

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-165131

(P2004-165131A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO1M 10/40	HO1M 10/40 A	4C069
HO1G 9/035	HO1G 9/00 3O1D	5H029
HO1G 9/038	HO1G 9/02 311	
// CO7D 207/48	CO7D 207/48	
CO7D 207/50	CO7D 207/50	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-92638 (P2003-92638)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成15年3月28日 (2003.3.28)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2002-100429 (P2002-100429)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(32) 優先日	平成14年4月2日 (2002.4.2)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲
(31) 優先権主張番号	特願2002-283583 (P2002-283583)	(72) 発明者	水田 圭一郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成14年9月27日 (2002.9.27)	(72) 発明者	山本 由紀子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4C069 AA23 BC15 BC28 CC19 CC20
最終頁に続く			

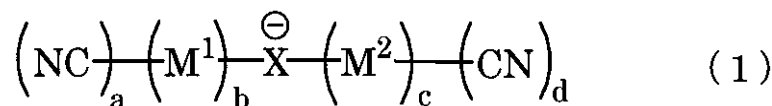
(54) 【発明の名称】新規溶融塩を用いたイオン伝導体

(57) 【要約】

【課題】イオン伝導度が向上し、しかも電極等への腐食性が抑制され、経時的に安定であり、また、高電位において電気化学的に安定である電解液用材料を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)；

【化1】



(式中、Xは、B、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表す。M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表す。aは、1以上の整数であり、b、c及びdは、0以上の整数である。)で表されるアニオンを必須としてなる電解液用材料。

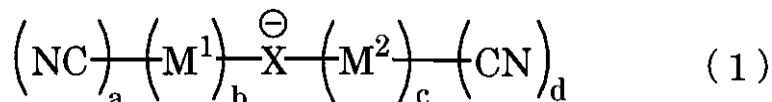
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)；

【化 1】



(式中、Xは、B、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表す。M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表す。aは、1以上の整数であり、b、c及びdは、0以上の整数である。)で表されるアニオンを必須としてなる

ことを特徴とする電解液用材料。

【請求項 2】

更に、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を含んでなる

ことを特徴とする請求項1記載の電解液用材料。

【請求項 3】

イオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩とを含んでなる電解液用材料であって、

該電解液用材料におけるイオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩との混合物の粘度は、300 mPa・s以下である

ことを特徴とする電解液用材料。

【請求項 4】

前記アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩は、リチウム塩である

ことを特徴とする請求項2又は3記載の電解液用材料。

【請求項 5】

更に、プロトンを含んでなる

ことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の電解液用材料。

【請求項 6】

更に、オニウムカチオンを有する有機化合物を含んでなる

ことを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の電解液用材料。

【請求項 7】

更に、有機溶媒を含んでなる

ことを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の電解液用材料。

【請求項 8】

前記電解液用材料は、0におけるイオン伝導度が0.5 mS/cm以上である

ことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の電解液用材料。

【請求項 9】

請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の電解液用材料を用いてなる

ことを特徴とするリチウム二次電池、電解コンデンサ又は電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学デバイスのイオン伝導体である電解液に好適に用いられる電解液用材料に関する。

【0002】

【従来技術】

電解液用材料は、イオン伝導による各種の電池等において広く用いられているものであり、例えば、一次電池、リチウム(イオン)二次電池や燃料電池等の充電及び放電機構を有する電池の他、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、太陽電池・エレクトロクロミッ

ク表示素子等の電気化学デバイスに用いられている。これらでは、一般に一对の電極とその間を満たすイオン伝導体である電解液から電池が構成されることになる。このようなイオン伝導体としては、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に、過塩素酸リチウム、 LiPF_6 、 LiBF_4 、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等の電解質を溶解した電解液が使用されている。このようなイオン伝導体においては、電解質が溶解することにより、カチオンとアニオンとに解離して電解液中をイオン伝導することになる。

【0003】

一般的ナリチウム(イオン)二次電池の一形態の断面模式図を図1に示す。このようなリチウム(イオン)二次電池においては、活性物質から形成される正極と負極とを有し、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶質として溶解した有機溶媒により構成される電解液により、正極と負極との間にイオン伝導体が形成されている。この場合、充電時には、負極において $\text{C}_6\text{Li}_6\text{C} + \text{Li} + e$ の反応が起こり、負極表面で発生した電子(e)は、電解液中をイオン伝導して正極表面に移動し、正極表面では、 $\text{CoO}_2 + \text{Li} + e \rightarrow \text{LiCoO}_2$ の反応が起こり、負極から正極へ電流が流れることになる。放電時には、充電時の逆反応が起こり、正極から負極へ電流が流れることになる。

10

【0004】

しかしながら、このような電気化学デバイスを構成する電解液においては、有機溶媒が揮発しやすく引火点が低いという問題点や、漏液が発生し易く、長期間の信頼性に欠けるといった問題点があることから、これらの問題点を改善することができる材料が求められていた。

20

【0005】

そこで、室温で液状の常温溶融塩を応用する検討が行われている(例えば、非特許文献1参照)。常温溶融塩としてはN-ブチルピリジウムやN-エチル-N-メチルイミダゾリウム等の芳香族4級アンモニウムのハロゲン化物とハロゲンアルミニウムとの錯体や2種類以上のリチウム塩の混合物等が知られている(例えば、非特許文献2参照)。しかしながら、前者の錯体はハロゲン化物イオンによる腐食性に問題があり、後者は熱力学的に不安定な過冷却液体で、経時的に固化するという問題点がある。

【0006】

一方、テトラフルオロホウ酸アニオンやビストリフルオロメタンスルホニルイミドアニオン等のイミダゾリウム塩やピリジウム塩は、電氣的に比較的安定であるため、近年盛んに検討がなされている。しかしながら、イオン伝導度等の性能が不十分であり、また、フッ素を含有しているため、電極の腐食等の問題があり、優れた基本性能を発揮するイオン伝導体を構成する材料とするための工夫の余地があった。

30

【0007】

またN-アルキル-N-メチルピロリジウム又は1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムのジシアノアミド塩について、熱的特性、粘度、定性的な電位安定性について研究を行い、このようなジシアノアミド塩が低粘度のイオン性液体として有用であることが開示されている(例えば、非特許文献3参照)。しかしながら、このようなジシアノアミド塩を電気化学デバイスのイオン伝導体の材料に適用する技術に関しては開示がなく、優れた基本性能を発揮するイオン伝導体を構成する材料とするための工夫の余地があった。

40

【0008】

ところで、シアノ置換メチド及びアミドを含むシアノ置換塩に関し、N-シアノ置換アミド、N-シアノ置換スルホンアミド、1,1,1-ジシアノ置換スルホニルメチド及び1,1,1-ジシアノアシルメチドから成る群から選択される少なくとも一種の塩とマトリックス材料とを含む電解質が開示されている(例えば、特許文献1参照)。この電解質においては、粉末の形態である塩を調製し、これをマトリックス材料である有機溶媒に溶解して液体電解質としたり、固体ポリマー電解質としたりすることとなる。また、有機マトリックス中に伝導種となるイオンドーパントを含有する固体伝導性材料に関し、例えば

50

、有機マトリックスとしてN - メチル - N - プロピルピロリジウムのジシアノアミド塩を、イオンドープメントとしてLiSO₃CF₃を用いたものが開示されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、これらの技術においては、電気化学デバイスのイオン伝導体として優れている電解液の材料に塩の形態とした化合物を適用し、かつ塩自体を液状のものとするのことに開示がなく、イオン伝導性を有する化合物において、優れた基本性能を発揮する電解液を構成する材料とするための工夫の余地があった。

