

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5544555号
(P5544555)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014. 7. 9)

(24) 登録日 平成26年5月23日 (2014. 5. 23)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0565 (2010. 01)

HO 1 M 10/052 (2010. 01)

HO 1 M 10/0565

HO 1 M 10/052

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-124042 (P2010-124042)	(73) 特許権者	309002329
(22) 出願日	平成22年5月31日 (2010. 5. 31)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-14532 (P2011-14532A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成23年1月20日 (2011. 1. 20)	(73) 特許権者	304020177
審査請求日	平成25年5月23日 (2013. 5. 23)		国立大学法人山口大学
(31) 優先権主張番号	特願2009-134895 (P2009-134895)		山口県山口市吉田1677-1
(32) 優先日	平成21年6月4日 (2009. 6. 4)	(74) 代理人	100079108
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

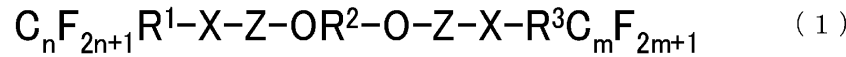
(54) 【発明の名称】 電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

【化 1】



（式中、n 及び m はそれぞれ独立に 2 ～ 18 の整数を示し、R¹ 及び R³ はそれぞれ独立に、単結合又は主鎖の炭素数 1 ～ 6 の置換若しくは無置換の 2 価の炭化水素基を示し、R² はエーテル基又はチオエーテル基を有していてもよい主鎖の炭素数 3 ～ 18 の置換又は無置換の 2 価の炭化水素基を示し、X は SO₂ 基を示し、Z はそれぞれ独立に置換又は無置換の核原子数 5 ～ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基を示す。）

【請求項 2】

前記 Z はそれぞれ独立に、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基である、請求項 1 に記載の電気化学デバイス用の電解液。

【請求項 3】

前記電解液はゲル化したゲル電解質である、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学デバイス用の電解液。

【請求項 4】

正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より

選ばれる１種以上の材料を含有する正極と、

負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる１種以上の材料を含有する負極と、

請求項１～３のいずれか一項に記載の電解液を含有する電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項５】

前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含む、請求項４に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項６】

前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、及び、リチウム含有化合物からなる群より選ばれる１種以上の材料を含有する、請求項４又は５に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電解液及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、各種産業分野で有機液体類を固化するのに、低分子量又は高分子量の有機ゲル化剤が用いられている。低分子量のゲル化剤としては、例えばアミノ基、アミド基、尿素基などの水素結合性官能基を分子内に有する低分子量化合物群が知られており、化粧品、化粧品、汚泥処理などの分野で好適に用いられている。

一方、高分子ゲル化剤とは、三次元的なネットワーク構造を分子内に有する高分子化合物群のことであり、例えばポリエーテル系化合物などがよく知られている。

高分子ゲル化剤についての研究例は多く、様々な分野に展開されている。

【０００３】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開平８－２３１９４２号公報

【特許文献２】国際公開第２００７／０８３８４３号

【特許文献３】国際公開第２００９／０７８２６８号

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】J. Fluorine. Chem. 110、47－58（2001年）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

ところで、現在、有機液体を用いた電気化学デバイスは種々用途で用いられており、その代表例として、携帯機器の充電電池として主に用いられているリチウムイオン二次電池を挙げることができる。

さらに、近年では、環境への関心の高まりから省エネルギー化の要請が多くあり、それに貢献できる、有機液体を用いた種々の電気化学デバイスへの期待が高まっている。

【０００７】

ところが、有機液体系の電解液が用いられている場合、その安全性の更なる改善が大きな課題となっている。例えば、リチウムイオン二次電池は自動車用途への近い将来の広い

10

20

30

40

50

展開が期待されているが、これまで以上に高い電池安全性（非漏洩、難燃、デンドライド抑制等）が求められる。そのため、例えばポリマー（ゲル）電池、イオン性液体やフルオロ溶媒を電解液として用いた電池などの開発が進められている。しかしながら、現在のところ、安全性と電池特性とはトレードオフの関係になっているのが実情であり、安全性と電池特性（充放電特性、低温作動、高温耐久等）とを両立することは困難である。ポリマー（ゲル）電池は、電池安全性に加えて電池小型化や形態自由度を増す観点からも期待されているが、既存のドライポリマー電池は電池特性が高いものとはいえない。また、ゲルポリマー電池は、ドライポリマー電池よりも電池特性（特にレート特性）の改善効果は認められるものの、液状の電解質電池には及ばない。

【0008】

10

しかしながら、低分子量の有機ゲル化剤を用いた電解液及び二次電池の研究例は、現在のところ、数が少ない。特許文献2では低分子量の有機ゲル化剤を用いた電解液が提案されているが、この電解液を用いた場合でも電池の性能にはまだ改良の余地があった。

