

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4698575号
(P4698575)

(45) 発行日 平成23年6月8日 (2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月11日 (2011.3.11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/40 A
HO 1 G 9/035 (2006.01)	HO 1 G 9/02 3 1 1
CO 7 D 295/08 (2006.01)	CO 7 D 295/08 CSP Z

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-353819 (P2006-353819)	(73) 特許権者	000206901
(22) 出願日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		大塚化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-511389 (P2005-511389) の分割		大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号
原出願日	平成16年6月30日 (2004.6.30)	(73) 特許権者	000162847
(65) 公開番号	特開2007-112811 (P2007-112811A)		ステラケミファ株式会社
(43) 公開日	平成19年5月10日 (2007.5.10)		大阪府大阪市中央区淡路町 3 丁目 6 番 3 号
審査請求日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		NMプラザ御堂筋
(31) 優先権主張番号	特願2003-270225 (P2003-270225)	(74) 代理人	100081536
(32) 優先日	平成15年7月1日 (2003.7.1)		弁理士 田村 巖
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	西田 哲郎
			大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地 ス テラケミファ株式会社内

最終頁に続く

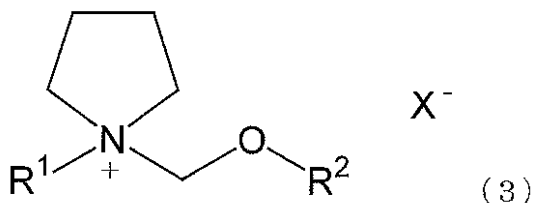
(54) 【発明の名称】 第4級アンモニウム塩および電解質並びに電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (3) で表される第4級アンモニウム塩のみからなり、フルオロベンゼンを含まない電解質。

【化 1】



10

(式中、 $R^1 \sim R^2$ は、共にメチル基を示す。 X^- は、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 記載の電解質を含むことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項 3】

請求項 1 記載の電解質と、有機溶媒 (フルオロベンゼンを含まない) とを含んでなることを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項 4】

20

有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる１種または２種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 5】

有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる１種または２種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 6】

有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

10

【請求項 7】

有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 8】

有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 9】

有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 10】

20

有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる２種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 11】

有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 12】

請求項2～11のいずれかに記載の電解液を用いたことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 13】

請求項2～11のいずれかに記載の電解液を用いたことを特徴とするキャパシタ。

30

【請求項 14】

請求項2～11のいずれかに記載の電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第４級アンモニウム塩および電解質、電解液並びに電気化学デバイスに係る。詳しくは、有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性が高い電解質として使用できる機能性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

40

近年、バッテリーやキャパシタをはじめとする電気化学デバイスの出力密度、エネルギー密度向上の要求が高まっており、耐電圧性の観点から電解液は水系よりも有機系が多用されてきている。有機電解液としてはプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にアルカリ金属塩や固体アンモニウム塩を溶解させた例が挙げられ、前者はリチウムイオン電池用の電解液として、後者は電気二重層キャパシタ用の電解液として使用されている。有機電解液は水系に比べて電気伝導性が劣っており、電気伝導性を向上するために有機溶媒や電解質に関する研究が数多くおこなわれてきた。この結果、特許文献１（特開平３－５８５２６号公報）では電気二重層キャパシタの電解質として非対称型アンモニウム塩が示されている。テトラアルキルアンモニウム塩の種類と電気伝導性については U e e t a l . , J . E l e c t r o c h e m . S o c . 1 4 1 (2 9 8 9) 1 9 9 4 で詳細

50

に検討されており、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが用いられているのが一般的である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