【0009】

またカチオン性部分M⁺^mと結合するアニオン性部分を含むイオン性化合物に関し、カチオン性部分のMは、ヒドロキソニウム、ニトロソニウムNO⁺、アンモニウムNH₄⁺、原子価mを有する金属カチオン、原子価mを有する有機カチオン又は原子価mを有する有機金属カチオンであり、アニオン性部分は、式R_D-Y-C(C₂N)₂⁻又はZ-C(C₂N)₂⁻のうちの1つに相当するものであり、このイオン性化合物は、イオン伝導性材料等に用いることができることが開示されている(例えば、特許文献3参照。)。しかしながら、このようなイオン性化合物においては、アニオン性部分について、アニオンとなる元素が炭素原子(C)のみにより構成されるものであり、優れた基本性能を発揮する電解液を構成する好適な材料とするための工夫の余地があった。

10

【0010】

【非特許文献1】

小浦ら、J. Electrochem. Soc.、1993年、140、p. 602

【非特許文献2】

C. A. Angelillo、Nature、1933年、362、p. 137

20

【非特許文献3】

Douglas R. MacFarlaneら、Chem. Commun.、2001年、p. 1430 - 1431

【特許文献1】

特表2002-523879号公報(第1-7頁、第30-43頁)

【特許文献2】

国際公開第01/15258号パンフレット(第14-17頁)

【特許文献3】

特表2000-508677号公報(第1-12頁)

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度が向上し、しかも電極等への腐食性が抑制され、経時的に安定であり、また、高電位において電気化学的に安定である電解液用材料を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、イオン伝導体である電解液を構成する材料について種々検討した結果、塩の形態とすることにより揮発性がなくなつて安全に取り扱うことができることから、熔融塩に電解質を溶解した液体状態のイオン伝導体が有用であり、特定構造のアニオンを必須とすると、イオン伝導度に優れることから、イオン伝導体を構成する材料に好適であることに着目し、このような材料がフッ素原子を有さないこと等に起因して電極等への腐食性を抑制し、経時的に安定に機能することができるものであり、電解液を構成する液体材料として機能することができることを見だし、更にリチウム塩等のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を含んでなると、リチウムイオン電池等の電解液を構成する電解液用材料として好適であることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、イオン性液体とアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩とを含んでなり、これらの混合物の粘度を特定値以下とすると、電気化学デバイスの電解液を構成する液体材料として好適なものとなり、これによつても上記課題をみごとに解決することができることに想到した。更に、リチウム塩等のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ

40

50

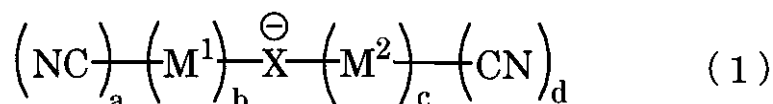
土類金属塩やプロトンを含んだ形態であると、リチウムイオン電池や燃料電池等のイオン伝導体として好適であること、特定構造のオニウムカチオンを有する有機化合物を含んだ形態であると、常温で溶融した状態を安定に保つ常温溶融塩となり、溶媒を含んでいないため、高温中で外部に揮発することがなく、長期間に耐える電気化学デバイスの電解液を構成する材料として好適なものとなることを見いだした。更に、有機溶媒を含んだ形態であると、イオン伝導度がより向上すること、また、0 でのイオン伝導度が特定値以上であると、電気化学デバイスの分野における電解液の構成材料として有用なものとなることを見だし、本発明に到達したものである。

【0013】

すなわち本発明は、下記一般式(1)；

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、Xは、B、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表す。M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表す。aは、1以上の整数であり、b、c及びdは、0以上の整数である。)で表されるアニオンを必須としてなる電解液用材料である。

本発明はまた、イオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩とを含んでなる電解液用材料であって、上記電解液用材料におけるイオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩との混合物の粘度は、300 mPa・s以下である電解液用材料でもある。

以下に、本発明を詳述する。

【0016】

本発明の電解液用材料は、上記一般式(1)で表されるアニオンを必須としてなる。すなわち、一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物を含んでなるが、上記アニオンは1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の電解液用材料とは、電気化学デバイスの電解液を構成する材料である媒体(溶媒)及び/又は電解質として好適に用いることができるものである。本発明においては、一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物が、室温(25)において、一定体積をもち、かつ流動性を有する液体であることが好ましく、具体的には、室温(25)で300 mPa・s以下の液体であることが好ましい。より好ましくは、200 mPa・s以下、更に好ましくは、100 mPa・s以下の液体である。

【0017】

上記一般式(1)において、Xは、B、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表す。これらの中でも、好ましい形態としては、N、Sである。また、M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表すが、それぞれ独立に、-S-、-O-、-SO₂-、-CO-から選ばれる連結基であり、好ましくは、-SO₂-、-CO-である。aは、1以上の整数であり、b、c及びdは、0以上の整数であるが、a及びdは、元素Xの価数によって決まることになり、例えば、Xが硫黄原子の場合、a=1及びd=0であり、Xが窒素原子の場合、a=2及びd=0、又は、a=1及びd=1である。これらの中でも、本発明における好ましい形態としては、ジシアノアミドアニオン、チオシアネートアニオンを必須とすることである。

【0018】

上記一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物としては、一般式(1)で表されるアニオン及びプロトンから形成される化合物；一般式(1)で表されるアニオンの有機塩；一般式(1)で表されるアニオンの無機塩が好適である。

10

20

30

40

50

上記一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物が一般式(1)で表されるアニオンの有機塩である場合、本発明の電解液用材料は、熔融塩として好適なものとなり、また、一般式(1)で表されるアニオンの無機塩である場合、電解質として好適なものとなる。なお、熔融塩とは、室温から80の温度範囲において液体状態を安定に保つことができるものである。

【0019】

本発明の電解液用材料中におけるこのようなアニオンの存在量としては、電解液用材料100質量%に対して、一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物が1質量%以上であることが好ましく、また、99.5質量%以下が好ましい。より好ましくは、5質量%以上であり、また、95質量%以下である。更に好ましくは、10質量%以上であり、また、90質量%以下である。

10

【0020】

上記一般式(1)で表されるアニオンの有機塩を形成するカチオンとしては、オニウムカチオンが好適である。すなわち本発明の電解液用材料は、更に、オニウムカチオンを有する有機化合物を含んでなることが好ましい。このオニウムカチオンを有する有機化合物は、本発明における一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物であってもよく、これとは別に添加された化合物であってもよい。

このようなオニウムカチオンと一般式(1)で表されるアニオンとを含む電解液用材料は、常温で熔融した状態を安定に保つ常温熔融塩となり、長期間に耐える電気化学デバイスのイオン伝導体の材料として好適なものとなる。このような一般式(1)で表されるアニオンの常温熔融塩を含むことは、本発明の好ましい形態の1つである。このように、本発明の電解液用材料は、新規熔融塩を用いたイオン伝導体の材料として好適である。

20

【0021】

上記オニウムカチオンとしては、下記一般式(2)；

【0022】

【化3】



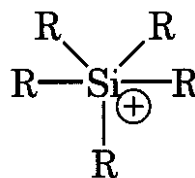
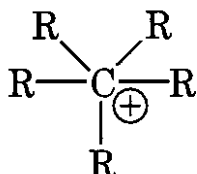
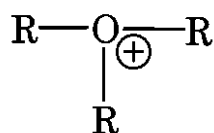
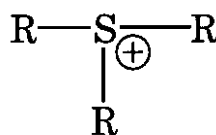
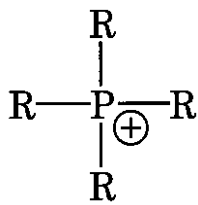
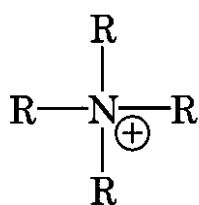
30