そこで、本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、高い放電容量を有すると同時に高い安全性をも実現する、電気化学デバイス用の電解液及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記目的を達成すべく、上記特許文献に記載のものを始めとする低分子量の有機ゲル化剤について、電解液及びリチウムイオン二次電池への応用の可能性を検討した。その結果、特定の低分子量の有機ゲル化剤が電解液として有用であり、二次電池を作製した際にも高い放電容量と高い安全性とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

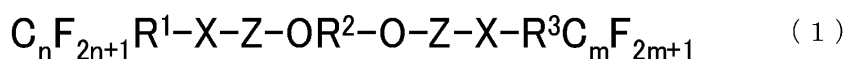
20

【0010】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

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

【化1】



30

（式中、 n 及び m はそれぞれ独立に2～18の整数を示し、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に、単結合又は主鎖の炭素数1～6の置換若しくは無置換の2価の炭化水素基を示し、 R^2 はエーテル基又はチオエーテル基を有していてもよい主鎖の炭素数3～18の置換又は無置換の2価の炭化水素基を示し、 X は SO_2 基を示し、 Z はそれぞれ独立に置換又は無置換の核原子数5～30の2価の芳香族炭化水素基を示す。）

〔2〕前記 Z はそれぞれ独立に、フェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基である、〔1〕の電気化学デバイス用の電解液。

〔3〕前記電解液はゲル化したゲル電解質である、〔1〕又は〔2〕の電気化学デバイス用の電解液。

〔4〕正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する正極と、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する負極と、〔1〕～〔3〕のいずれか一つの電解液を含有する電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池。

40

〔5〕前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含む、〔4〕のリチウムイオン二次電池。

〔6〕前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、及び、リチウム含有化合物からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、〔4〕又は〔5〕のリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

50

【0011】

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

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本実施形態の電解液は、非水溶媒と、電解質と、上記一般式（1）で表される1種以上の化合物（パーフルオロ基含有化合物）とを含有するものである。また、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上記電解液と、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する正極と、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する負極とを備えるものである。

10

【0013】

<電解液>

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

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

20

30

【0014】

特に、電解液をリチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシターに用いる場合、充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高めるために、非水溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒を1種類以上含むことが好ましく、特に、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートに代表される環状カーボネートを1種類以上含むことがより好ましい。環状の化合物は誘電率が高く、リチウム塩の電離を助けると共にゲル化能を高めるためにも有効である。

40

【0015】

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

有機カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルピリジニウムイオン、ジアルキルピロリジニウムイオン、ジアルキルペリジニウムイオンなどが挙げられる。

【0016】

これらの有機カチオンのカウンターイオンとなるアニオンとしては、例えば、 PF_6^- アニオン、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ アニオン、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ アニオン、 BF_4^- アニオン、 BF_2^-

50

(CF_3)₂アニオン、 BF_3 (CF_3)アニオン、ビスオキサトホウ酸アニオン、 Tf (トリフルオロメタンスルフォニル)アニオン、 Nf (ノナフルオロブタンスルフォニル)アニオン、ビス(フルオロスルフォニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルフォニル)イミドアニオン、ジシアノアミンアニオンを用いることができる。

【0017】

(ii) 電解質は、通常の非水溶媒系デバイスの電解質として用いられているものであれば特に限定されず、例えば、リチウムイオン電池及びリチウムイオンキャパシターで使用されるリチウム塩を挙げることができる。リチウム塩の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ 〔 k は1～8の整数〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ 〔 k は1～8の整数〕、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ 〔 n は1～5の整数、 k は1～8の整数〕、 $\text{LiBF}_n((\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{4-n})$ 〔 n は1～3の整数、 k は1～8の整数〕、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ で表されるリチウムビスオキサリルボレート、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ で表されるリチウムジフルオロオキサリルボレート、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ で表されるリチウムトリフルオロオキサリルフォスフェートが挙げられる。

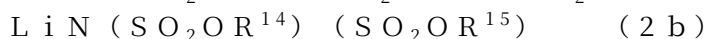
10

【0018】

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



20



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

【0019】

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

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

30

【0020】

(iii) ゲル化剤は、上記一般式(1)で表されるパーフルオロ基含有化合物であり、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0021】

上記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」と表記する)は、パーフルオロアルキル(オリゴメチレン)チオ基と炭化水素オキシ基とを有する芳香族化合物である。一般式(1)において、 X はそれぞれ独立に、 SO 基又は SO_2 基を示す。 X が SO 基であると、よりハンドリング性の高い化合物となり、 SO_2 基であると、よりゲル化能が高い化合物となる。

40

【0022】

Z はそれぞれ独立に、置換又は無置換の核原子数5～30の2価の芳香族炭化水素基を示す。その2価の芳香族炭化水素基は、いわゆる「芳香族性」を示す環式の2価の基である。この2価の芳香族炭化水素基は、炭素環式の基であっても複素環式の基であってもよい。これらの2価の芳香族炭化水素基は、置換基により置換されていてもよく、置換されていない無置換のものであってもよい。2価の芳香族炭化水素基の置換基は、後述のパーフルオロアルキル(オリゴメチレン)チオ基の導入及び炭化水素オキシ基の導入を容易に可能にする観点、あるいはゲル化剤の融点やゲル化能を最適化する観点から選択される。