こうした固体状電解質を溶媒に溶解させた非水電解液では、電解液の電気伝導性は電解質の濃度とともに変化する。濃度の上昇とともに電解液中のイオン濃度が増加することによって電気伝導度が増加するがやがて極大点に達する。電気伝導度が極大点に達し減少し始めるのは電解液中にイオンの数が増すにつれて、溶媒－イオン、イオン－イオン間の相互作用の増大によって電解質が解離しにくくなり、同時に電解液の粘度が増加するためと考えられている。電解質濃度がさらに増加するとそれ以上解離できなくなり、電解質濃度が飽和する。したがって電解質濃度を高めようとした場合には電解質が溶解しにくくなるといった問題があった。また高濃度の電解質を溶解させた電解液を低温環境下で使用すると塩の析出が生じ、電解液の電気伝導性が悪くなってしまうといった問題も生じる。電解質の解離度を高めるには通常高誘電率溶媒が好まれ、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γブチロラクトン等が使われてきた。また電解質にはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート等が好適に用いられてきたが、これらの電解質は高誘電率溶媒には比較的溶解するものの、常温において2 M程度が限界であり、それ以上の濃度、又は低温域では結晶の析出が生じるといった不具合があった。また低誘電率溶媒にはほとんど溶解せず、電解液としては使用できないレベルであった。

【0004】

また高電圧を求める使用において、溶媒にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γブチロラクトン等を使用した場合、電解質を高耐電圧タイプに変換しても溶媒の分解電圧に支配されてしまい、従来のキャパシタの動作電圧は2.5 V程度が上限であった。2.5 Vを超える電圧で動作させると電解液（主に溶媒）の電気化学的分解が起こり性能の著しい劣化、ガス発生等の好ましくない現象が発生する。ハイブリッド自動車、電気自動車のような移動体のエネルギーストレージデバイスとしてのキャパシタの応用においてはエネルギー密度の向上が求められており、動作電圧の向上はエネルギー密度を向上させる有効な手段であるが、従来の電解液では耐電圧を向上することが不可能であり、より耐電圧の高い、電解質、溶媒が求められていた。より耐電圧の高い溶媒として鎖状カーボネート系が挙げられるが、誘電率の低いこれらの溶媒には従来のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート等といった電解質は溶解度が低く、電解液としては使用できないレベルであった。

【0005】

近年、融点を常温近傍にもつ塩、或いは融点が常温以下である塩（常温溶融塩）が見出されている。こうした塩は常温において固体であっても通常の電解質に比べて高濃度に有機溶媒に溶解することが知られている。また常温溶融塩は特定の有機溶媒とは任意の割合でまざり合う。それゆえ、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解しても達成できなかった高濃度の電解液が得られ、しかも高濃度でありながら低温環境下でも塩が析出するといった問題が生じにくい。さらに常温溶融塩は塩そのものが液体であるため、塩単体を電解液として使用することも可能である。

【0006】

一方、常温溶融塩は液体でありながら、イオンのみからなることから蒸気圧が低く難燃性であることが知られている。それゆえ、常温溶融塩を有機溶媒に高濃度に溶解することにより、電解液を難燃化することが可能である。

【0007】

代表的な常温溶融塩として1－エチル－3メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI・BF₄）が挙げられる。EMI・BF₄は高い電気伝導性をもちリチウム二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学デバイスへの応用が検討されてき

た。しかしながら、イミダゾリウム塩の電気化学的安定性は4 V程度であり、電気二重層キャパシタへ適用した場合、動作電圧は2.5 V程度が上限となり、応用の幅が広がらない状況である。

【0008】

近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討されている。例えば、特許文献2（特許第2981545号公報）に示されるようなカチオン成分に脂肪族アンモニウム系の骨格を持つ常温溶融塩は5.8 V以上の耐電圧を有しリチウム二次電池への適用が可能であるとされている。しかしながら、脂肪族アンモニウム骨格をカチオン成分にもつ常温溶融塩は一般に粘性が高く、電気伝導度が低いという欠点がある。有機溶媒と混合することによって電気伝導性の改善は見られるが、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導性には及んでいない。

10

【0009】

特許文献3（WO 02/076924号公報）には、アルコシアルキル基を導入した脂肪族アンモニウム塩は非水系有機溶媒への溶解性に優れ、低温時における塩の析出が起こりにくいことが記載されているが、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性の高い電解質が求められている。

特許文献3に記載されているジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムをカチオンとする常温溶融塩を有機溶媒に溶解させた場合においても、従来の固体状電解質（例えば、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートなど）を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導度には及んでいない。また鎖状カーボネートへの溶解性も満足できるものではなく、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質が求められている。