【0023】

(式中、Lは、C、Si、N、P、S又はOを表す。Rは、同一若しくは異なって、有機基であり、互いに結合していてもよい。sは、3、4又は5であり、元素Lの価数によって決まる値である。)で表されるものが好適であり、具体的には下記一般式；

【0024】

【化4】



10

【 0 0 2 5 】

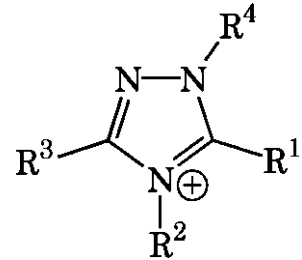
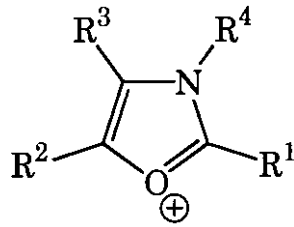
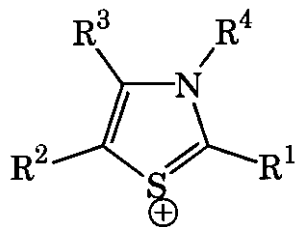
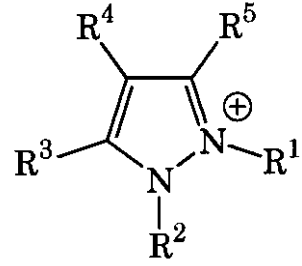
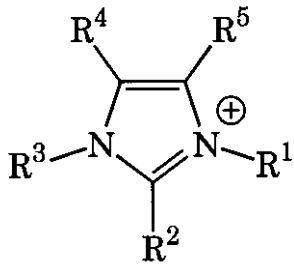
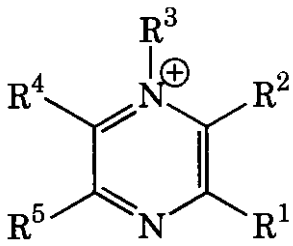
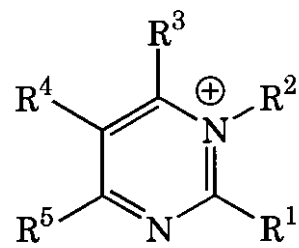
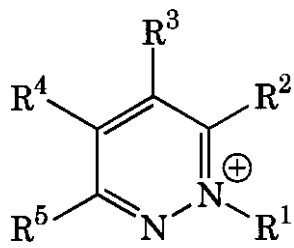
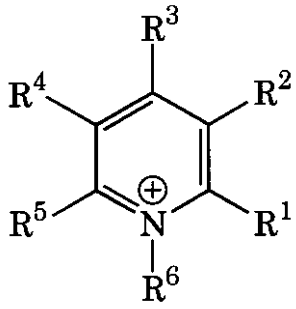
(式中、Rは、一般式(2)と同様である。)で表されるものが好適である。このようなオニウムカチオンは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、

20

(1) 下記一般式；

【 0 0 2 6 】

【 化 5 】



10

20

30

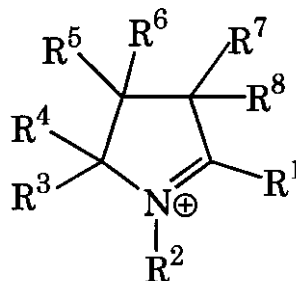
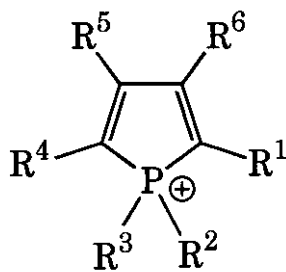
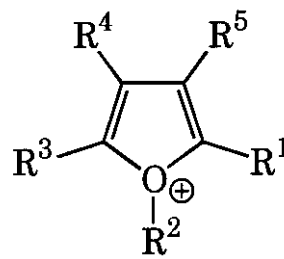
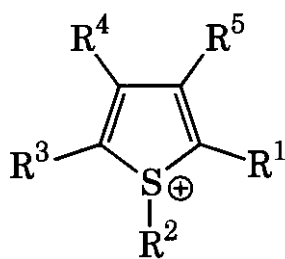
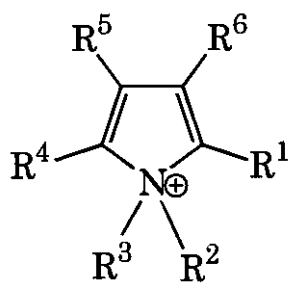
【 0 0 2 7 】

で表される 9 種類の複素環オニウムカチオン。

(2) 下記一般式 ;

【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



10

20

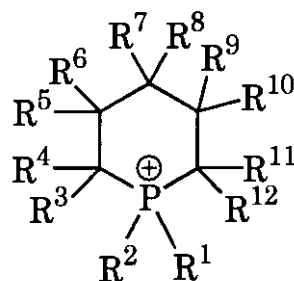
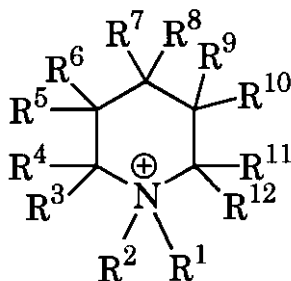
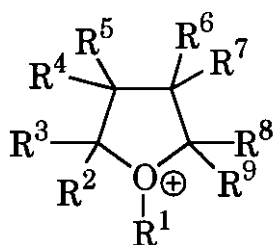
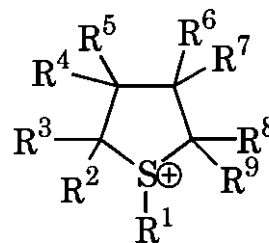
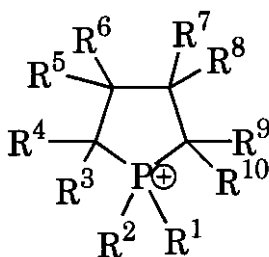
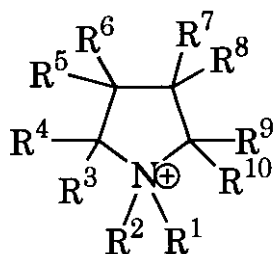
【 0 0 2 9 】

で表される 5 種類の不飽和オニウムカチオン。

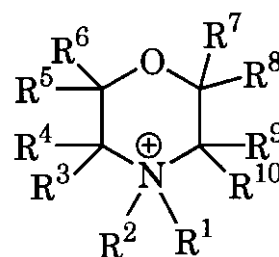
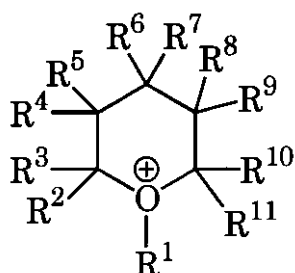
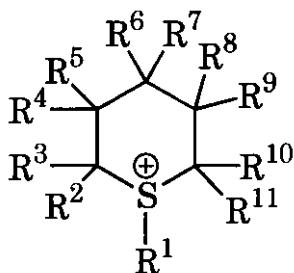
(3) 下記一般式 ;

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



10



20

【0031】

で表される9種類の飽和環オニウムカチオン。

上記一般式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、同一若しくは異なって、有機基であり、互いに結合していてもよい。

