化合物。此处, 式 (1f) 和 (1g) 中, m 和 p 与式 (1j) 中的含义相同, X^3 表示例如溴原子等卤原子, Ar^2 表示构成上述式 (1j) 中的 Ar 的 2 价芳香族烃基的一部分。



[0112] 接下来, 将上述通式 (1g) 所示的化合物在乙酸等催化剂的存在下利用过氧化氢等氧化剂进行氧化, 从而得到下述化合物 (1h)。此处, 式 (1h) 中, Ar^2 、 X^3 、m 和 p 与式 (1g) 中的含义相同。

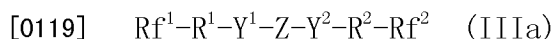
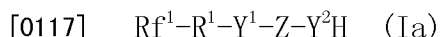


[0114] 然后, 在 K_2CO_3 等碱水溶液中, 在钯催化剂的存在下, 由上述通式 (1h) 所示的化合物和下述通式 (1i) 所示的化合物通过铃木-宫浦偶联得到上述通式 (1j) 所示的全氟化合物。此处, 式 (1i) 中, R^1 与上述式 (1j) 中的含义相同, Ar^3 表构成上述式 (1j) 中的 Ar 的 2 价芳香族烃基的 Ar^2 以外的部分, Ar^2 与 Ar^3 通过单键键合形成的产物为 Ar。

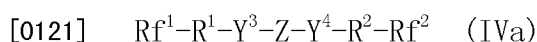


[0116] 另外, 本实施方式的全氟化合物可以通过例如下述制造路线合成。即, 可以通过光

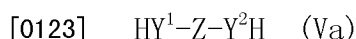
延反应等脱水缩合由下述通式 (Ia) 所示的化合物和下述通式 (IIa) 所示的化合物来合成下述通式 (IIIa) 所示的化合物 (该化合物是一种全氟化合物)。此处, 式中的 Y^1 和 Y^2 各自独立地为 S 原子或 O 原子。



[0120] 另外, 上述通式 (IIIa) 所示的化合物中, 在 Y^1 和 / 或 Y^2 为 S 原子的情况下, 可以通过对该 S 原子进一步进行磺酰基化或亚砷化来合成下述通式 (IVa) 所示的化合物 (该化合物是另一种全氟化合物)。此处, Y^3 和 Y^4 的至少一方为 SO 基或 SO_2 基, Y^3 和 Y^4 的一方为 SO 基或 SO_2 基的情况下, 另一方为 S 原子或 O 原子。



[0122] 上述通式 (Ia) 所示的化合物可以通过例如将下式 (Va) 所示的化合物的活性氢 (硫羟基或羟基的氢原子) 在碱性条件下利用全氟链烷烃卤化物 (例如碘化物) 的全氟烷基进行取代来合成。



[0124] 另外, 上述式 (IIa) 所示的化合物可以通过对烷醇的卤化物 (其通过全氟链烷烃卤化物 (例如碘化物) 加成至烯醇的加成反应而得到) 进一步进行还原来合成。

[0125] 此处, 仅限于在上述通式 (IIIa) 或 (IVa) 所示的全氟化合物的制造路线中, Rf^1 和 Rf^2 各自独立地表示主链碳原子数为 2 ~ 18 的带取代或无取代的全氟烷基, R^1 和 R^2 各自独立地表示单键或主链碳原子数为 1 ~ 8 的带取代或无取代的 2 价的烃基, Z 表示带取代或无取代的核原子数为 5 ~ 30 的 2 价芳香族烃基或脂环式烃基。

[0126] 但是, 本实施方式的全氟化合物的合成方法并不限于上述方法。

[0127] 对于 (IV) 在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂 (下面也称为“特定的添加剂”), 只要是在分子内具有 1 个以上的氟原子和 / 或磷原子的化合物, 就可以是任意添加剂。

[0128] 作为在分子内具有氟原子的添加剂, 可以举出例如氟取代烃、氟取代烷基醚、含氟酯、含氟酰胺 (氟化酰胺)、含氟碳酸酯、含氟 (亚) 磷酸酯、含氟 (亚) 磷酸盐和含氟聚合物。另外, 在本说明书中, 所谓“氟取代”意味着氢原子的一部分或全部被氟原子所取代, 所谓“(亚) 磷酸”意味着磷酸和与其相对应的亚磷酸。

[0129] 这些之中, 作为氟取代烷基醚, 可以使用例如在日本特开平 8-37024 号公报、日本特开平 9-97627 号公报、日本特开平 11-26015 号公报、日本特开 2000-294281 号公报、日本特开 2001-52737 号公报中举出的化合物。

[0130] 其中, 从与电解液的相容性的方面考虑, 优选具有通式 Rf^a-O-Rf^b 所示结构的氟取代烷基醚。此处, Rf^a 和 Rf^b 各自独立地表示具有 1 个以上氟原子的氟代烷基。作为这样的氟取代烷基醚, 可以举出例如 2,2,2-三氟乙基二氟甲醚、2,2,3,3,3-五氟丙基二氟甲醚、2,2,3,3,3-五氟丙基-1,1,2,2-四氟乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚、1,1,3,3-五氟-2-三氟甲基丙基甲醚、2,2,3,4,4,4-六氟丁基二氟甲醚。

[0131] 另外, 作为含氟酰胺, 可以举出例如三氟乙酰胺、N-甲基双氟乙酰胺、N-甲基三氟

甲烷磺酰基三氟乙酰胺、三氟甲基-2-吡啶酮、四氟异邻苯二甲酰胺、二氟乙酰苯胺和二氟苯并酰胺。

[0132] 作为氟取代烃,可以举出例如单氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、六氟苯、三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯和全氟己基乙烯。

[0133] 作为含氟酯,可以举出例如具有通式 $Rf^e-COO-Rf^d$ 所示结构的化合物。此处, Rf^e 和 Rf^d 各自独立地表示具有 1 个以上氟原子的氟代烷基。进一步地,作为含氟酯,也可以举出环状酯化合物和含氟内酯类。

[0134] 作为含氟碳酸酯,可以举出例如具有通式 $Rf^e-OCOO-Rf^f$ 所示结构的物质。此处, Rf^e 和 Rf^f 各自独立地表示具有 1 个以上氟原子的氟代烷基。进一步地,作为含氟碳酸酯,也可以举出以单氟碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯和三氟碳酸亚丙酯为代表的含氟环状碳酸酯类。

[0135] 作为含氟聚合物,可以举出例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶、氟(甲基)丙烯酸烷基酯的均聚物、氟代烯烃的均聚物及上述单体的共聚物;以及上述单体与其他单体共聚而成的共聚物。

[0136] 特定的添加剂优选具有满足下式 (18) 所示条件的量的氟原子。

[0137] $(N_F)/(N_F+N_H) \geq 0.5$ (18)

[0138] 此处,式 (18) 中, N_F 表示特定的添加剂在每一分子中所具有的氟原子数, N_H 表示特定的添加剂在每一分子中所具有的氢原子数。若特定的添加剂满足该条件,则抑制燃烧和热失控等改善安全性效果会进一步得以提高,从这方面考虑是优选的。

[0139] 作为分子内具有磷原子的添加剂,可以举出例如以磷酸类、磷酸金属盐类和磷酸酯为代表的磷酸化合物;以亚磷酸类、次磷酸类、亚磷酸金属盐类、次磷酸金属盐类以及亚磷酸酯化合物等亚磷酸化合物和次磷酸化合物为代表的还原性磷化合物;以及膦腈化合物。