20

【特許文献1】特開平3-58526号公報

【特許文献2】特許第2981545号公報

【特許文献3】WO 02/076924号公報

【0010】

本発明の課題は高い電気伝導性、耐電圧を有する第4級アンモニウム塩を提供することにある。

本発明の課題は有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質を提供することにある。

30

本発明の課題は耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することにある。

本発明の課題は溶媒に溶解した場合には、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

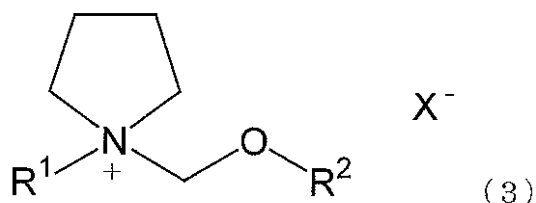
【0011】

本発明は式(3)で表される第4級アンモニウム塩のみからなり、フルオロベンゼンを含まない電解質に係る。

【0012】

【化1】

40



(式中、 $R^1 \sim R^2$ は、共にメチル基を示す。 X^- は、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ を示す。)

50

【0013】

本発明者らは、電気伝導性の向上という課題を解決できる新規化学物質を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、式(1)で表されるN, O-アセタール骨格構造を分子内に持つカチオンが、高い電気伝導性を持ち、中でも特にピロリジン骨格とN, O-アセタール基を持つアンモニウムカチオンが電気伝導性、耐電圧、有機溶媒に対する溶解性が高いことを見出した。

【発明の効果】

【0014】

本発明の電解質を使用すれば、耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することができ、溶媒に溶解した場合には、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液をしのぐ電気伝導性を持ち、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスが得られる。また鎖状カーボネートへの溶解性にも優れ、高い耐電圧を要する用途にも好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明は式(1)で表される第4級アンモニウム塩であり、第4級アンモニウムカチオンと $N(CF_3SO_2)_2^-$ アニオンとから構成される。第4級アンモニウムカチオンの具体例としてはN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオン)である。

【0016】

本発明で得られる第4級アンモニウム塩は、常温で液状を示す常温溶融塩として、該塩そのものを電解液として用いることができる。

本発明で得られる第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合は、適当な有機溶媒に混合して用いてもよく、有機溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物などが挙げられる。例えば、以下の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0017】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、プロピレンカーボネートが良い。

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが良い。

【0018】

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

ラクトン化合物としては、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメートなどが挙げられる。

ニトリル化合物としては、アセトニトリルなどが挙げられる。

アミド化合物としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

スルホン化合物としては、スルホラン、メチルスルホランなどが挙げられる。

好ましくは、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物、スルホン化合物が良い。

【0019】

これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。好ましい混合有機溶媒として

は、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステル、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、鎖状炭酸カーボネート同士、例えば、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、スルホラン化合物同士、例えば、スルホランとメチルスルホランが良い。更に好ましくは、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートが良い。

【0020】

本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合、電解質濃度は0.1 M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。0.1 Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関しては、分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で固体の塩に関しては、塩が飽和する濃度を上限濃度とする。

【0021】

本発明の電解質は本発明以外の電解質と混合使用することができる。本発明の電解質と混合して使用する電解質としては、たとえばアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが挙げられ、これらの電解質のうち1種類でも、2種類以上を併用し、混合して使用してもよい。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられ、例えば、6フッ化リン酸リチウム、硼フッ化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、スルホニルイミドリチウム、スルホニルメチドリチウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。ナトリウム塩としては6フッ化リン酸ナトリウム、硼フッ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、スルホニルイミドナトリウム、スルホニルメチドナトリウムなどが挙げられる。カリウム塩としては6フッ化リン酸カリウム、硼フッ化カリウム、過塩素酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、スルホニルイミドカリウム、スルホニルメチドカリウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

【0022】

4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピラゾリウム塩、ピリジニウム塩、トリアゾリウム塩、ピリダジニウム塩などが挙げられるがこの限りではない。テトラアルキルアンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルペリジニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。イミダゾリウム塩としては、1,3-ジメチルイミダゾリウ