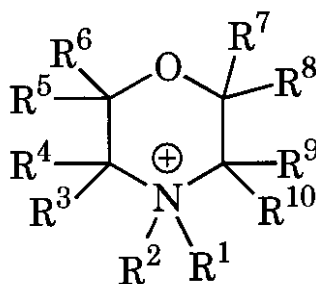
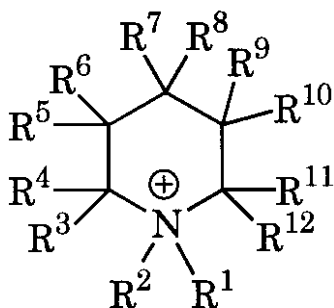
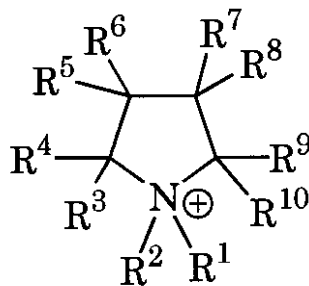
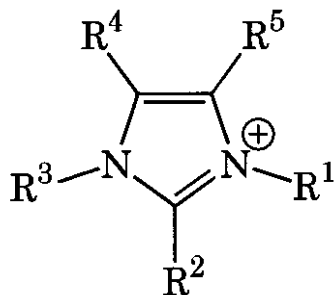
30

(4) R が $C_1 \sim C_8$ のアルキル基である鎖状オニウムカチオン。

このようなオニウムカチオンの中でも、より好ましくは、一般式(2)における L が窒素原子であるものであり、更に好ましくは、下記一般式；

【0032】

【化8】



10

20

30

40

50

【0033】

(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、上記と同様である。)で表される4種類のオニウムカチオンである。

上記 $R^1 \sim R^{12}$ の有機基としては、水素原子、フッ素原子、アミノ基、イミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホン基、スルフィド基や、直鎖、分岐鎖又は環状で、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含んでもよい炭素数1~18の炭化水素基、炭化フッ素基等が好ましく、より好ましくは水素原子、フッ素原子、シアノ基、スルホン基、炭素数1~8の炭化水素基、炭化フッ素基である。

【0034】

本発明の電解液用材料におけるオニウムカチオンの存在量としては、一般式(1)で表されるアニオン1molに対し、0.5mol以上が好ましく、また、2.0mol以下が好ましい。より好ましくは、0.8mol以上であり、また、1.2mol以下である。

【0035】

本発明の電解液用材料は、更に、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を含んでなるものであることが好ましい。この場合において、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩は、本発明における一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物であってもよく、これとは別に添加された化合物であってもよい。このようなアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を含んでなる本発明の電解液用材料は、電解質を含有するものとなり、電気化学デバイスの電解液の材料として好適なものとなる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好適であり、アルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩が好適である。より好ましくは、リチウム塩である。

【0036】

上記本発明における一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物とは別に添加された化合物としては、電解液中での解離定数が高い電解質塩であることが好ましく、 $LiCF_3SO_3$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 KCF_3SO_3 等のトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； $LiN(CF_3SO_3)_3$ 、 $LiN(CF_3CF_3SO_2)_2$

等のパーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 等のヘキサフロロリン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiClO_4 、 NaClO_4 等の過塩素酸アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiBF_4 、 NaBF_4 等のテトラフロロ硼酸塩； LiAsF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaAsF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩が好適である。これらの中でも、溶解性やイオン伝導度の点から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、パーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましい。

【0037】

上記電解液用材料としては、その他の電解質塩を含有していてもよく、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の過塩素酸の四級アンモニウム塩； $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 等のテトラフロロ硼酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 等の四級アンモニウム塩； $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 等の四級ホスホニウム塩等が好適であり、溶解性やイオン伝導度の点から、四級アンモニウム塩が好適である。

10

【0038】

本発明の電解液用材料における電解質塩の存在量としては、電解液用材料100質量%に対して、電解質塩0.1質量%以上が好ましく、また、50質量%以下が好ましい。0.1質量%未満であると、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなるおそれがある。50質量%を超えると、イオンの移動が大きく阻害されるおそれがある。より好ましくは、30質量%以下である。

【0039】

本発明の電解液用材料はまた、プロトンを含むことにより、水素電池を構成するイオン伝導体の材料として好適に用いることができるものとなる。このような、更に、プロトンを含んでなる電解液用材料は、本発明の好ましい形態の1つである。なお、本発明においては、解離してプロトンを発生することができる化合物を含むことにより、電解液中にプロトンが存在することになる。

20

【0040】

本発明の電解液用材料におけるプロトンの存在量としては、電解液用材料に対して、0.01mol/L以上が好ましく、また、10mol/L以下が好ましい。0.01mol/L未満であると、プロトンの絶対量が不足となってプロトン伝導度が小さくなるおそれがある。10mol/Lを超えると、プロトンの移動が大きく阻害されるおそれがある。

30

【0041】

本発明の電解液用材料は、更に、有機溶媒を含んでなることが好ましい。これにより、イオン伝導度がより向上することになる。有機溶媒は、1種又は2種以上を用いることができる。

上記有機溶媒としては、本発明の電解液用材料における他の構成要素との相溶性が良好であり、誘電率が大きく、電解質塩の溶解性が高く、沸点が60以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が好適である。また、含有水分量が低い有機溶媒（非水系溶媒）がより好ましい。

【0042】

上記有機溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類や炭酸ビニレン等の炭酸エステル類；プロピオン酸メチルや蟻酸メチル等の脂肪族エステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等の脂肪族ニトリル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；スルホラン等の硫黄化合物；ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N-ピニルピロリドン、リン酸エステル類が好適である。これらの中でも、炭酸エステル類、脂

40

50

肪族エステル類、エーテル類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0043】

本発明の電解液用材料は、本発明の作用効果を奏する限り、上記以外の構成要素を1種又は2種以上含んでいてもよく、例えば、各種無機酸化物微粒子を含有していてもよい。上記無機酸化物微粒子としては、非電子伝導性、電気化学的に安定なものが好適であり、またイオン伝導性を有するものがより好ましい。このような微粒子としては、
- アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、チタン酸バリウム、酸化チタン、ハイドロタルサイト等のイオン伝導性又は非電導性セラミックス微粒子が好適である。

【0044】

上記無機酸化物微粒子の比表面積としては、できるだけ大きいことが好ましく、BET法で $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。このような無機酸化物微粒子の結晶粒子径としては電解液における他の構成要素と混合できればよいが、大きさ(平均結晶粒径)としては $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

上記無機酸化物微粒子の形状としては、球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒、棒状等の種々の形状のものを用いることができる。

上記無機酸化物微粒子の添加量としては、電解液用材料に対して100質量%以下が好ましい。100質量%を超えると、逆にイオン伝導性を低下させるおそれがある。より好ましくは、0.1質量%以上であり、また、20質量%以下である。

【0045】

本発明の電解液用材料は、0におけるイオン伝導度が 0.5 mS/cm 以上であることが好ましい。0におけるイオン伝導度が 0.5 mS/cm 未満であると、本発明の電解液用材料を用いてなる電解液が、優れたイオン伝導度を保って経時的に安定に機能することが充分にはできなくなるおそれがある。より好ましくは、 2.0 mS/cm 以上である。

上記イオン伝導度の測定方法としては、SUS電極を用いたインピーダンスアナライザーHP4294A(商品名、東陽テクニカ社製)を用いて行う複素インピーダンス法により測定する方法が好適である。

【0046】

本発明はまた、イオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩とを含んでなる電解液用材料であって、上記電解液用材料におけるイオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩との混合物の粘度が、 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である電解液用材料でもある。このような電解液用材料を構成することになるイオン性液体と、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩とは、上述した電解液用材料を構成するものを用いることができる。