【0023】

炭素環式の基は、その核原子数が6～30であり、置換基により置換されていてもよく

50

、置換されていない無置換のものであってもよい。その具体例としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオランテニレン基に代表される核を有する2価の基が挙げられる。また、炭素環式の基は、核原子数が8～30の範囲内において、上述の2価の基を二つ以上有するものであってもよい。ここで、二つ以上の2価の基は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0024】

複素環式の基は、その核原子数が5～30であり、例えば、ピローレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、トリアゾレン基、オキサジアゾレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基、キノリン基、クマリン基に代表される核を有する2価の基が挙げられる。また、複素環式の基は、核原子数が8～30の範囲内において、上述の2価の基を二つ以上有するものであってもよい。ここで、二つ以上の2価の基は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0025】

さらに、Zは、核原子数8～30の範囲内において、上記炭素環式の基及び複素環式の基の両方を有する基であってもよい。

【0026】

これらの中でも、2価の芳香族炭化水素基として、置換又は無置換のフェニレン基、ビフェニレン基又はナフチレン基が好ましく、より好ましくは置換又は無置換のフェニレン基又はビフェニレン基である。原料の入手が容易であり、合成が容易である観点からはフェニレン基が好ましく、少量の使用で高いゲル化能を示す観点からはビフェニレン基が好ましい。

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

【0027】

R^1 及び R^3 は、単結合、又は、主鎖の炭素数1～6の置換若しくは無置換の2価の炭化水素基を示し、その主鎖にエーテル基(—O—)又はチオエーテル基(—S—)を有していてもよい。 R^1 及び R^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R^1 及び R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基であってもよく、更に置換基として、フェニル基などの1価の芳香族炭化水素基を有していてもよい。上記2価の炭化水素基が2価の脂肪族炭化水素基である場合、分岐していても分岐していなくても(直鎖状であっても)よい。また、上記2価の炭化水素基が置換基として1価の芳香族炭化水素基を有する場合、その芳香族炭化水素基が更に置換基を有していても有していなくてもよい。

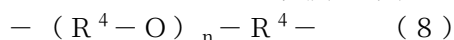
無置換の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基などの炭素数1～6の分岐状又は直鎖状のアルキレン基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシジメチレン基、オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシアリレン基、チオメチレン基、チオエチレン基、チオプロピレン基、チオジメチレン基、チオジエチレン基、チオジプロピレン基などのチオアリレン基が挙げられる。

R^1 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素数2～4の2価の炭化水素基が好ましく、炭素数2～3の2価の炭化水素基であることが更に好ましい。また、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立に、アリレン基であると好ましく、炭素数2～4のアリレン基であるとより好ましい。

【0028】

R^2 は、主鎖の炭素数3～18の置換又は無置換の2価の炭化水素基を示し、その主鎖にエーテル基(—O—)又はチオエーテル基(—S—)を有していてもよい。 R^2 の炭素数が2以下ではゲル化が困難になる傾向にあり、炭素数が19以上では合成が困難になる傾向にある。無置換の2価の炭化水素基としては、例えば、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、*n*-ヘキシレン基などの炭素数3～18の分岐状又は直鎖状のアリレン基、オキシメチレン基、オキシエチレ

ン基、オキシプロピレン基、オキシジメチレン基、オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシアルキレン基、チオメチレン基、チオエチレン基、チオプロピレン基、チオジメチレン基、チオジエチレン基、チオジプロピレン基などのチオアルキレン基、あるいは、オキシアルキレン単位及び／又はチオアルキレン単位が複数個結合した、オキシアルキレンの2価のオリゴマー鎖若しくはチオアルキレンの2価のオリゴマー鎖が挙げられる。R²は炭素数3～12の2価の上記炭化水素基であることが好ましく、炭素数3～12のアルキレン基、及び下記一般式(8)で表される2価の基がより好ましい。



ここで、R⁴は、炭素数1～5のアルキレン基、nは1～5の整数を示す。

【0029】

R¹及びR³並びにR²が、それぞれ独立に、置換の2価の炭化水素基である場合、置換基としては、フェニル基などの1価の芳香族炭化水素基の他、メチル基、エチル基などの脂肪族アルキル基、脂肪族オキシアルキル基が挙げられる。

【0030】

n及びmは2～18の自然数を示し、4～18の自然数であると好ましく、4～10の自然数であると更に好ましい。n及びmの範囲を上記範囲に調整することで、化合物(1)は合成が容易でありながら、しかも高いゲル化能を示すと共に、ハンドリング性にも優れる化合物となる。また、n及びmは同一であっても異なってもよい。