10

20

30

40

50

ムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピラゾリウム塩としては1,2-ジメチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-エチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリジニウム塩としてはN-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。トリアゾリウム塩としては、1-メチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチルトリアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリダジニウム塩としては1-メチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-プロピルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリダジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

10

【0023】

4級ホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

20

【0024】

尚、上記テトラフルオロボレートをビストリフルオロメタンスルホニルイミド、ヘキサフルオロホスフェート、トルフルオロアセテートに代えたものも含まれる。

30

【0025】

本発明の電解質と上記電解質とを混合し、電解質として使用する際、混合使用する上記電解質の上限濃度は電解質の析出あるいは分離を生じる濃度とする。混合使用する電解質の下限濃度は適用する電気化学デバイスの種類に拠る。例えば、電気二重層キャパシタの電解質として使用する際は、本発明の第4級アンモニウム塩だけでも使用可能なので、混合使用する電解質の下限濃度は0 Mである。リチウム電池に使用する際は、少なくとも前記載リチウム塩を混合使用する。リチウム塩濃度は0.1 M以上、2.0 M以下であることが好ましく、より好ましくは0.15 M以上、1.5 M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2 M以上、1.2 M以下である。特に好ましいのは0.3 M以上、1.0 M以下である。

40

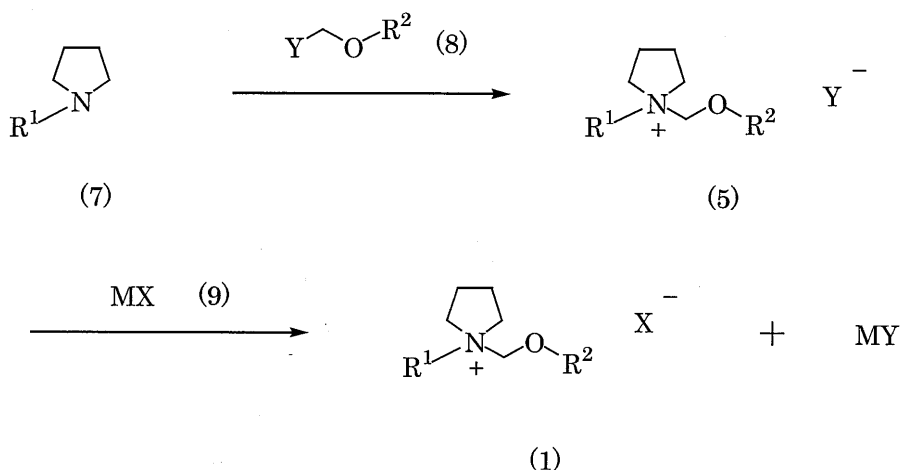
【0026】

本発明の第4級アンモニウム塩(1)は種々の方法で製造される。その代表的な合成方法を下記反応式-1及び反応式-2で示す。

【0027】

【化 2】

反応式－1に示す製造方法



10

【0028】

式(7)のアルキルピロリジン(R¹は上記と同じ)と式(8)の化合物(R²は上記と同じでYはCl、Br、Iなどを示す)とを反応させることにより、式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物とを反応させることにより、XがY以外のXを示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。式(9)においてMで示される原子はH又はNa、K、Li等のアルカリ金属原子、Ca、Mg、Ba等のアルカリ土類金属原子、Ag等の金属原子を含む。XはN(CF₃SO₂)₂である。

20

【0029】

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物とを反応させることにより、本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる式(7)のアルキルピロリジンと式(8)で表される化合物はいずれも公知物質である。式(7)のアルキルピロリジンとしてはメチルピロリジンが挙げられる。式(8)の化合物としてはクロロメチルメチルエーテル、ブromoメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテルが挙げられ、両者の反応は適当な溶媒中で行われる。

30

【0030】

用いられる溶媒としては、式(7)のアルキルピロリジン及び式(8)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、アセトン等のケトンが好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒(水分1000ppm以下)としての使用が特に好ましい。

40

【0031】

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との反応は、通常-30～100℃において行われ、更に詳しくは-10～40℃にて行われる。一般に数時間～24時間程度で完結する。

【0032】

50

上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

出発原料として用いられる式(9)の化合物は公知化合物であり、例えば、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{AgN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが挙げられる。