[0140] 作为磷酸类、亚磷酸类和次磷酸类,可以举出例如磷酸、亚磷酸、次磷酸、焦亚磷酸和二亚磷酸。作为磷酸金属盐、亚磷酸金属盐类和次磷酸金属盐类,可以举出例如上述磷酸类、亚磷酸类或次磷酸类与选自元素周期表第 1 族或第 2 族元素、锰、锌、铝、氨、烷基胺、环烷基胺、以及二胺组成的组中的化学物种形成的盐。

[0141] 作为磷酸酯和亚磷酸酯化合物,可以举出下述通式 (4) 所示的物质。

[0142] $(OR)_nP(OH)_{3-n}$ (4)

[0143] 此处,式 (4) 中的 n 表示 1、2 或 3, R 表示烷基或苯基、或者表示这些基团的一部分带有 1 价烃基、卤原子取代的取代烷基或取代苯基。 n 为 2 以上的情况下,通式 (4) 内的 2 个以上的 OR 基相互可以相同,也可以不同。作为 R ,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正己基、环己基、正辛基、壬基、癸基、硬脂基、油烯基等 1 价脂肪族烃基。另外, R 可以为苯基、联苯基等 1 价芳香族烃基。或者, R 可以为上述 1 价脂肪族烃基或芳香族烃基的一部分氢原子被以羟基、甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基为代表的取代基所取代的基团,进一步地可以被以氟原子、氯原子、溴原子为代表的卤原子所取代。

[0144] 另外,膦腈化合物可以为环状膦腈也可以为链状膦腈,可以举出例如苯氧基膦腈类和聚膦腈类。

[0145] 作为分子内具有磷原子的添加剂,优选(亚)磷酸酯化合物和膦腈化合物,更优选

上述通式 (4) 中 n 为 3 的亚磷酸酯化合物。

[0146] 这些特定的添加剂可以单独使用 1 种或组合 2 种以上使用。

[0147] 从电池特性的方面出发,作为特定的添加剂,优选还原性磷化合物、含氟酰胺、氟取代烷基醚和膦腈化合物,更优选还原性磷化合物、含氟酰胺和氟取代烷基醚,进一步优选还原性磷化合物。另外,特别是作为还原性磷化合物,优选上述通式 (4) 中 n 为 3 的亚磷酸酯化合物,此外更优选 R 为具有氟原子的 1 价基团的亚磷酸酯化合物。作为这样的亚磷酸酯化合物,可以举出例如双 (2,2,2-三氟乙基) 磷酸酯、三 (2,2,2-三氟乙基) 磷酸酯、三 (2,2,2-三氟甲基) 磷酸酯、三 (2-氯乙基) 磷酸酯、三 (三甲基甲硅烷基) 磷酸酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯。

[0148] 特定的添加剂优选为分子内具有氟和磷原子的化合物。分子内同时具有氟和磷原子时,能够兼具基于两原子的电池安全性和电池特性,能够更有效地发挥出效果。从该方面考虑,特别优选上述通式 (4) 中 n 为 3、且 R 为具有氟原子的 1 价基团的亚磷酸酯化合物。

[0149] 在本实施方式的电解液中,在分子内具有氟和 / 或磷原子的添加剂的含量是任意的,特定添加剂的含量相对于非水溶剂和电解质的总量 (添加剂 / (非水溶剂和电解质)) 以质量基准计优选为 1/99 ~ 50/50、更优选为 5/95 ~ 40/60。若其含量处于该数值范围内,则使用该电解液的电池能够以更高水平兼具电池特性和安全性。

[0150] 非水溶剂、锂盐、全氟化合物以及特定添加剂的混合比可以根据目的进行选择,优选电解质的浓度、全氟化合物的含量以及特定添加剂的含量全部处于上述的优选范围,进一步优选处于更优选的范围。通过以这样的组成来制作电解液,能够进一步使电池特性、处理性和安全性全部更为良好。

[0151] 对本实施方式的电解液的制备方法没有特别限定,只要是将上述各成分进行混合的方法即可,不限定电解质、非水溶剂、全氟化合物以及特定添加剂的混合顺序。例如,可以在将特定量的电解质与非水溶剂混合制备预备电解液后,向该预备电解液中混合全氟化合物和特定添加剂,然后得到本实施方式的电解液。或者也可以将全部成分以特定量同时进行混合来得到本实施方式的电解液。另外,在全氟化合物还起胶凝剂作用的情况下,优选将含有全氟化合物的混合物加热一下,在混合物中的各成分呈均匀状态下冷却至室温。

[0152] 另外,本实施方式的电解液在满足锂离子二次电池所要求的安全性和电池特性方面特别优异,适于使用在锂离子二次电池中。

[0153] < 正极 >

[0154] 对正极没有特别限定,只要作为锂离子二次电池的正极发挥作用即可,可以使用公知的物质。正极优选含有选自能够包藏和释放锂离子的材料组成的组中的 1 种以上的材料作为正极活性物质。作为这样的材料,可以举出例如下述通式 (6a) 和 (6b) 所示的复合氧化物、孔道结构和层状结构的金属硫族化物和金属氧化物、橄榄石型磷酸化合物。

[0155] Li_xMO_2 (6a)

[0156] $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (6b)

[0157] 此处,式中, M 表示选自过渡金属中的 1 种以上的金属, x 表示 0 ~ 1 的数、 y 表示 0 ~ 2 的数。

[0158] 更具体地说,可以举出例如以 LiCoO_2 为代表的锂钴氧化物;以 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为代表的锂锰氧化物;以 LiNiO_2 为代表的锂镍氧化物;以 Li_zMO_2 (M 表示选自 Ni 、

Mn、Co、Al 和 Mg 组成的组中的 2 种以上的元素, z 表示大于 0.9 小于 1.2 的数) 表示的含锂复合金属氧化物; 以 LiFePO_4 表示的橄榄石型磷酸铁。另外, 作为正极活性物质, 还可以举出例如 S; 以 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 和 NbSe_2 为代表的锂以外的金属的氧化物。进一步地, 还可以举出以聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔和聚吡咯为代表的导电性高分子作为正极活性物质。

[0159] 另外, 若使用含锂化合物作为正极活性物质, 则倾向于能够得到高电压和高能量密度, 因而优选。作为这样的含锂化合物, 只要为含有锂的化合物即可, 可以举出例如含有锂与过渡金属元素的复合氧化物、含有锂和过渡金属元素的磷酸化合物以及含有锂和过渡金属元素的硅酸金属化合物 (例如 $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$, M 与上述式 (6a) 含义相同, t 表示 0 ~ 1 的数、 u 表示 0 ~ 2 的数)。从得到更高电压的方面考虑, 特别优选含有锂以及选自自由钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、铬 (Cr)、钒 (V) 和钛 (Ti) 组成的组中的 1 种以上的过渡金属元素的复合氧化物以及磷酸化合物。

[0160] 更具体地说, 作为该含锂化合物优选具有锂的金属氧化物、具有锂的金属硫化物和具有锂的磷酸金属化合物, 可以分别举出例如下述通式 (7a)、(7b) 所示的化合物。



[0163] 此处, 式中的 M^{I} 和 M^{II} 分别表示 1 种以上的过渡金属元素, v 和 w 的值根据电池充放电状态的不同而不同, 但通常 v 表示 0.05 ~ 110、 w 表示 0.05 ~ 110 的数。

[0164] 上述通式 (7a) 所示的化合物通常具有层状结构, 上述通式 (7b) 所示的化合物通常具有橄榄石结构。这些化合物中, 出于使结构稳定化等目的, 可以举出过渡金属元素的一部分被 Al、Mg、其他过渡金属元素所取代或包含在晶界中的结构, 还可以举出氧原子的一部分被氟原子等取代的结构。进一步地还可以举出在正极活性物质表面的至少一部分被覆有其他正极活性物质的结构。