【0031】

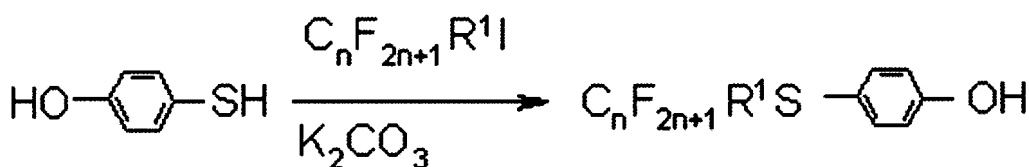
化合物(1)は二量体構造を有している。化合物(1)は二量体構造であるので、単量体構造と比べて、ゲル化能が高くなる点で優れる。通常、パーフルオロアルキル基はアルキル鎖が長くなるほどゲル化しやすい。しかしながら、原料入手の観点からは、パーフルオロアルキル基を短鎖にしたいところ、化合物(1)は二量体であるので、パーフルオロアルキル基のアルキル鎖数を短くしてもゲル状になる点で好ましい。また、化合物(1)は、二量体構造であって、各官能基の選択や複数の化合物の混合などでゲルとゾルとの転移温度の設計幅が広がる点でも有利である。例えば、室温に近い転移温度のゲルを設計するとハンドリング性に優れ、扱いやすいゲルとなる。一方、転移温度が高いゲルを設計すると、高温時でも劣化が起こり難い耐熱性に優れたゲルを形成することができる。特に、化合物(1)の二量体構造では、より高い転移温度のゲルを設計することができ、高温安定性を高めることができる点が特徴である。

【0032】

本実施形態の化合物(1)の製法は特に限定されるものでないが、一般に次のスキームによって合成することができる。

すなわち、まず、市販品を入手可能な下記式(I)で表される化合物より下記式(II)で表される化合物を下記のとおり合成する。

【化2】



(I)

(II)

【0033】

上記式(I)で表される化合物(4-ヒドロキシ-4'-メルカプトフェニル)は、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトビフェニルに代えてもよいが、以下の説明では、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトフェニルを用いた例を示す。次いで、上記式(II)で表される化合物を下記のとおり2量化して、式(III)で表される化合物を得る。

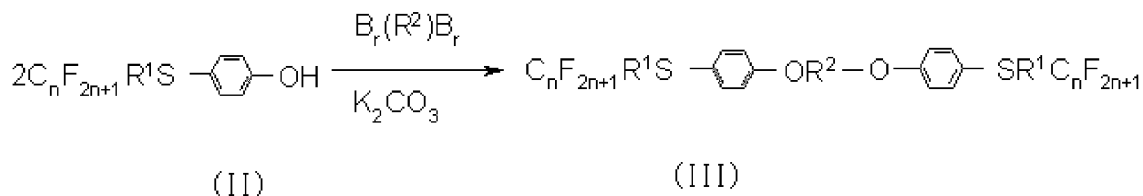
10

20

30

40

【化 3】



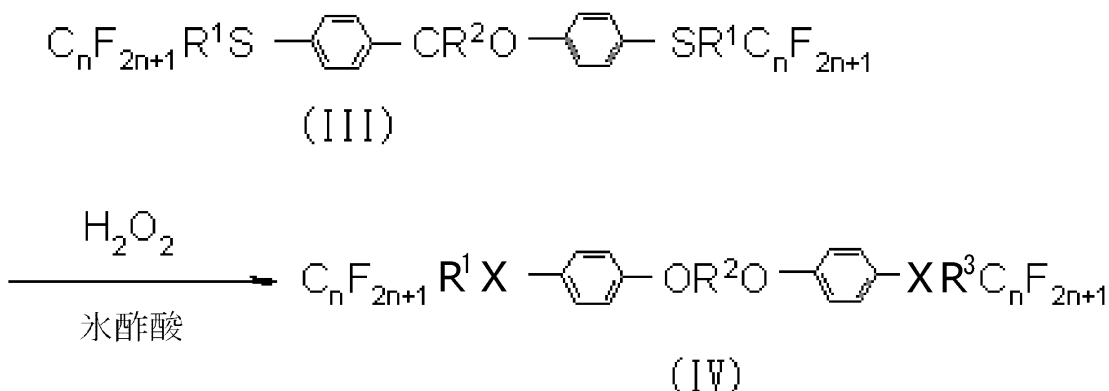
【0034】

この場合、式 (I I) で表される化合物について、パーフルオロアルキル基の炭素数が互いに異なるものを用い（例えば、一方の n を異なる数値である m に代え）てもよく、また、 R^1 を、それとは異なる 2 価の炭化水素基である R^3 に変更してもよい。ただし、確率的に両者が 1 対 1 のモル比で反応するとは限らないため、安定的に所望の化合物を得る観点から、式 (I I) で表される化合物として同一の化合物を用いるのが好ましい。