【0033】

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0034】

式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.3～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃～150℃で10分～2時間程度反応させる。

【0035】

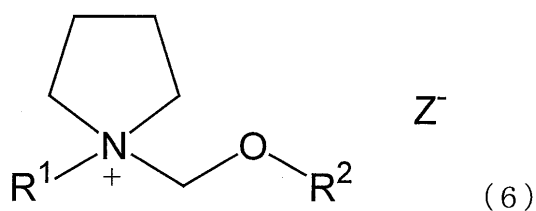
上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

【0036】

またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式(6)で表すことができる。

【0037】

【化3】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ は、メチル基を示す。 Z^- は、 $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 、 ClO_4^- 、 CH_3CO_2^- 、 OH^- を示す。)

【0038】

具体的には、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-メトキシメチル-1-メチル

ピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

【0039】

式(5)の第4級アンモニウム塩からXが BF_4 を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、5℃～150℃で30分程度反応させる。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下 N_2 バブリング(例えば、60℃～150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 N_2 バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

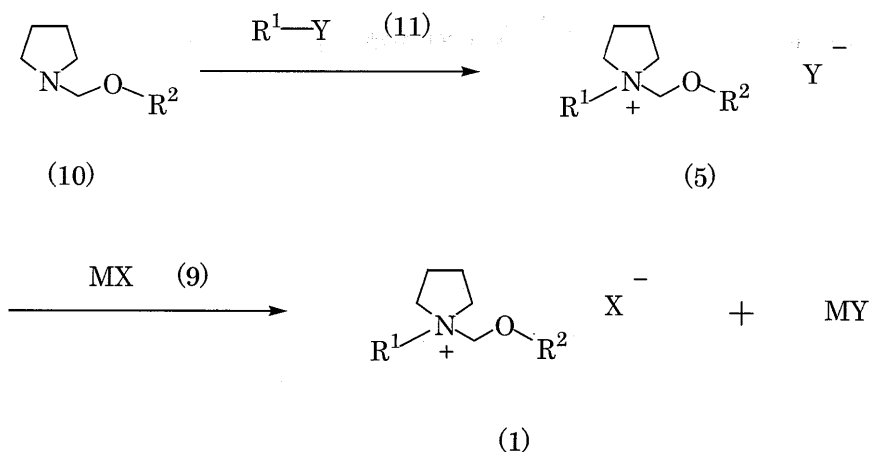
【0040】

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩をメタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等のハロゲン以外の金属塩を添加し、0～50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4級アンモニウム塩が可溶性溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモニウム塩を製造することができる。

【0041】

【化4】

反応式-2に示す製造方法



【0042】

式(10)のアルコキシピロリジン(R^2 は上記と同じ)と式(11)の化合物(R^1 及びYは上記と同じ)とを反応させることにより、式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物(M及びXは上記と同じ)とを反応させることにより、XがY以外のXを

示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

【0043】

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物とを反応させることにより、本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる式(10)のアルコキシピロリジンは公知の手法によって合成できる。例えばC. M. McLeod und G. M. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1470 (1921). G. M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532 (1923). Stewart, T. D; Bradley, W. E. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183. に例示されている。

10

【0044】

式(10)のアルコキシピロリジンの一般的な合成方法は原料にピロリジン、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒド、アルコール、炭酸アルカリを用いて合成する。使用割合はピロリジン1モルに対し、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドを0.5~3.0モル、好ましくは0.6~1.5モル使用し、アルコールを0.5~3.0モル、好ましくは2.0~3.0モル使用し、炭酸アルカリを0.2~3.0モル、好ましくは0.4~1.0モル使用して行う。反応温度は-5~100℃で、反応時間は数時間~24時間程度で終了する。目的物は抽出、精留により単離できる。

【0045】

式(11)で表させる化合物は公知物質であり、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、エチルブロマイド、n-プロピルクロライド、n-プロピルブロマイド、n-プロピルアイオダイド、iso-プロピルクロライド、iso-プロピルブロマイド、iso-プロピルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、iso-ブチルクロライド、iso-ブチルブロマイド、iso-ブチルアイオダイド、tert-ブチルクロライド、tert-ブチルブロマイド、tert-ブチルアイオダイドなどが挙げられる。式(10)のアルキルピロリジンと式(11)の化合物との反応は適当な溶媒中で行われる。