[0165] 正极活性物质可以单独使用 1 种或组合 2 种以上使用。

[0166] 正极活性物质的数均粒径 (一次粒径) 优选为 $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 、更优选为 $1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 。正极活性物质的数均粒径可以利用湿式粒径测定装置 (例如激光衍射 / 散射式粒度分布计、动态光散射式粒度分布计) 进行测定。或者也可以随机取出 100 个经透过型电子显微镜进行观察的颗粒, 利用图像解析软件 (例如 Asahi Kasei Engineering Co., Ltd. 制造的图像解析软件, 商品名为 “A 像く”) 进行解析, 计算出其算术平均值, 从而得到数均粒径。这种情况下, 对于同样的试样在测定方法间数均粒径有差异的情况下, 可以使用以标准试样为对象而制作的校正曲线。

[0167] 正极例如可如下获得。即, 首先, 向上述正极活性物质中根据需要加入导电助剂、粘结剂等并进行混合, 得到正极合剂, 将正极合剂分散在溶剂中, 制备出含正极合剂的糊料。接下来, 将该含正极合剂的糊料涂布至正极集电体, 干燥形成正极合剂层, 根据需要对其进行加压来调整厚度, 由此来制作正极。

[0168] 此处, 含正极合剂的糊料中的固体成分浓度优选为 30 ~ 80 质量%、更优选为 40 ~ 70 质量%。

[0169] 正极集电体由例如铝箔或不锈钢箔等金属箔构成。

[0170] < 负极 >

[0171] 对负极没有特别限定,只要作为锂离子二次电池的负极发挥作用即可,可以使用公知的物质。负极优选含有选自能够包藏和释放锂离子的材料和金属锂组成的组中的 1 种以上的材料作为负极活性物质。即,负极中,作为负极活性物质,优选含有选自金属锂、碳材料、含有能够与锂形成合金的元素的元素的材料、以及含锂化合物组成的组中的 1 种以上的材料。作为这样的材料,除金属锂外,还可以举出例如以硬碳、软碳、人造石墨、天然石墨、石墨、热解碳、焦炭、玻璃碳、有机高分子化合物的烧制体、中间相碳微珠、碳纤维、活性炭、石墨、碳胶体、炭黑为代表的碳材料。这些之中,作为焦炭,可以举出例如沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。另外,有机高分子化合物的烧制体是在适当温度下对酚树脂、呋喃树脂等高分子材料进行烧制而碳化成的物质。另外,在本发明中,在负极活性物质中采用金属锂的电池也包含在锂离子二次电池中。

[0172] 进一步地,作为能够包藏和释放锂离子的材料,还可以举出含有能够与锂形成合金的元素的元素的材料。该材料可以为金属或半金属的单质、可以为合金、也可以为化合物,并且也可以为至少在一部分具有这些的 1 种或 2 种以上的相的材料。

[0173] 另外,本说明书中,“合金”中除了由 2 种以上的金属元素构成的合金外,还包括具有 1 种以上金属元素和 1 种以上半金属元素的合金。另外,对于合金,只要其整体具有金属的性质,也可以具有非金属元素。该合金的组织中共存有固溶体、共晶(共融混合物)、金属间化合物或它们之中的 2 种以上。

[0174] 作为这样的金属元素和半金属元素,可以举出例如钛(Ti)、锡(Sn)、铅(Pb)、铝、铟(In)、硅(Si)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、铪(Hf)、锆(Zr)和钇(Y)。

[0175] 这些之中,优选长周期型周期表中的 4 族或 14 族的金属元素和半金属元素,特别优选钛、硅和锡。

[0176] 作为锡合金,可以举出例如具有选自硅、镁(Mg)、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛(Ti)、锗、铋、锑和铬(Cr)组成的组中的 1 种以上的元素作为锡以外的第 2 构成元素的锡合金。

[0177] 作为硅合金,可以举出例如具有选自锡、镁、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑和铬组成的组中的 1 种以上的元素作为硅以外的第 2 构成元素的硅合金。

[0178] 作为钛化合物、锡化合物和硅化合物,可以举出例如具有氧(O)或碳(C)的物质,除了钛、锡或硅以外,可以具有上述的第 2 构成元素。

[0179] 另外,作为能够包藏和释放锂离子的材料,还可以举出含锂化合物。作为含锂化合物,可以使用与作为正极材料示例出的含锂化合物相同的物质。

[0180] 负极活性物质可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0181] 负极活性物质的数均粒径(一次粒径)优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。负极活性物质的数均粒径与正极活性物质的数均粒径同样地测定。

[0182] 负极例如可如下获得。即,首先,向上述负极活性物质中根据需要加入导电助剂、粘结剂等并进行混合,得到负极合剂,将负极合剂分散在溶剂中,制备出含负极合剂的糊料。接下来,将该含负极合剂的糊料涂布至负极集电体,干燥形成负极合剂层,根据需要对其进行加压来调整厚度,由此来制作负极。

[0183] 此处,含负极合剂的糊料中的固体成分浓度优选为 30 ~ 80 质量%、更优选为

40 ~ 70 质量%。

[0184] 负极集电体由例如铜箔、镍箔或不锈钢箔等金属箔构成。

[0185] 在正极和负极的制作中,作为根据需要使用的导电助剂,可以举出例如以石墨、乙炔黑和科琴黑为代表的炭黑、以及碳纤维。导电助剂的数均粒径(一次粒径)优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,其与正极活性物质的数均粒径同样地测定。另外,作为粘结剂,可以举出例如 PVDF、PTFE、聚丙烯酸、丁苯橡胶和氟橡胶。

[0186] < 隔板 >

[0187] 本实施方式的锂离子二次电池中,从防止正负极的短路、赋予断流特性(shutdown)等安全性的方面出发,优选在正极与负极之间具备隔板。隔板可以与公知的锂离子二次电池中所具备的隔板相同,优选为离子透过性大、机械强度优异的绝缘性薄膜。作为隔板,可以举出例如机织物、无纺布、合成树脂制微多孔膜,这些之中,优选合成树脂制微多孔膜。作为合成树脂制微多孔膜,适于使用例如含有聚乙烯或聚丙烯作为主成分的微多孔膜;或者同时含有这些聚烯烃的微多孔膜等聚烯烃系微多孔膜。作为无纺布,使用陶瓷制、聚烯烃制、聚酯制、聚酰胺制、液晶聚酯制、芳酰胺制等耐热树脂制多孔膜。

[0188] 隔板既可以是 1 种微多孔膜单层或将其层积两层以上而形成的隔板,也可以是 2 种以上的微多孔膜层积而成的隔板。

[0189] 本实施方式的锂离子二次电池为例如在图 1 中示意性示出截面图的锂离子二次电池。图 1 所示的锂离子二次电池 100 具备隔板 110 以及由两侧夹着该隔板 110 的正极 120 和负极 130,进一步具备夹着这些的层积体的正极集电体 140(配设于正极的外侧)和负极集电体 150(配设于负极的外侧)、以及容纳这些的电池外壳 160。正极 120、隔板 110 以及负极 130 层积而成的层积体浸渍于本实施方式的电解液中。这些各部件除电解液外均可使用现有的锂离子二次电池中所具备的部件,例如可以为上述部件。