10

ここで、式 (I I I) で表される化合物はゲル化能を有するが、更に下記反応式に示すように、チオエーテル部分を酸化し、スルホニル化又はスルホキシド化することにより、化合物 (1) の 1 種である下記式 (I V) で表される化合物を得る。

【化 4】



20

【0035】

ただし、化合物 (1) の製造方法は、上記方法に限定されるものではない。

30

【0036】

化合物 (1) は、ほとんど全ての非水溶媒を、10% 程度以下の少量の添加でゲル化することができる。化合物 (1) を非水溶媒に添加し、昇温して溶解し、生成した溶液を常温に戻すことによりゲル化する。それらの化合物は、例えば 0.3～10 質量%、好適には 0.4～5 質量% 程度の少量の添加で、電解液に適した高誘電率溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートに代表される環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンに代表されるラクトン；アセトニトリルに代表されるニトリルなどをゲル化することが可能である。

【0037】

ゲル化剤は上記のものの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。これらのゲル化剤のうち、電解液を容易にゲル化できる点及び電池耐久性を向上させる点から、分子内にフェニレン基、ピフェニレン基を有する化合物が好ましい。

40

【0038】

上記ゲル化剤と非水溶媒との混合比は任意であるが、ゲル化能とハンドリング性とを良好にする観点から、質量基準で、ゲル化剤：非水溶媒が 0.1：99.9～10：90 であると好ましく、0.5：99.5～7：93 であるとより好ましい。ゲル化剤が多いほど相転移点が高く強固なゲルとなり、ゲル化剤が少ないほど粘度が低く取り扱いやすいゲルとなる。

【0039】

非水溶媒と電解質と上記ゲル化剤との混合比は目的に応じて選択できるが、非水溶媒に

50

対し電解質を好ましくは0.1～3モル／リットル、より好ましくは0.5～2モル／リットル混合した混合液に対して、ゲル化剤を質量基準のゲル化剤：非水溶媒で、好ましくは0.1：99.9～10：90、より好ましくは0.3：99.7～5：95添加するのが好ましい。このような組成で電解液を作製することで、電池特性、取扱い性及び安全性の全てを良好なものとすることができる。

【0040】

非水溶媒と電解質と化合物(1)との混合順としては様々な順を選択することができる。例えば、所定量の電解質を非水溶媒に溶解させた電解液を調製し、その後、化合物(1)を当該電解液に導入する方法を選択できる。化合物(1)を導入した電解液は70～150℃まで昇温して均一な溶液にした後、室温まで降温することで調製され得る。

10

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

さらには、全ての化合物を同時に混合して電解液を調製することも可能である。

なお、本実施形態の電解液は、本発明の目的達成を阻害しない範囲において、ゲル化剤として、化合物(1)に加えて、化合物(1)以外のゲル化剤を含有してもよい。

【0041】

<正極>

正極は、リチウムイオン二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。正極は、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有すると好ましい。そのような材料としては、例えば、下記一般式(3a)、(3b)で表される複合酸化物、トンネル構造及び層状構造の金属カルコゲン化物及び金属酸化物が挙げられる。

20



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

【0042】

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

30

【0043】

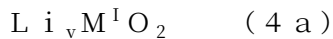
これらの中でも、リチウム含有化合物は、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであればよく、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる1種以上の遷移金属元素とを含む複合酸化物、リン酸化合物が好ましい。

40

【0044】

より具体的には、かかるリチウム含有化合物としてリチウムを有する金属酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物及びリチウムを有するリン酸金属化合物が好ましく、例えば、上記金属酸化物及びリン酸化合物としては、それぞれ下記一般式(4a)、(4b)で表される化合物が挙げられる。

50



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

【0045】

上記一般式(4a)で表される化合物は一般に層状構造を有し、上記一般式(4b)で表される化合物は一般にオリビン構造を有する。これらの化合物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属元素の一部をAl、Mg、その他の遷移金属元素で置換したり結晶粒界に含ませたりしたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したものも挙げられる。さらに、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したものも挙げられる。

10

【0046】

正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0047】

正極活物質の数平均粒子径は、好ましくは0.1 μm ～100 μm 、より好ましくは1 μm ～10 μm である。正極活物質の数平均粒子径は湿式の粒子径測定装置(例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布計、動的光散乱式粒度分布計)により測定することができる。あるいは、透過型電子顕微鏡にて観察した粒子100個をランダムに抽出し、画像解析ソフト(例えば、旭化成エンジニアリング株式会社製の画像解析ソフト、商品名「A像くん」)で解析し、その相加平均を算出することでも得られる。この場合、同じ試料に対して、測定方法間で数平均粒子径が異なる場合は、標準試料を対象として作成した検量線を用いてもよい。

20

【0048】

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

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

30

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【0049】

<負極>

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

40

【0050】

さらに、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素のうち少なくとも1種を含む材料も挙げられる。この材料は金属又は半金属の単体であっても合金であっても化合物であってもよく、ま