【0047】

上記混合物において、粘度が $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、イオン伝導度が十分に向上されたものとはならないこととなる。好ましくは、 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

上記粘度の測定方法としては、特に限定はないが、25において、TV-20形粘度計コーンプレートタイプ(トキメック社製)を用いて測定する方法が好適である。

【0048】

本発明の電解液用材料は、一次電池、リチウム(イオン)二次電池や燃料電池等の充電/放電機構を有する電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、太陽電池・エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適なものである。このような本発明の電解液用材料を用いてなるリチウム二次電池、電解コンデンサ又は電気二重層キャパシタもまた、本発明の1つである。

【0049】

本発明の電解液用材料を用いて電気化学デバイスを構成する場合、電気化学デバイスの好

10

20

30

40

50

ましい形態としては、基本構成要素として、イオン伝導体、負極、正極、集電体、セパレータ及び容器を有するものである。

【0050】

上記イオン伝導体としては、電解質と有機溶媒との混合物が好適である。有機溶媒を用いれば、一般にこのイオン伝導体は電解液と呼ばれるものになる。本発明の電解液用材料は、このようなイオン伝導体において、電解液における電解質や有機溶媒の代替として好適に適用することができ、本発明の電解液用材料をイオン伝導体の材料として用いてなる電気化学デバイスでは、これらのうちの少なくとも1つが、本発明の電解液用材料により構成されることになる。これらの中でも、電解液における有機溶媒の代替物として用いることが好ましい。

10

【0051】

上記有機溶媒としては、本発明の電解液用材料を溶解できる非プロトン性の溶媒であればよく、上述した有機溶媒と同様のものが好適である。ただし、2種類以上の混合溶媒にする場合、電解質がLiイオンを含むものである場合は、これらの有機溶媒のうち誘電率が20以上の非プロトン性溶媒と誘電率が10以下の非プロトン性溶媒からなる混合溶媒に溶解することにより電解液を調製することが好ましい。特にリチウム塩を用いる場合には、ジエチルエーテル、ジメチルカーボネート等の誘電率が10以下の非プロトン性溶媒に対する溶解度が低く単独では十分なイオン伝導度が得られず、また、逆に誘電率20以上の非プロトン性溶媒単独では溶解度は高いもののその粘度も高いために、イオンが移動しにくくなりやはり十分なイオン伝導度が得られないことになる。これらを混合すれば、適当な溶解度と移動度を確保することができ十分なイオン伝導度を得ることができる。

20

【0052】

上記イオン伝導体中における電解質濃度としては、 0.01 mol/dm^3 以上が好ましく、また、飽和濃度以下が好ましい。 0.01 mol/dm^3 未満であると、イオン伝導度が低いため好ましくない。より好ましくは、 0.1 mol/dm^3 以上、また、 1.5 mol/dm^3 以下である。

【0053】

上記負極材料としては、リチウム電池の場合、リチウム金属やリチウムと他の金属との合金が好適である。また、リチウムイオン電池の場合、重合体、有機物、ピッチ等を焼成して得られたカーボンや天然黒鉛、金属酸化物等のインターカレーションと呼ばれる現象を利用した材料が好適である。電気二重層キャパシタの場合、活性炭、多孔質金属酸化物、多孔質金属、導電性重合体が好適である。

30

【0054】

上記正極材料としては、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有酸化物； TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物； TiS_2 、 FeS 等の硫化物；ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が好適である。電気二重層キャパシタの場合、活性炭、多孔質金属酸化物、多孔質金属、導電性重合体が好適である。

【0055】

以下に本発明の電解液用材料を用いてなる(1)リチウム二次電池、(2)電解コンデンサ、及び、(3)電気二重層キャパシタについてより詳しく説明する。(1)リチウム二次電池

40

リチウム二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータ及び本発明の電解液用材料を用いてなるイオン伝導体を基本構成要素として構成されるものである。この場合、本発明の電解液用材料には電解質としてリチウム塩が含有されていることになる。このようなリチウム二次電池としては、水電解質以外のリチウム二次電池である非水電解質リチウム二次電池であることが好ましい。リチウム二次電池の一形態の断面模式図を図1に示す。このリチウム二次電池は、後述する負極活物質としてコークスを用い、正極活物質としてCoを含有する化合物を用いたものであるが、このようなリチウム二次電池において、充電時には、負極において $\text{C}_6\text{Li} + 6\text{C} + \text{Li} + \text{e}$ の反応が起こり、負極表面

50

で発生した電子 (e) は、電解液中をイオン伝導して正極表面に移動し、正極表面では、 $\text{CoO}_2 + \text{Li} + e \rightarrow \text{LiCoO}_2$ の反応が起こり、負極から正極へ電流が流れることになる。放電時には、充電時の逆反応が起こり、正極から負極へ電流が流れることになる。このように、イオンによる化学反応により電気を蓄えたり、供給したりすることとなる。

【 0 0 5 6 】

上記負極としては、負極活物質、負極用導電剤、負極用結着剤等を含む負極合剤を負極用集電体の表面に塗着して作製されるものであることが好ましい。負極合剤は、導電剤や結着剤の他にも各種添加剤を含有してもよい。

上記負極活物質としては、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料等が好適である。上記リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料としては、金属リチウム；熱分解炭素；ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス；グラファイト；ガラス状炭素；フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものである有機高分子化合物焼成体；炭素繊維；活性炭素等の炭素材料；ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー； $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物；アルカリ金属と合金化する Al、Pb、Sn、Bi、Si等の金属；アルカリ金属を格子間に挿入することのできる、 AlSi 、 Mg_2Si 、 NiSi_2 等の立方晶系の金属間化合物や、 $\text{Li}_{3-f}\text{G}_f\text{N}$ (G : 遷移金属) 等のリチウム窒素化合物等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、アルカリ金属イオンを吸蔵・放出できる金属リチウムや炭素材料がより好ましい。

10

20

【 0 0 5 7 】

上記負極用導電剤は、電子伝導性材料であればよく、鱗片状黒鉛等の天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン、銅、ニッケル等の金属粉末；ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維がより好ましい。負極用導電剤の使用量としては、負極活物質100重量部に対して、1～50重量部が好ましく、より好ましくは、1～30重量部である。また、負極活物質は電子伝導性を有するため、負極用導電剤を用いなくてもよい。

30

【 0 0 5 8 】

上記負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルピロリドン及びその共重合体等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルピロリドン及びその共重合体がより好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

上記負極用集電体としては、電池の内部において化学変化を起こさない電子伝導体であれ

50

ばよく、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂、銅やステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン等を付着又は被膜させたもの等が好適である。これらの中でも、銅や銅を含む合金がより好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。また、これらの負極用集電体の表面を酸化して用いることもできる。更に、集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。負極用集電体の形状としては、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体等が好適である。集電体の厚さとしては、1～500 μmが好適である。

【0060】

上記正極としては、正極活物質、正極用導電剤、正極用結着剤等を含む正極合剤を正極用集電体の表面に塗着して作製されるものであることが好ましい。正極合剤は、導電剤や結着剤の他にも各種添加剤を含有してもよい。