[0190] < 电池的制作方法 >

[0191] 本实施方式的锂离子二次电池可以使用上述的电解液、正极、负极以及根据需要使用的隔板通过公知方法进行制作。例如,将正极和负极在以介于其间存在有隔板的层积状态下进行卷绕,成型为卷绕结构的层积体;或者对它们进行弯折或多层层积等,从而成型为在交互层积的多个正极和负极之间存在有隔板的层积体。接下来将该层积体容纳在电池壳(外壳)内,将本实施方式的电解液注入到壳体内部,将上述层积体浸渍在电解液中进行封口,从而可以制作出本实施方式的锂离子二次电池。或者也可以预先制作含有凝胶化的电解液的电解质膜,将正极、负极、电解质膜和根据需要使用的隔板如上述那样进行弯折或层积,形成层积体后容纳在电池壳内,由此制作锂离子二次电池。对本实施方式的锂离子二次电池的形状没有特别限定,可以适当地采用例如圆筒型、椭圆型、方筒型、纽扣型、硬币型、扁平型和层积型等。

[0192] 本实施方式的电解液实现了高传导度和高安全性(例如阻燃性、保液性),锂离子二次电池具有高电池特性(例如充放电特性、低温工作性、高温耐久性等)的同时也实现了高安全性。具体地说,由于电解液含有对其性质影响小的胶凝剂,因而本实施方式的电解液和锂离子二次电池特别能够抑制现有聚合物电池中所见那样的传导性及电池特性的大幅降低。另外,电解液通过含有作为胶凝剂发挥作用的同时具有燃烧抑制作用的添加剂,其能够防止电解液泄漏到电池外部这一点自不用说,本实施方式的锂离子二次电池还能够进一

步降低锂枝晶所致的危险性及燃烧的危险性。通过合用这两种添加剂能够抑制添加剂所致的充放电循环特性的降低、同时能够实现单独采用添加剂时所不能实现的高安全性。

[0193] 上面对具体实施方式进行了说明,但本发明并不限于上述实施方式。本发明可以在不脱离其要点的范围内进行各种变形。

[0194] 实施例

[0195] 下面通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,电解液和锂离子二次电池的各种特性和安全性是如下进行测定、评价的。

[0196] (i) 电解液的凝胶化性能的评价

[0197] 在玻璃样品瓶内将各成分混合制备电解液,在 25℃放置 2 小时后,将样品瓶上下翻转,确认此时的流动性,由此对凝胶化性能进行评价。将不流动的情况评价为“凝胶”,按下述基准进行判定。

[0198] A:充分凝胶化,3 天后还保持为凝胶状。

[0199] B:呈凝胶化,但若放置 3 天则不能保持为凝胶状体。

[0200] C:未凝胶化。

[0201] (ii) 电解液的电导率测定

[0202] 在样品瓶内将各成分混合制备电解液。将与东亚 DKK 株式会社制造的电导率计“CM-30R”(商品名)相连的东亚 DKK 株式会社制造的电导率测定用元件“CT-57101B”(商品名)插入到装有电解液的样品瓶中,对体系进行升温直至呈均匀状态。其后在插入电导率测定用元件的状态下将样品瓶降温到 30℃,测定 30℃的温度下电解液的电导率。

[0203] (iii) 电解液成分的扩散系数测定

[0204] 将所制备的电解液导入至 Shigemi 社制造的对称型试样管(5mmΦ、DMSO 用)中,评价 30℃的温度下锂离子和抗衡阴离子的扩散系数。扩散系数的评价中,使用日本电子社制造的作为 PFG-NMR 的 ECA400(商品名,频率 400MHz),安装能够施加直至 13T/m 的磁场梯度脉冲的 GR 探针。在磁场梯度 NMR 测定法中,在所观测的峰值高度为 E、不提供磁场梯度脉冲的情况下的峰值高度为 E_0 、核磁旋转比为 γ ($T^{-1} \cdot s^{-1}$)、磁场梯度强度为 g ($T \cdot m^{-1}$)、磁场梯度脉冲施加时间为 δ (s)、扩散等待时间为 Δ (s)、自扩散系数为 D ($m^2 \cdot s^{-1}$) 的情况下,下式 (17) 成立。

[0205] $\ln(E/E_0) = -D \times \gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$ (17)

[0206] 作为 NMR 序列使用 bpp-led-DOSY 法。将 Δ 和 δ 固定,使 g 在 0 到 $\ln(E/E_0) \leq -3$ 的范围进行 15 点以上的变化,将 $\ln(E/E_0)$ 作为 Y 轴、 $\gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$ 作为 X 轴进行作图,由直线的斜率得到 D 。在测定核中使用 ^7Li (锂离子)、 ^{19}F (抗衡阴离子)进行测定。可以判断出扩散系数越大则扩散速度越大。

[0207] 另外由锂离子和抗衡阴离子的扩散系数比计算出锂离子迁移率。

[0208] (iv) 电解液的安全性试验(燃烧试验)

[0209] 进行电解液成分的燃烧试验,对电池的安全性进行评价。首先,将升温至 70℃的电解液用 13mm×125mm×2mm 的玻璃滤纸吸液 1mL 后,将该玻璃滤纸降温至 25℃,由此来制备样品。将样品安放在东洋精机株式会社制造的多模块量热仪(Multi Calorimeter,“mcm-2”(商品名))中,进行 UL94HB 的水平燃烧试验。点火后,测定火焰传播到滤纸端部所需要的时间(经过时间)以及火焰传播到滤纸端部后直至火灭的时间(燃烧时间)。经

过时间越长说明越有延迟燃烧的效果,燃烧时间越短说明越有灭火能力高的效果,可以说安全性高。

[0210] (v) 电解液的保液性试验

[0211] 使电解液充分浸渗至 $5\text{cm}^2 \times 0.012\text{cm}$ 的聚丙烯制无纺布(空隙率 73%)中。其后利用 2 片玻璃板夹住该无纺布来制备样品。将该样品载置于样品台,利用油压机由单面(上面)对样品加压,测定开始漏液时的压力。另外,将上述无纺布和浸渗在无纺布中的样品加压至 4kgf/cm^2 (约 0.39MPa),求出加压前后无纺布的空隙率变化和样品的质量变化。由该值求出基于加压的保液率。

[0212] (vi) 锂离子二次电池的放电容量测定

[0213] 在特定的放电电流下测定放电容量,评价锂离子二次电池的放电特性。作为测定用的锂离子二次电池,制作 $1\text{C} = 6\text{mA}$ 的小型电池来使用。测定使用 ASKA 电子株式会社制造的充放电装置 ACD-01(商品名)和二叶科学社制造的恒温槽 PLM-63S(商品名)来进行。在 6mA 的恒定电流进行充电,到达 4.2V 后,在 4.2V 的恒定电压下进行合计 3 小时的充电。其后测定在恒定电流下放电至 3.0V 时的放电容量。需要说明的是,设放电电流为 6mA 和 18mA ,测定放电容量。此时的电池周围温度设为 25°C 。

[0214] (vii) 层积型锂离子二次电池的放电容量测定

[0215] 与“(v) 锂离子二次电池的放电容量测定”同样地测定放电容量,对锂离子二次电池的放电特性进行评价。作为测定用的锂离子二次电池,制作 $1\text{C} = 45.0\text{mA}$ 的单层层积型电池来使用。测定使用 ASKA 电子株式会社制造的充放电装置 ACD-01(商品名)和二叶科学社制造的恒温槽 PLM-63S(商品名)来进行。在 9.0mA 的恒定电流下进行充电,到达 4.2V 后,在 4.2V 的恒定电压下进行合计 8 小时的充电。其后测定在恒定电流下放电至 2.75V 时的放电容量。需要说明的是,设放电电流为 45.0mA ,测定放电容量。此时的电池周围温度设为 25°C 。