50

たこれらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものであってもよい。

【0051】

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

【0052】

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

10

【0053】

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

【0054】

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

20

【0055】

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

【0056】

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

30

【0057】

負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0058】

負極活物質の数平均粒子径は、好ましくは0.1 μm ～100 μm 、より好ましくは1 μm ～10 μm である。負極活物質の数平均粒子径は、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。

【0059】

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

40

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

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【0060】

正極及び負極の作製にあたって、必要に応じて用いられる導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維が挙げられる。導電助剤の数平均粒子径は、好ましくは0.1 μm ～100 μm 、より好

50

ましくは $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であり、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。また、バインダーとしては、例えば、P V D F、P T F E、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。

【0061】

<セパレータ>

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正負極の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極と負極との間にセパレータを備えると好ましい。セパレータとしては、公知のリチウムイオン二次電池に備えられるものと同様であってもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータとしては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜、紙が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製多孔膜が好ましい。合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、あるいは、これらのポリオレフィンと共に含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製など、耐熱樹脂製の多孔膜が用いられる。紙としてはセルロース製及びセルロースと合成樹脂の混合物からなるものが用いられる。

10

セパレータは、1種の微多孔膜を単層又は複数積層したものであってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。

【0062】

<電池の作製方法>

20

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述の電解液、正極、負極、必要に応じてセパレータを用いて、公知の方法により作製される。例えば、正極と負極とを、その間にセパレータを介在させて巻回して巻回構造の積層体にしたり、折り曲げや複数層の積層などによって積層体にしたりして成型する。次いで、電池ケース内にその積層体を収容して、本実施形態に係る電解液をケース内部に注液し、上記積層体を電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態のリチウムイオン二次電池を作製することができる。あるいは、ゲル化させた電解液を含む電解質膜を予め作製しておき、正極、負極、電解質膜、必要に応じてセパレータを折り曲げや積層によって積層体にして作製することができる。本実施形態のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形などが好適に用いられる。

30

【0063】

本実施形態の電解液は、高い電池特性と高い安全性とを同時に実現する電気化学デバイス用の有機電解液として使用され、例えば、リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタの電解液として使用される。リチウムイオン二次電池に適用した場合、具体的には、電解液がその性質に対して影響の小さいゲル化剤を含むため、特に、従来のポリマー電池に比べて放電容量を高く維持することができ、更にサイクル特性も優れたものとすることができる。また、電解液が上記特定のゲル化剤を含有することにより、電解液の電池外部への漏洩を防止できるのはもちろんのこと、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、その燃焼の危険性も更に低減することができる。

【0064】

40

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

【0065】

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

【0066】

(i) 電解液のゲル化能の評価

電解液をガラスサンプル瓶内で調製し、 25°C で2時間放置した後にサンプル瓶を上下

50

逆にして、その際の流動性を確認することでゲル化能を評価した。評価基準は下記のとおりである。

○：流動しない。

×：流動する。

【0067】

(ii) ゲル電解質の相転移温度測定

(株) 島津製作所製の示差走査熱量分析計「DSC-60」(商品名)を用いてゲル電解質(電解液)の相転移温度を測定した。アルミニウムサンプルパンにゲル電解質(電解液)を入れ、30℃から130℃まで5℃/分で昇温した時に得られる熱量ピークの頂点温度を、ゲルからゾルへの相転移温度とした。

10

【0068】

(iii) 電解液の電気伝導度測定

電解液をガラスサンプル瓶内で調製し、120℃に昇温した後、東亜ディーケーケー(株)製の電気伝導度計「CM-30R」(商品名)に繋いだ東亜ディーケーケー(株)製の電気伝導度測定用セル「CT-57101B」(商品名)を電解液の入ったサンプル瓶に挿入し、120℃での電解液の電気伝導度を測定した。その後、電気伝導度測定用セルを挿入したままサンプル瓶を30℃まで降温し、30℃での電解液の電気伝導度を測定した。

【0069】

(iv) 放電容量測定

20

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

【0070】

(v) 容量維持率測定(サイクル試験)

容量維持率の測定は、アスカ電子(株)製充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製恒温槽PLM-63S(商品名)を用いて行った。測定用のリチウムイオン電池として、(i)放電容量測定と同様の電池を用いた。充放電サイクル試験では、まず、6mAの定電流で充電し、4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で、合計3時間充電を行った。その後、6mAの定電流で放電し、3.0Vに到達した時点で再び、充電を繰り返した。充電と放電とを各々1回ずつ行うのを1サイクルとし、50サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの50サイクル目の放電容量を容量維持率とした。電池の周囲温度は25℃に設定した。

30

【0071】

(vi) 安全性試験(燃焼試験)

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

40

【0072】

(実施例1)