10

上記正極活物質としては、金属Li、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yJ_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}J_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}J_yO_4$ ； MnO_2 、 V_gO_h 、 Cr_gO_h （g及びhは、1以上の整数）等のリチウムを含まない酸化物等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記Jは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及びBから選ばれた少なくとも1種の元素を表す。また、xは、0 < x < 1.2であり、yは、0 < y < 0.9であり、zは、2.0 < z < 2.3であり、xは、電池の充放電により増減することとなる。また、正極活物質としては、遷移金属カルコゲン化合物、リチウムを含んでいてもよいバナジウム酸化物やニオブ酸化物、共役系ポリマーからなる有機導電性物質、シェブレル相化合物等を用いてもよい。正極活物質粒子の平均粒径としては、1～30 μmであることが好ましい。

20

【0061】

上記正極用導電剤としては、用いる正極活物質の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であればよく、上述した負極用導電剤と同様のもの；アルミニウム、銀等の金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー；酸化チタン等の導電性金属酸化物等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末がより好ましい。正極用導電剤の使用量としては、正極活物質100重量部に対して、1～50重量部が好ましく、より好ましくは、1～30重量部である。カーボンブラックやグラファイトを用いる場合には、正極活物質100重量部に対して2～15重量部とすることが好ましい。

30

【0062】

上記正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、上述した負極用結着剤におけるスチレンブタジエンゴム以外のものや、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンがより好ましい。

【0063】

上記正極用集電体としては、用いる正極活物質の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であればよく、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂、アルミニウムやステンレス鋼の表面に炭素、チタン等を付着又は被膜させたもの等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム又はアルミニウムを含む合金が好ましい。また、これらの正極用集電体の表面を酸化して用いることもできる。更に、集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。正極用集電体の形状及び厚さとしては、上述した負極集電体と同様である。

40

【0064】

上記セパレータは、大きなイオン透過度と、所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔性薄膜であることが好ましく、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を有するものであることが好ましい。材質としては、耐有機溶剤性と疎水性の点から、ポリエチレン、

50

ポリプロピレン等ポリオレフィン系ポリマーの多孔性合成樹脂フィルム、ポリプロピレン、フッ素化ポリオレフィン等の有機材料からなる織布もしくは不織布、ガラス繊維、無機材料からなる織布もしくは不織布等が好適である。セパレータが有する細孔の孔径としては、電極から脱離した正極活物質や負極活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。セパレータの厚さとしては、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、であることが好ましく、より好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、空隙率としては、 $30 \sim 80\%$ であることが好ましい。

また、セパレータの表面は予めコロナ放電処理、プラズマ放電処理、その他界面活性剤を用いた湿式処理により、その疎水性が低減するように改質しておくことが好ましい。これによりセパレータの表面及び空孔内部の濡れ性が向上し、電池の内部抵抗の増加を極力抑制することが可能となる。

10

【0065】

上記リチウム二次電池としては、ポリマー材料に、電解液を保持させたゲルを正極合剤又は負極合剤に含ませたり、電解液を保持するポリマー材料からなる多孔性のセパレータを正極又は負極と一体化することで構成されるものであってもよい。上記ポリマー材料としては、電解液を保持できるものであればよく、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等が好ましい。

上記リチウム二次電池の形状としては、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、偏平形、角形、電気自動車等に用いる大形等が挙げられる。

【0066】

20

(2) 電解コンデンサ

電解コンデンサは、陽極箔、陰極箔、陽極箔と陰極箔との間に挟まれたセパレータである電解紙、リード線及び本発明の電解液用材料を用いてなるイオン伝導体を基本構成要素として構成されているものである。電解コンデンサの一形態の斜視図を図2(a)に示す。このような電解コンデンサとしては、アルミ電解コンデンサが好適である。アルミ電解コンデンサの一形態の断面模式図を図2(b)に示す。このようなアルミ電解コンデンサとしては、電解エッチングで細かな凹凸を作って粗面化したアルミ箔の表面に電解陽極酸化によって形成した薄い酸化被膜(酸化アルミニウム)を誘電体とするものが好適である。

【0067】

30

(3) 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、負極、正極及び本発明の電解液用材料を用いてなるイオン伝導体を基本構成要素として構成されているものであり、好ましい形態としては、対向配置した正極及び負極からなる電極素子に、イオン伝導体である電解液を含ませたものである。このような電気二重層キャパシタの一形態の断面模式図及び電極表面の拡大模式図を図3に示す。

【0068】

上記正極及び負極は、分極性電極であり、電極活物質として活性炭繊維、活性炭粒子の成形体、活性炭粒子等の活性炭と、導電剤と、バインダー物質とから構成され、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体として使用することが好適である。このような構成を有する電気二重層キャパシタにおいては、図3の拡大図に示されるように、イオンの物理的な吸・脱着により分極性電極と電解液との界面に生成する電気二重層に電荷が蓄えられることとなる。

40

【0069】

上記活性炭としては、平均細孔径が 2.5 nm 以下であるものが好ましい。この活性炭の平均細孔径は、窒素吸着によるBET法によって測定されることが好ましい。活性炭の比表面積としては、炭素質種による単位面積あたりの静電容量(F/m^2)、高比表面積化に伴う嵩密度の低下等により異なるが、窒素吸着によるBET法により求めた比表面積としては、 $500 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1000 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

【0070】

50

上記活性炭の製造方法としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、又は、それらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、メソフェーズカーボン、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、イオン交換樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等の原料を炭化した後、賦活して製造する賦活法を用いることが好ましい。

【0071】

上記賦活法としては、(1)炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガス等と接触反応させるガス賦活法、(2)炭化された原料に、塩化亜鉛、リン酸、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、ホウ酸、硝酸等を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る薬品賦活法が挙げられ、いずれを用いてもよい。

10

【0072】

上記賦活法により得られた活性炭は、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガス雰囲気下で、好ましくは500~2500、より好ましくは700~1500で熱処理することが好ましく、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させてもよい。活性炭の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等が挙げられる。粒状の場合においては、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30µm以下であることが好ましい。

20

上記電極活物質としては、活性炭以外にも上述の高比表面積を有する炭素材料を用いてもよく、例えば、カーボンナノチューブやプラズマCVDにより作製したダイヤモンド等を用いてもよい。

【0073】

上記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバー等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックがより好ましい。導電剤の配合量としては、活性炭の嵩密度等によっても異なるが、活性炭を100質量%とすると、5~50質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。

30

【0074】

上記バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシルメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。バインダー物質の配合量としては、活性炭の種類と形状等によっても異なるが、活性炭を100質量%とすると、0.5~30質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。

【0075】

上記正極及び負極の成形方法としては、(1)活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加混合した後、プレス成形して得る方法、(2)活性炭とピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合、成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体を得る方法、(3)活性炭とバインダー物質又は活性炭のみを焼結して電極とする方法等が好適である。炭素繊維布を賦活処理して得られる活性炭繊維布を用いる場合は、バインダー物質を使用せずにそのまま電極として使用してもよい。

40

【0076】

上記電気二重層キャパシタには、セパレータを分極性電極に挟み込む方法や、保持手段を用いることにより分極性電極を間隔を隔てて対向させる方法等により、分極性電極が接触や短絡することを防ぐことが好ましい。セパレータとしては、使用温度域において熔融塩等と化学反応を起こさない多孔性の薄膜を用いることが好適である。セパレータの材質と

50

しては、紙、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維等が好適である。

上記電気二重層キャパシタの形状としては、コイン型、巻回型、角型、アルミラミネート型等が挙げられ、いずれの形状としてもよい。

【0077】

本発明による電解液用材料を用いてなるリチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスは、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の各種用途に好適に用いることができるものである。