[0216] (viii) 锂离子二次电池的容量维持率测定(循环试验)

[0217] 容量维持率的测定使用 ASKA 电子株式会社制造的充放电装置 ACD-01(商品名)和二叶科学社制造的恒温槽 PLM-63S(商品名)来进行。作为测定用的锂离子二次电池,使用与“(v) 锂离子二次电池的放电容量测定”同样制作的电池。在充放电循环试验中,首先在 6mA 的恒定电流下进行充电,到达 4.2V 后,在 4.2V 的恒定电压下进行合计 3 小时的充电。其后重复进行在 6mA 的恒定电流下放电、达到 3.0V 的时刻再次进行充电的操作。将充电和放电各进行 1 次作为 1 次循环,进行 100 次循环的充放电。将在设第 2 次循环的放电容量为 100%时第 100 次循环的放电容量作为容量维持率。电池周围温度设为 25°C 。

[0218] (ix) 锂离子二次电池的锂析出试验

[0219] 锂析出试验使用与“(vi) 层积型锂离子二次电池的放电容量测定”同样制作的单层层积型电池来进行。将在 9.0mA 的恒定电流下充电至 4.2V 的电池在 9.0mA 放电至 3.0V ,进一步在 45mA 的恒定电流下进行 1.5 小时的充电。在露点为 -60°C 以下、水分浓度为 10ppm 以下的气氛下将该充电电池拆开。利用倍数 2000 倍的光学显微镜对拆开的电池的负极表面进行观察,以下述基准对锂析出行为进行评价。

[0220] A:未确认到锂的析出。

[0221] B:确认到锂的析出,但析出物的表面平滑。

[0222] C:确认到锂的析出,在析出物的表面确认到尖锐的树状突起(枝晶)。

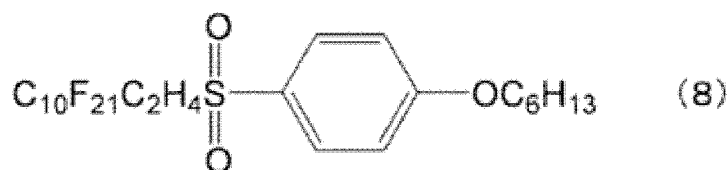
[0223] 需要说明的是,枝晶的析出是电池短路的主要原因,是电池安全性降低的原因。

[0224] (实施例 1)

[0225] (1) 电解液的制备

[0226] 将碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙酯按照 1 : 2 的质量比进行混合,将 LiPF_6 按照 1 摩尔 / 升添加至该混合液中,制备未凝胶化的电解液 (X) (下面将添加胶凝剂前的电解液称为“母电解液”)。在该母电解液 (X) 中添加作为全氟化合物的下式 (8) 所示的化合物和作为特定添加剂的 (A) 磷酸三 (2,2,2- 三氟乙基) 酯,在 70°C 加热进行均匀混合。其后,将混合液降温至 25°C 得到电解液 (a),进行上述“(i) 电解液的凝胶化性能的评价”中记载的评价。结果示于表 1 (表 1-1) 中。

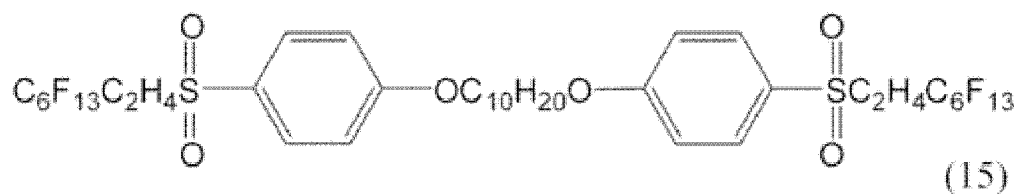
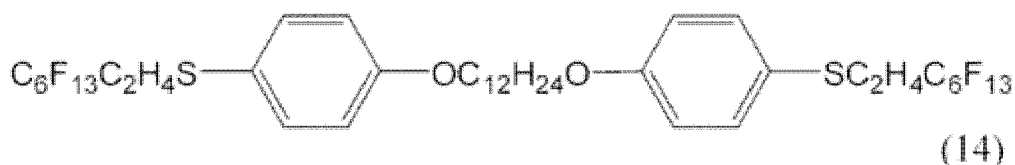
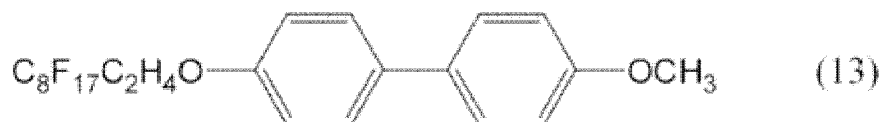
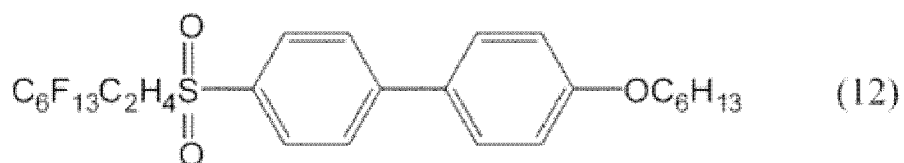
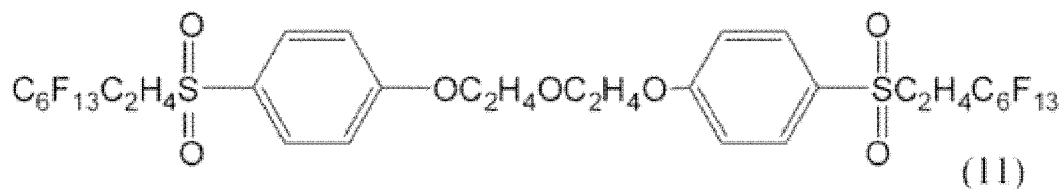
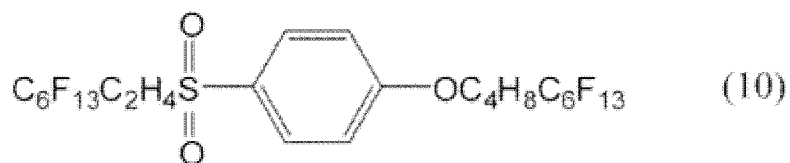
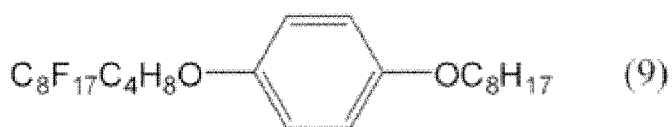
[0227]



[0228] (实施例 2 ~ 18)

[0229] 作为全氟化合物使用上述式 (8)、下述式 (9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15) 和 (16) 所示的化合物的任意一种,作为特定添加剂使用 (A) 磷酸三 (2,2,2- 三氟乙基) 酯、(B) 磷酸三甲酯、(C) 2,2,3,3,3- 五氟丙基 -1,1,2,2- 四氟乙醚、(D) 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙醚和 (E) N- 甲基双氟乙酰胺的任意一种,对加热温度进行变更,除此以外,与实施例 1 同样地得到电解液 (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)、(j)、(k)、(l)、(m)、(n)、(ad)、(ae)、(af) 和 (aj)。对这些电解液进行上述“(i) 电解液的凝胶化性能的评价”中记载的评价。结果示于表 1 (表 1-1 ~ 表 1-2) 中。另外,在表 1 中,加热温度为“-”的情况意味着未进行加热 (以下相同)。