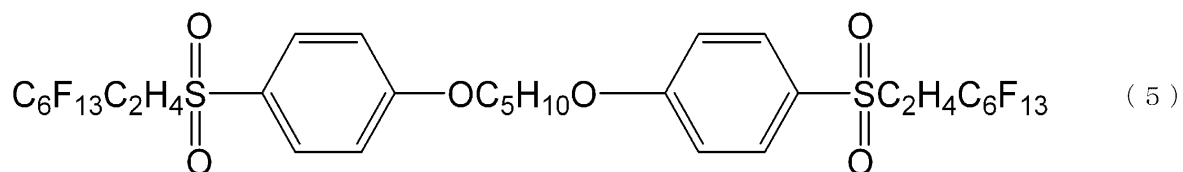
(1) 電解液の調製

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを質量比で1:2になるように混合し、その混合液に、LiPF₆を1mol/Lになるよう添加してゲル化されていない電

50

解液（A）を作製した。その電解液（A）に対してゲル化剤として下記式（5）で表される化合物を電解液の全体量に対して3質量%となるように添加し、110℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液（a）を得た。なお、電解液（a）は十分にゲル化したゲル電解質であった。

【化5】



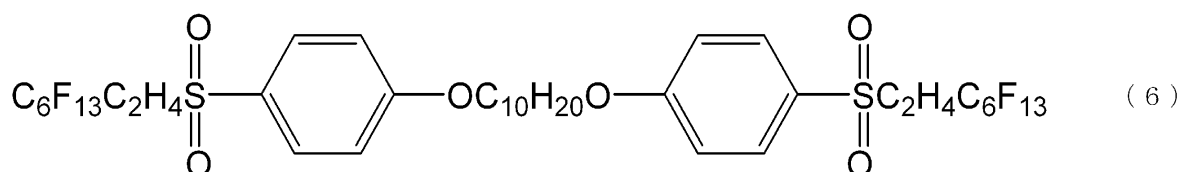
10

【0073】

（実施例2）

ゲル化剤として上記式（5）で表される化合物に代えて下記式（6）で表される化合物を添加し、その添加量を電解液の全体量に対して5質量%となるように添加した以外は実施例1における電解液（a）の調製と同様にして、電解液（b）を得た。

【化6】



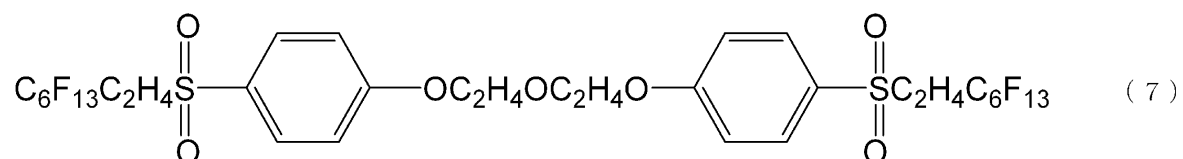
20

【0074】

（実施例3）

ゲル化剤として上記式（5）で表される化合物に代えて下記式（7）で表される化合物を添加し、その添加量を電解液の全体量に対して5質量%となるように添加し、加熱温度を95℃にした以外は実施例1における電解液（a）の調製と同様にして、電解液（c）を得た。

【化7】



30

【0075】

（実施例4）

プロピレンカーボネートにLiN(SO₂CF₂)₂を1モル/Lになるように添加してゲル化されていない電解液（B）を作製した。その電解液（B）に対してゲル化剤として上記式（6）で表される化合物を電解液の全体量に対して5質量%になるように添加し、110℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液（d）を得た。

【0076】

（実施例5）

ゲル化剤として上記式（6）で表される化合物に代えて上記式（7）で表される化合物を添加し、加熱温度を95℃にした以外は実施例4における電解液（d）の調製と同様にして、電解液（e）を得た

【0077】

（実施例6）

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとを質量比で1：1：2になるように混合し、その混合液に、LiBF₄を1.5モル/Lになるように添加してゲル化されていない電解液（C）を作製した。その電解液（C）に対してゲル化剤として上記式（6）で表される化合物を電解液の全体量に対して5質量%になるように

40

50

添加し、110℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液（f）を得た。

【0078】

（実施例7）

ゲル化剤として上記式（6）で表される化合物に代えて上記式（7）で表される化合物を添加し、加熱温度を95℃にした以外は実施例5における電解液（f）の調製と同様にして、電解液（g）を得た。

【0079】

（比較例1）

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

10

【0080】

（比較例2）

ゲル化剤を添加しない他は実施例6における電解液（f）の調製と同様にして、電解液（i）を得た。

【0081】

（比較例3）

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

20

【0082】

（比較例4）

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを質量比で1：2になるように混合し、リチウム塩を添加しないでゲル化されていない電解液（D）を作製した。その電解液（D）に対してゲル化剤として上記式（5）で表される化合物を電解液の全体量に対して5質量%になるように添加し、110℃に加熱して均一に混合した後、25℃に降温して電解液（k）を得た。