【0078】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に記載の「部」は、「重量部」を示す。

【0079】

実施例1〔N-メチル-N-ブチルピロリジウムジシアノアミドの合成〕

温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、攪拌装置、及び、滴下漏斗を備えたフラスコに、ジシアノアミド銀11.7g(67mmol)、ヨウ化N-メチル-N-ブチルピロリジウム16.4g(61mmol)、イオン交換水150gを仕込み、窒素気流下で温度を50に保ちながら、12時間、攪拌した。その後、イオン交換水不溶部をろ過分離し、ロータリーエバポレーターを用いて、揮発分を除去した後、反応物を得た。次いで、その反応物をジクロロメタンに溶解させ無水硫酸マグネシウムを加え、1晩放置し乾燥させた。その後、硫酸マグネシウムをろ過除去し、ジクロロメタンをロータリーエバポレーターを用いて除去し、100、6時間、減圧下で乾燥させ、N-メチル-N-ブチルピロリジウムジシアノアミド(以下、MBPyDCAと略す)を得た(11.4g、収率90%)。

【0080】

実施例2〔1-メチル-2-エチル-3-ブチルイミダゾリウムジシアノアミドの合成〕

実施例1におけるヨウ化N-メチル-N-ブチルピロリジウムの代わりに、臭化1-メチル-2-エチル-3-ブチルイミダゾリウム14.9g(61mmol)を用いた以外同様の操作を行い、1-メチル-2-エチル-3-ブチルイミダゾリウムジシアノアミド(以下、MEBImDCAと略す)を得た(12.3g、収率87%)。

【0081】

実施例3〔N-メチル-N-ブチルピロリジウムチオシアネートの合成〕

実施例1におけるジシアノアミド銀の代わりに、チオシアネート銀10.1g(61mmol)を用いた以外同様の操作を行い、N-メチル-N-ブチルピロリジウムチオシアネート(以下、MBPyTCAと略す)を得た(11.2g、収率92%)。

【0082】

実施例4

実施例1におけるヨウ化Nメチル-N-ブチルピロリジウムの代わりに、臭化Nメチル-N-ブチルピロリジウム13.5g、ジシアノアミド銀量を16gに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、MBPyDCAとを得た。

【0083】

実施例5~7、比較例1~2

表1に記載の配合割合で、実施例4の合成物(MBPyDCA)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(以下、LiTFSIと略す)を脱水テトラヒドロフラン中で攪拌混合することで均一の溶液を得た後、テトラヒドロフランを減圧除去することによって電解質を得た。なお、比較例として、N-メチル-N-ブチルピロリジウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(以下、MBPyTFSIと略す)を用いた例も示す。更に、表1に電解質のイオン伝導度(60、25、0及び-20、S/cm)及び、粘度(25、mPa)の評価結果を示す。なお、イオン伝導度の評価はSUS電極を用い

10

20

30

40

50

てインピーダンスアナライザーHP4294A（商品名、東陽テクニカ社製）を用いて複素インピーダンス法により行った。また、粘度は、TV-20形粘度計 コーンプレートタイプ（トキメック社製）を用いて測定した。

【0084】

【表1】

		実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
組成	MBPyDCA	100部	100部	100部	—	—
	MBPyTFSI	—	—	—	100部	100部
	LiTFSI	—	10部	—	—	10部
	H ₂ O	—	—	0.1部	—	—
イオン伝導度 ($\times 10^3$)	60°C	12.0	9.5	19.0	3.6	2.4
	25°C	14.2	4.5	17.0	2.0	0.7
	0°C	5.9	1.5	8.2	—	0.2
	-20°C	2.0	0.5	4.0	—	0.1
粘度		—	60	20	—	136

10

【0085】

表1について、以下に説明する。MBPyDCAとは、実施例4で合成したN-メチル-N-ブチルピロリジウムジシアノアミドであり、MBPyTFSIとは、N-メチル-N-ブチルピロリジウムビストリフルオロメタンスルホンイミドであり、LiTFSIとは、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドである。

20

【0086】

実施例8〔リチウムジシアノアミドの合成〕

300mlのオートクレーブ中に、ジシアノアミドナトリウム31.5g(0.35mol)、塩化リチウム10.0g(0.24mol)、テトラヒドロフラン(以下、THFと略す)140gを仕込み、系内をスターラーで攪拌しながら、該オートクレーブを、温度110の油浴に48時間浸漬させた。次いで、THF不溶部をろ過分離し、ロータリーエバポレーターを用いて、揮発分を除去した後、残渣を110、減圧下で5時間、乾燥させ、リチウムジシアノアミドを得た(14.6g、収率85%)。その後、精製のため、アセトニトリルを用いて再結晶を行い、白色の板状結晶が得られ、120、10時間、減圧下で乾燥させた。元素分析の結果、炭素：32.8、窒素：57.5、水素0.1であった。

30

【0087】

実施例9

温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、攪拌装置、及び、滴下漏斗を備えたフラスコに、メチルピロリジン85g(1.0mol)と2-ブタノン(以下、MEKと記す)400gを仕込み、窒素気流下で50に保ちながら、n-ブチルプロマイド205.5g(1.5mol)を2時間かけて滴下し、さらに、2時間、80を保ち、反応を終了した。次いで、反応液をろ過して、やや黄白色結晶のN-メチル-N-ブチルピロリジウムプロマイド(以下、MBPyBrと記す)を得た。その後、この結晶をMEKで2回洗浄して白色のMBPyBr187g(収率90%)を得た。

40

次いで、ナトリウムジシアノアミド(アルドリッチ(Aldrich)製)89g(1.0mol)をイオン交換水に溶解させ、ろ過して不溶分を除去した後、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、攪拌装置、及び、滴下漏斗1Lのセパラブルフラスコに仕込み、25で攪拌させた。次いで、硝酸銀169g(1.0mol)をイオン交換水360gに溶解させ、この水溶液を1時間かけて滴下した。この時、系内の温度は40以下に保持した。滴下終了後、更に3時間攪拌した後、吸引ろ過を行い、ケーキ状のAgDCAを得

50

た。この Ag D C A は固形分 85% であった。

【0088】

次いで、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、及び、攪拌装置を備えたフラスコに、上記ケキ状 Ag D C A 92.7 g (0.45 mol)、及び、イオン交換水 300 g を加え、室温で分散させた。次いで、M B P y B r 62.4 g (0.30 mol) をイオン交換水 300 g に溶解させ、上記、Ag D C A 分散水溶液に 2 時間かけて滴下した。この時、系内は 30 以下に保持した。滴下終了後、さらに、24 時間、室温で攪拌した。その後、吸引ろ過（フィルター：メンブランセルロース混合エステルタイプ、孔径 0.2 μm）で沈殿物を除去し、そのろ液をロータリーエバポレーターを用いて、50、10~200 mmHg で揮発分を除去した。次いで、60、3 日間、減圧下で乾燥させ、M B P y D C A を得た。 10

【0089】

実施例 10

電解液材料 1 の調製：実施例 4 で合成した M B P y D C A に対して実施例 8 で合成したリチウムジシアノアミドを 0.35 mol/kg になるように添加し、完全に溶解させ電解液材料 1 を得た。この電解液材料 1 のサイクリックボルタンメトリー測定を実施した。測定用セルは作用極としてニッケル、対極および参照極としてリチウム金属を有する SUS 製密閉型のものを用いた。作用極を Li/Li⁺ に対して 2.0~5.0 V の範囲で 2 mV/s の速度で電位の掃引を行い、そのときの電位に対する電流量を測定した。測定の結果、図 4 に示すように本電解液材料 1 は Li/Li⁺ に対して 4 V から 5 V の範囲で大きな電流が流れることなく、電気化学的に安定であることがわかった。 20