[0230]



[0231] (比较例 1 ~ 19)

[0232] 除了不导入全氟化合物和 / 或特定添加剂以外, 与实施例 1 同样地实施, 得到电解液 (o)、(p)、(q)、(r)、(s)、(t)、(u)、(v)、(w)、(x)、(y)、(z)、(aa)、(ab)、(ac)、(ag)、(ah)、(ai) 和 (ak)。对这些电解液进行“(i) 电解液的凝胶化性能的评价”中记载的评价。结果示于表 1(表 1-2 ~ 表 1-4) 中。

[0233] [表 1]

[0234] [表 1-1]

[0235]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
	电解液	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
全氟化合物	种类	(8)	(8)	(8)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(12)	(12)
	量 (wt%)	1	1	3	1	2	5	3	1	3	1
添加剂	种类	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)
	量 (wt%)	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10
	加热温度(°C)	70	70	75	70	70	90	75	80	85	80
	凝胶化性能	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0236] [表 1-2]

[0237]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 1	比较例 2
	电解液	(k)	(l)	(m)	(n)	(ad)	(ae)	(af)	(aj)	(o)	(p)
全氟化合物	种类	(12)	(12)	(12)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(8)	(8)
	量 (wt%)	3	3	3	3	1	1	5	1	1	3
添加剂	种类	(C)	(D)	(D)	(E)	(A)	(A)	(A)	(A)	-	-
	量 (wt%)	40	40	60	40	10	10	10	10	-	-
	加热温度(°C)	75	75	80	75	65	70	110	30	70	75
	凝胶化性能	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A

[0238] [表 1-3]

[0239]

		比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
	电解液	(q)	(r)	(s)	(t)	(u)	(v)	(w)	(x)	(y)	(z)
全氟化合物	种类	(9)	(10)	(11)	(12)	(12)	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	2	5	2	1	3	-	-	-	-	-
添加剂	种类	-	-	-	-	-	(A)	(A)	(B)	(C)	(D)
	量 (wt%)	-	-	-	-	-	10	20	10	40	40
	加热温度(°C)	70	90	75	80	85	30	30	30	30	30
	凝胶化性能	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C

[0240] [表 1-4]

[0241]

		比较 例 13	比较 例 14	比较 例 15	比较 例 16	比较 例 17	比较 例 18	比较 例 19
	电解液	(aa)	(ab)	(ac)	(ag)	(ah)	(ai)	(ak)
全氟化 合物	种类	-	-	-	(13)	(14)	(15)	(16)
	量 (wt%)	-	-	-	1	1	5	1
添加剂	种类	(D)	(E)	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	60	40	-	-	-	-	-
	加热温度(°C)	30	30	-	65	70	120	30
	凝胶化性能	C	C	C	A	A	A	C

[0242] < 电解液的评价 >

[0243] 对于实施例 1、2、实施例 4 和 5、以及比较例 1、2、8、9、10 和 15 的电解液进行上述“(ii) 电解液的电导率测定”中记载的评价。结果列于表 2。可知全氟化合物及特定的添加剂均几乎不会降低传导率。

[0244] [表 2]

[0245]

	实施例 1	实施例 2	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 15
电解液	(a)	(b)	(d)	(e)	(o)	(p)	(v)	(w)	(x)	(ac)
电导率 (S/m)	0.49	0.44	0.48	0.40	0.55	0.54	0.50	0.48	0.47	0.59

[0246] 对于实施例 1 以及比较例 1、8 和 15 的电解液进行上述“(iii) 电解液成分的扩散系数测定”中记载的评价。结果列于表 3。可知全氟化合物及特定的添加剂均不会降低锂的扩散性和迁移率。

[0247] [表 3]

[0248]

	实施例 1	比较例 1	比较例 8	比较例 15
电解液	(a)	(o)	(v)	(ac)
Li ⁺ 的扩散系数(/E-10)	1.86	1.79	2.30	1.98
阴离子的扩散系数(/E-10)	2.71	3.02	3.43	3.12
Li ⁺ 迁移率	0.41	0.7	0.40	0.39

[0249] 对于实施例 1 ~ 18 以及比较例 1、3、4、6、8 和 10 ~ 19 的电解液进行上述“(iv) 电解液的安全性试验(燃烧试验)”中记载的评价。结果示于表 4(表 4-1 ~ 表 4-4) 中。可知电解液由于含有全氟化合物和特定的添加剂,与其他构成相同的电解液相比,安全性得到了提高。

[0250] [表 4]

[0251] [表 4-1]

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10
	电解液	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
[0252]	经过时间 (s)	28.8	未点 火	未点 火	22.1	37.6	38.8	18.2	28.8	未点 火	19.2
	燃烧时间 (s)	7.65			8.0	10.1	7.9	16.3	9.4		6.0

[0253] [表 4-2]

[0254]		实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	比较 例 1	比较 例 3
	电解液	(k)	(l)	(m)	(n)	(ad)	(ae)	(af)	(aj)	(o)	(q)
	经过时间 (s)	46.9	50.2	72.4	22.4	30.8	28.4	35.9	15.6	18.0	21.1
	燃烧时间 (s)	16.1	15.3	11.0	15.0	15.2	12.1	8.2	16.1	15.8	17.3

[0255] [表 4-3]

[0256]		比较 例 4	比较 例 6	比较 例 8	比较 例 10	比较 例 11	比较 例 12	比较 例 13	比较 例 14	比较 例 15	比较 例 16
	电解液	(r)	(t)	(v)	(x)	(y)	(z)	(aa)	(ab)	(ac)	(ag)
	经过时间 (s)	30.5	14.0	6.9	8.1	4.5	4.6	10.5	6.1	4.7	12.1
	燃烧时间 (s)	18.8	18.6	18.8	8.3	15.0	16.0	14.2	16.4	15.7	19.0

[0257] [表 4-4]

[0258]		比较 例 17	比较 例 18	比较 例 19
	电解液	(ah)	(ai)	(ak)
	经过时间 (s)	18.3	17.8	10.3
	燃烧时间 (s)	16.1	20.2	20.1

[0259] 对实施例 3 和比较例 15 的电解液 (c) 和 (ac) 进行“(v) 电解液的保液性试验”中记载的评价。结果列于表 5。

[0260] [表 5]

[0261]

	实施例 3	比较例 15
电解液	(c)	(ac)
开始漏液时的压力 (kgf/cm)	2.0	< 0.2

保液率 (%)	100	70.1
---------	-----	------

[0262] < 正极的制作 (1) >

[0263] 将作为正极活性物质的数均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的钴酸锂 (LiCoO_2)、作为导电助剂的数均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的石墨碳粉末以及作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以 85 : 10 : 5 的质量比进行混合。将 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮按照固体成分为 60 质量% 的方式投入至所得到的混合物中进一步进行混合, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的单面, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延。将压延后的材料冲切为直径 16mm 的圆盘状, 得到正极 (α)。

[0264] < 负极的制作 (1) >

[0265] 将作为负极活性物质的数均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的中间相碳微珠与作为粘结剂的二烯系橡胶 (玻璃化转变温度: -5°C 、干燥时的数均粒径: 120nm、分散介质: 水、固体成分浓度 40 质量%) 一边用羧甲基纤维素调整粘度一边按负极活性物质的固体成分浓度为 60 质量% 的方式进行混合, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的单面, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延。将压延后的材料冲切为直径 16mm 的圆盘状, 得到负极 (β)。