【0083】

（実施例8）

（2）正極の作製

30

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

【0084】

（3）負極の作製

40

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

【0085】

（4）電池組み立て

上述のようにして作製した正極と負極とをセパレータ（ニッポン高度紙工業（株）製、商品名「TF-40」）の両側に重ね合わせた積層体を、SUS製の円盤型電池ケースに

50

挿入した。次いで、その電池ケース内に70℃に加熱した電解液(a)を0.5mL注入し、積層体を電解液(a)に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池(小型電池)を作製した。このリチウムイオン二次電池を110℃で1時間保持した後、25℃まで降温して電池(a)を得た。

【0086】

(実施例9、比較例5)

電解液(a)に代えて、電解液(b)、電解液(h)をそれぞれ用いた以外は実施例5と同様にして、電池(b)、電池(h)を得た。

【0087】

(実施例10)

(2) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径11μmのリチウムのニッケル、マンガン及びコバルトとの混合酸化物と、導電助剤として数平均粒子径6.5μmのグラファイト炭素粉末と、同じく導電助剤としての及び数平均粒子径48nmのアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、100:4.2:1.8:4.6の質量比で混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドン(固形分68質量%)となるように投入して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径16mmの円盤状に打ち抜いて正極を得た。

【0088】

(3) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径12.7μmのグラファイト炭素粉末と、同じく負極活物質として数平均粒子径6.5μmのグラファイト炭素粉末と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース溶液(固形分濃度1.83質量%)と、同じくバインダーとしてジエン系ゴム(ガラス転移温度:-5℃、乾燥時の数平均粒子径:120nm、分散媒:水、固形分濃度40質量%)とを、90:10:1.44:1.76の固形分質量比で全体の固形分濃度が45質量%になるように混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ10μmの銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径16mmの円盤状に打ち抜いて負極を得た。

【0089】

(4) 電池組み立て

上述のようにして作製した正極(γ)と負極(δ)とをポリエチレンからなるセパレータ(膜厚25μm、空孔率50%、孔径0.1μm~1μm)の両側に重ね合わせた積層体を、SUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、その電池ケース内に70℃に加熱した電解液(c)を0.5mL注入し、積層体を電解液(c)に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池(小型電池)を作製した。このリチウムイオン二次電池を70℃で1時間保持した後、25℃まで降温して電池(c)を得た。

【0090】

(比較例6)

電解液(c)に代えて、電解液(h)を用いた以外は実施例10と同様にして、電池(h-2)を得た。

【0091】

(比較例7)

実施例8におけるものと同様にして作製した正極と負極とを電解液(j)の両側に重ね合わせた積層体を、SUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、積層体を電解液に浸漬することなく、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を70℃で1時間保持した後、25℃まで降温して電池(j)を得た。

【0092】

実施例1~7、比較例1~4の電解液(a)~(k)について、ゲル化能、相転移温度

10

20

30

40

50

、電気伝導度を測定した。結果を表1に示す。また、実施例8～10、比較例5～7の電池(a)、(b)、(c)、(h)、(h-2)、(j)について、放電容量と容量維持率とを測定した。結果を表2に示す。さらに、実施例1及び3、比較例1及び3の電解液(a)、(c)、(h)、(j)について、安全性試験を実施した。それらの結果を表3に示す。

【0093】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
電解液	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
添加量(質量%)	3	5	5	5	5	5	5	—	—	10	5
電解液のゲル化	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
電気伝導度(S/m)	120℃	0.78	0.72	0.80	0.60	0.65	0.68	0.73	0.83	0.79	0.42
	30℃	0.53	0.47	0.57	0.44	0.53	0.48	0.53	0.59	0.55	0.25
ゲル/ゾル転移温度(℃)	109	124	85	122	83	126	88	—	—	*	112

* 相転移型のゲルではないため、転移温度を有しない。

10

【0094】

【表2】

	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5	比較例6	比較例7
電池	a	b	c	h	h-2	j
放電容量 (mAh)	6mA	6.18	5.44	6.43	6.52	6.77
	18mA	2.68	2.15	2.59	2.28	2.58
容量維持率(%)	87.3	76.3	94.6	96.5	98.5	64.5

20

【0095】

【表3】

	実施例1	実施例3	比較例1	比較例3
電解液	a	c	h	j
安全性試験 (秒)	着火時間	1.82	1.67	0.5
	経過時間	24.1	29.3	1.7
	燃焼時間	39.8	35.8	17.4

30

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば携帯電話、携帯オーディオ、パソコンなどの携帯機器に加え、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車などの自動車用充電電池としての利用も期待される。

フロントページの続き

- (72)発明者 大橋 亜沙美
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 岡本 浩明
山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学内
- (72)発明者 森田 由紀
山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学内

審査官 赤樫 祐樹

- (56)参考文献 特開2007-191627 (JP, A)
特開2005-259641 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587