【0090】

比較例 3

電解液材料 2 の調製：M B P y T F S I に対して Li T F S I を 0.35 mol/kg になるように添加し、完全に溶解させ電解液材料 2 を得た。この電解液材料 2 で実施例 10 と同様のセルを作成し、作用極を Li/Li⁺ に対して 2.0~5.0 V の範囲で 2 mV/s の速度で電位の掃引を行い、そのときの電位に対する電流量を測定した。図 5 に示すように本電解液材料 2 は 4~5 V の範囲で比較的大きな電流が流れ、この電位範囲で電気化学的に不安定であることがわかった。

【0091】

実施例 11

電解液材料 3 の調製：実施例 9 で合成した M B P y D C A に対して実施例 8 で合成したリチウムジシアノアミドを 0.70 mol/kg になるように添加し、溶解させ電解液材料 3 を得た。

【0092】

< 正極の作製 > コバルト酸リチウム 85 重量% と、導電剤のアセチレンブラック 5 重量% と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 10 重量% とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、20 μm のアルミ箔の片面に塗布して乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径 12 mm のポンチで打ち抜いて作製した。

< 負極の作製 > 厚さ 0.5 mm のリチウムホイルを直径 14 mm のポンチで打ち抜いて作製した。 40

< セパレーター > 厚さ 20 μm のポリエチレン製微多孔膜（旭化成社製ハイポア N9620）の両面をコロナ表面処理装置を用いて処理した後、直径 15 mm のポンチで打ち抜いて作製した。

< 電池の組み立て > アルゴン雰囲気ドライボックス内で、CR2032 型コインセルを使用して、リチウム二次電池を作製した。すなわち、正極缶の上に正極を置き、その上に両面をコロナ処理したセパレーターを置き、電解液材料 3 を十分にしみ込ませた後、ポリプロピレン製ガセットで押さえた後、負極を置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、再び電解液材料 3 を電池内に十分満たした後、負極缶を載せて電池を封口した。

< 電池の評価 >

作製したコイン型リチウム二次電池について、0.1Cの定電流レートにて4.2V~3.0Vの範囲にて充放電試験を行った。その結果、1サイクル目の充電容量が140mAh/g、放電容量が129mAh/g、充放電効率は92%であり、リチウム二次電池として十分作動することがわかった。

【0093】

以上の結果により本発明での電解質は優れたイオン伝導度を有すること、及び、高電位においても電気化学的に安定であることが示された。

【0094】

【発明の効果】

本発明の電解液用材料は、上述の構成よりなり、イオン伝導度が向上し、電極等への腐食性がなく、経時的に安定であり、また、高電位においても電解質塩が分解することが抑制され、電気化学的にも安定なものであることから、イオン伝導体を構成する電解液用材料として好適であり、一次電池、リチウム（イオン）二次電池や燃料電池等の充電及び放電機構を有する電池の他、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、太陽電池・エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスに好適に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池の一形態を示す断面模式図である。

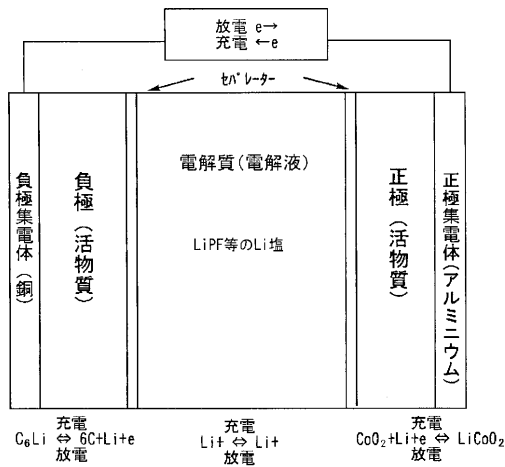
【図2】(a)は、電解コンデンサの一形態を示す斜視図であり、(b)は、アルミ電解コンデンサの一形態を示す断面模式図である。

【図3】電気二重層キャパシタの一形態を示す断面模式図及び電極表面の拡大模式図である。

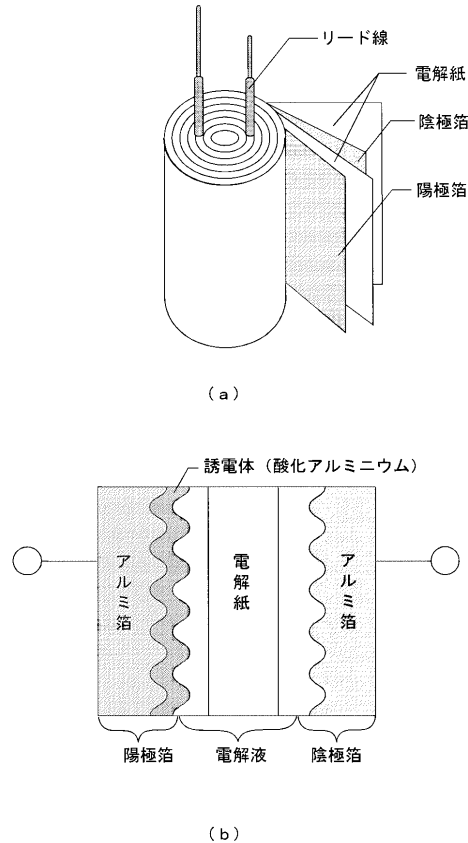
【図4】実施例10のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示したグラフである。

【図5】比較例3のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示したグラフである。

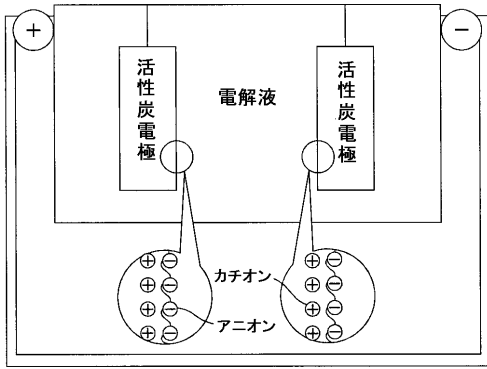
【図1】



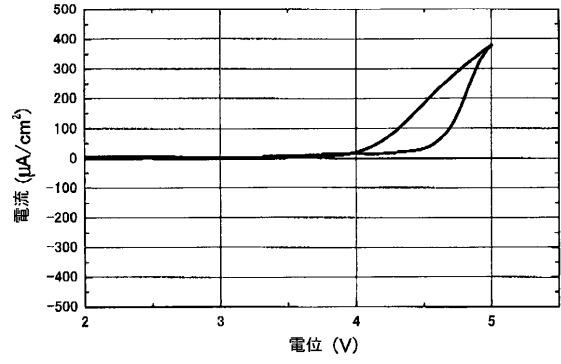
【図2】



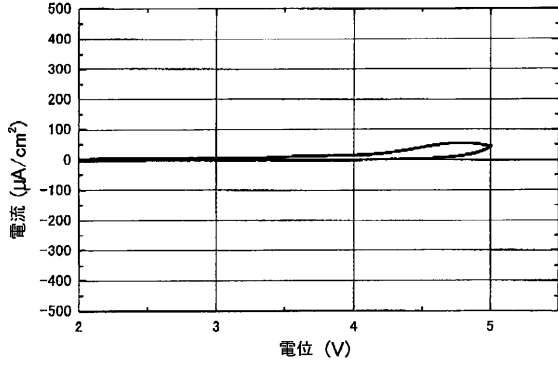
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 7 D 233/56

F I

C 0 7 D 233/56

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ07 AJ13 AK02 AK03 AK05 AK16 AK18 AL01 AL02
AL03 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL18 AM03 AM04
AM05 AM07 AM09 CJ08 HJ02 HJ10 HJ20