[0266] < 正极的制作 (2) >

[0267] 将作为正极活性物质的数均粒径为 $11\mu\text{m}$ 的锂的镍、锰和钴混合氧化物、作为导电助剂的数均粒径为 $6.5\mu\text{m}$ 的石墨碳粉末和数均粒径为 48nm 的乙炔黑粉末、以及作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 按照 100 : 4.2 : 1.8 : 4.6 的质量比进行混合。向所得到的混合物中按固体成分为 68 质量% 的方式投入 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮进一步进行混合, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的单面, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延。将压延后的材料冲切为直径 16mm 的圆盘状, 得到正极 (γ)。

[0268] < 负极的制作 (2) >

[0269] 将作为负极活性物质的数均粒径为 $12.7\mu\text{m}$ 的石墨碳粉末和数均粒径为 $6.5\mu\text{m}$ 的石墨碳粉末、作为粘结剂的羧甲基纤维素溶液 (固体成分浓度为 1.83 质量%)、以及二烯系橡胶 (玻璃化转变温度: -5°C ; 干燥时的数均粒径: 120nm; 分散介质: 水; 固体成分浓度 40 质量%) 以 90 : 10 : 1.44 : 1.76 的固体成分质量比按照全部固体成分浓度为 45 质量% 的方式进行混合, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的单面, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延。将压延后的材料冲切为直径 16mm 的圆盘状, 得到负极 (δ)。

[0270] < 正极的制作 (3) >

[0271] 将作为正极活性物质的锂钴酸 (LiCoO_2)、作为导电助剂的乙炔黑、以及作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 按照 89.5 : 4.5 : 6.0 的质量比进行混合。向所得到的混合物中进一步混合 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度 $20\mu\text{m}$ 、宽 200nm 的铝箔, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延, 进一步在 150°C 进行 10 小时的真空干燥, 冲切为 $50\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的矩形的形状, 得到正极 (ϵ)。另外, 对于所得到的电极中真空干燥后的复层材料, 将溶剂量调整为每一面的目付量为 $24.8\text{g}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、单面上的厚度为 $82.6\mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度为 $3.0\text{g} \cdot \text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相对于 200nm 的铝箔的宽度涂布宽度为 150nm,

制备出上述浆料状的溶液。

[0272] < 负极的制作 (3) >

[0273] 将作为负极活性物质的石墨碳粉末 (商品名 “MCMB25-28”、OSAKA GAS CHEMICALS 株式会社制造)、作为导电助剂的乙炔黑、以及作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 按照 93.0 : 2.0 : 5.0 的质量比进行混合。向所得到的混合物中进一步混合 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 制备出浆料状的溶液。将该浆料状的溶液涂布至厚度 $14\mu\text{m}$ 、宽 200nm 的铝箔, 干燥除去溶剂后, 利用辊压进行压延, 进一步在 150°C 进行 10 小时真空干燥, 冲切为 $52\text{mm}\times 32\text{mm}$ 得到负极 (ζ)。另外, 对于所得到的电极中真空干燥后的复层材料, 将溶剂量调整为每一面的目付量为 $11.8\text{g}/\text{cm}^2\pm 3\%$ 、单面上的厚度为 $84.6\mu\text{m}\pm 3\%$ 、密度为 $1.4\text{g}\cdot\text{cm}^3\pm 3\%$ 、相对于 200nm 的铝箔的宽度涂布宽度为 150nm, 制备出上述浆料状的溶液。

[0274] (实施例 19)

[0275] < 电池装配 >

[0276] 将上述制作的正极 (α) 和负极 (β) 重叠在由聚乙烯构成的隔板 (膜厚 $25\mu\text{m}$ 、空孔率 50%、孔径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$) 的两侧, 将所得到的层积体插入至 SUS 制造的圆盘型电池壳中。接下来, 向该电池壳内注入加热至 70°C 的电解液 (a) 0.5mL, 使层积体浸渍在电解液 (a) 中后, 密闭电池壳制作锂离子二次电池 (小型电池)。将该锂离子二次电池在 70°C 保持 1 小时后, 降温至 25°C 得到电池 (a1)。

[0277] (实施例 20 ~ 实施例 25、比较例 20 ~ 28 和 43)

[0278] 将电解液 (a) 和 70°C 的加热变更为表 6 所示情况, 除此以外, 与实施例 19 同样地得到表 6 (表 6-1、表 6-3 和表 6-5) 所示的各电池。

[0279] (实施例 26)

[0280] 将正极 (α) 和负极 (β) 变更为正极 (γ) 和负极 (δ), 除此以外, 与实施例 19 同样地得到电池 (a2)。

[0281] (实施例 27 ~ 实施例 37、比较例 29 ~ 41)

[0282] 将电解液 (a) 和 70°C 的加热变更为表 6 所示情况, 除此以外, 与实施例 26 同样地得到表 6 (表 6-1 ~ 表 6-5) 所示的各电池。

[0283] (实施例 38)

[0284] < 电池装配 >

[0285] 将 2 片层积有铝层和树脂层的层积膜 (未进行拉拔加工 (絞り加工)、厚度 $120\mu\text{m}$ 、 $68\text{mm}\times 48\text{mm}$) 重叠以使铝层为外侧, 将三边密封, 制作出层叠电池外壳。接下来, 准备作为隔板的聚乙烯制微多孔膜 (膜厚 $20\mu\text{m}$ 、 $53\text{mm}\times 33\text{mm}$), 将如上制作的正极 (ε) 和负极 (ζ) 隔着隔板交替重叠多层, 将所得到的层积体配置在层叠电池外壳内。接下来, 向该电池外壳内注入加热至 75°C 的电解液 (c), 将层积体浸渍在电解液中。另外, 反复进行电解液 (c) 的注入直至在大气压和 100mmHg 的减压下都不再有气泡发生。在减压至 100mmHg 的环境下将层叠电池外壳余下的一边密封, 得到锂离子二次电池。将所得到的电池在 75°C 保持 2.5 小时后, 降温至 25°C 得到电池 (c3)。

[0286] (比较例 42)

[0287] 除了不使用电解液 (c) 而使用电解液 (ac) 以外, 与实施例 33 同样地得到电池 (ac3)。

[0288] [表 6]

[0289] [表 6-1]

[0290]

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
电池	(a1)	(b1)	(d1)	(e1)	(ae1)	(af1)	(aj1)	(a2)	(c2)	(d2)
电解液	(a)	(b)	(d)	(e)	(ae)	(af)	(aj)	(a)	(c)	(d)
电极(正极/负极)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)
加热温度(°C)	70	70	70	70	70	110	30	70	75	70

[0291] [表 6-2]

[0292]

	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38
电池	(f2)	(g2)	(h2)	(i2)	(j2)	(k2)	(l2)	(m2)	(ad2)	(c3)
电解液	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(ad)	(c)
电极(正极/负极)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(ε)/(ζ)
加热温度(°C)	90	75	80	85	80	75	75	80	70	75

[0293] [表 6-3]

[0294]

	比较例 20	比较例 21	比较例 22	比较例 23	比较例 24	比较例 25	比较例 26	比较例 27	比较例 28	比较例 29
电池	(o1)	(p1)	(q1)	(v1)	(w1)	(x1)	(ac1)	(ah1)	(ai1)	(o2)
电解液	(o)	(p)	(q)	(v)	(w)	(x)	(ac)	(ah)	(ai)	(o)
电极(正极/负极)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(α)/(β)	(γ)/(δ)
加热温度(°C)	70	75	70	30	30	30	-	70	120	70

[0295] [表 6-4]

[0296]

	比较例 30	比较例 31	比较例 32	比较例 33	比较例 34	比较例 35	比较例 36	比较例 37	比较例 38	比较例 39
电池	(r2)	(s2)	(t2)	(u2)	(v2)	(x2)	(y2)	(z2)	(aa2)	(ab2)
电解液	(r)	(s)	(t)	(u)	(v)	(x)	(y)	(z)	(aa)	(ab)
电极(正极/负极)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)
加热温度(°C)	90	75	80	85	30	30	30	30	30	30

[0297] [表 6-5]

[0298]

	比较例 40	比较例 41	比较例 42	比较例 43
电池	(ac2)	(ag2)	(ac3)	(ak1)
电极(正极 /负极)	(ac)	(ag)	(ε)/(ζ)	(ak)
电解液	(γ)/(δ)	(γ)/(δ)	(ac)	(α)/(β)
加热温度 (°C)	—	70	—	30

[0299] 对于实施例 19 ~ 38、比较例 20 ~ 41 和 43 的电池,进行上述“(v) 锂离子二次电池的放电容量测定”和“(viii) 锂离子二次电池的容量维持率测定(循环试验)”中记载的测定。结果如表 7(表 7-1 ~ 表 7-5) 所示。由结果可知,电池由于具备本发明的含有全氟化合物和特定添加剂的电解液,与其他构成相同的电池相比,电池特性优异。

[0300] [表 7]

[0301] [表 7-1]

[0302]

		实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28
电池		(a1)	(b1)	(d1)	(e1)	(ae1)	(af1)	(aj1)	(a2)	(c2)	(d2)
放电 容量 (mAh)	6mA	6.74	6.58	5.04	6.73	6.66	5.31	6.71	6.02	6.01	5.26
	18mA	2.52	1.68	1.85	2.53	2.01	1.79	2.44	2.24	2.26	1.75
容量维持率 (%)		96.5	75.8	88.1	95.2	90.9	74.0	97.9	84.7	85.5	56.7

[0303] [表 7-2]

[0304]

		实施 例 29	实施 例 30	实施 例 31	实施 例 32	实施 例 33	实施 例 34	实施 例 35	实施 例 36	实施 例 37	实施 例 38
电池		(f2)	(g2)	(h2)	(i2)	(j2)	(k2)	(l2)	(m2)	(ad2)	(c3)
放电 容量 (mAh)	6mA	6.14	6.06	5.67	5.34	5.18	4.97	5.21	2.03	5.22	3.11
	18mA	2.09	2.16	2.35	3.11	2.09	1.08	1.41	0.21	3.00	1.11
容量维持率 (%)		89.6	86.2	75.8	92.4	62.2	51.5	94.7	80.5	87.6	54.2

[0305] [表 7-3]

[0306]

		比较 例 20	比较 例 21	比较 例 22	比较 例 23	比较 例 24	比较 例 25	比较 例 26	比较 例 27	比较 例 28	比较 例 29
电池		(o1)	(p1)	(q1)	(v1)	(w1)	(x1)	(ac1)	(ah1)	(ai1)	(o2)
放电 容量 (mAh)	6mA	6.77	6.57	6.45	6.73	6.13	4.76	6.80	6.78	5.22	5.82
	18mA	2.01	1.89	2.00	1.83	1.23	1.26	2.14	2.11	1.89	2.78
容量维持率 (%)		95.5	94.9	90.6	90.0	*	85.3	93.7	90.8	73.8	96.9

[0307] * 电池劣化严重,到最后无法评价。

[0308] [表 7-4]

		比较 例 30	比较 例 31	比较 例 32	比较 例 33	比较 例 34	比较 例 35	比较 例 36	比较 例 37	比较 例 38	比较 例 39
电池		(r2)	(s2)	(t2)	(u2)	(v2)	(x2)	(y2)	(z2)	(aa2)	(ab2)
[0309] 放电 容量 (mAh)	6mA	5.87	6.01	6.25	5.73	6.00	4.01	2.29	4.79	1.42	不能 充电
	18mA	2.92	2.98	3.12	2.96	2.31	0.77	0.86	0.36	0.15	
	容量维持率 (%)	85.3	88.8	97.7	97.2	80.9	3.80	22.4	98.9	76.6	

[0310] [表 7-5]

		比较 例 40	比较 例 41	比较 例 43
电池		(ac2)	(ag2)	(ak1)
[0311] 放电 容量 (mAh)	6mA	5.26	6.60	6.77
	18mA	3.06	2.97	2.30
容量维持 率 (%)		95.4	88.8	95.2

[0312] 对于实施例 38 和比较例 42 的电池 (c3) 和 (ac3), 进行上述“(x) 锂离子二次电池的锂析出试验”中记载的试验。结果列于表 8。电池 (c3) 中, 析出得以抑制, 成为安全性提高的电池。

[0313] [表 8]

[0314]

	实施例 38	比较例 42
电池	(c3)	(ac3)
锂析出状态	B	C

[0315] 对于实施例 38 和比较例 42 的电池 (c3) 和 (ac3), 进行上述“(vi) 层积型锂离子二次电池的放电容量测定”中记载的测定。结果列于表 9。

[0316] [表 9]

[0317]

	实施例 38	比较例 42
电池	(c3)	(ac3)
放电容量 (mAh)	46.36	46.37

[0318] 符号说明

[0319] 100…锂离子二次电池、110…隔板、120…正极、130…负极、140…正极集电体、150…负极集电体、160…电池外壳。

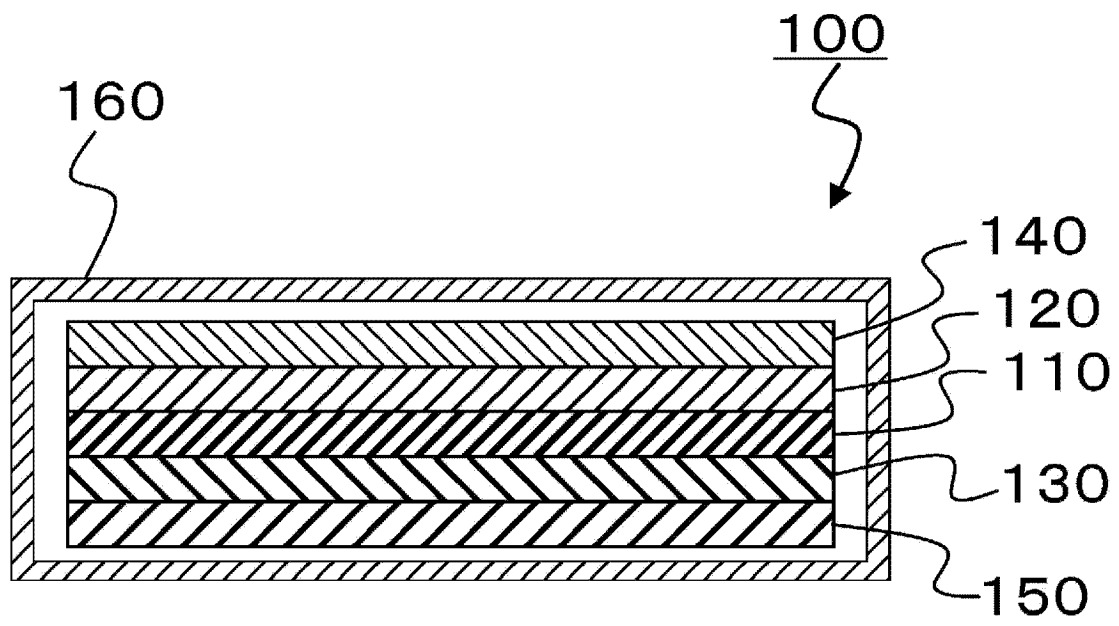


图 1