20

【0046】

用いられる溶媒としては、式(10)のアルコキルピロリジン及び式(11)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、アセトン等のケトン、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒(水分1000ppm以下)としての使用が特に好ましい。

30

【0047】

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

40

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との反応は、通常、0~150℃において行われ、一般に24時間~72時間程度で完結する。低沸点のハロゲン化アルキルで4級化する場合オートクレイブを使用することが好ましい。

上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

【0048】

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り

50

、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0049】

式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.3～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

10

式(5)の4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃～150℃付近で10分～2時間程度反応させる。

【0050】

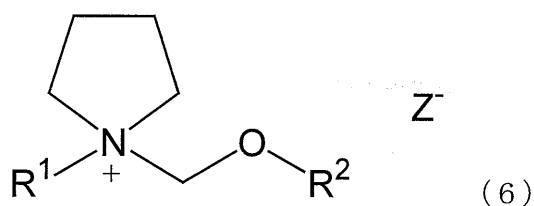
上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式(6)で表すことができる。

20

【0051】

【化5】



30

(式中、 $R^1 \sim R^2$ は、メチル基を示す。 Z^- は、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 SO_4^{2-}$ 、 ClO_4^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^- を示す。)

【0052】

具体的には、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

40

またアルコキシピロリジンと酸エステル等を反応することで、ハロゲンを含まないハロゲンフリー中間体を製造できる。酸エステルとしては炭酸エステル、硫酸エステル、アルキルエステル、リン酸エステル等が挙げられ、中でも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、

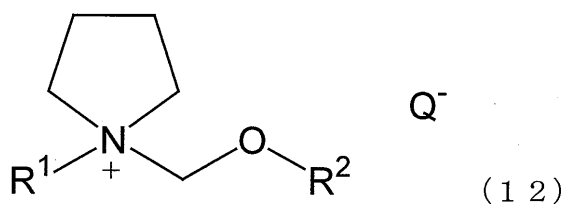
50

ジイソプロピルカーボネート等が挙げられ、反応は通常オートクレイブ中50～160℃にて行うことが効率的である。反応時間は数時間～48時間程度で十分である。

ハロゲンフリー中間体としては、式(12)で表すことができる。

【0053】

【化6】



10

(式中、 $R^1 \sim R^2$ は、メチルを示す。 Q^- は $R^1 O C O_2^-$ を示す。)

【0054】

具体的には1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムメチルカーボネート等が挙げられる。

式(5)の第4級アンモニウム塩からXが $B F_4$ を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、5℃～150℃で30分程度反応させる。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下 N_2 バブリング(例えば、60℃～150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 N_2 バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

20

【0055】

30

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩をメタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等のハロゲン以外の金属塩を添加し、0～50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4級アンモニウム塩が可溶性溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモニウム塩を製造することができる。

【0056】

40

上記のように、本発明の第4級アンモニウム塩や該塩を有機溶媒に溶解した溶液は、電気二重層キャパシタや二次電池などの電気化学デバイス用電解液として使用することができる。

第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス用電解液として使用する場合、電解質濃度は0.1M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5M以上であり、さらに好ましいのは1M以上である。0.1Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関しては、有機溶媒と分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で固体の塩に関しては、塩が有機溶媒に飽和する濃度を上限濃度とする。

【0057】

本発明の第4級アンモニウム塩を用いて電気化学デバイス用電解液を好適に調製できる

50

。本発明で得られる電解液は電気エネルギーを物理的な作用或いは化学的な作用により蓄積できる電気化学デバイスに使用できるが、電気二重層キャパシタやリチウム電池に好適に使用できる。

【0058】

以下、本発明の第4級アンモニウム塩を用いた電気二重層キャパシタ用電解液の調製方法を説明する。本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合はそれ自身、電解液として使用できるが、適当な有機溶媒と混合して使用してもよい。合成した第4級アンモニウム塩を扱う場合、或いは有機溶媒と混合する場合、作業をおこなう環境としては、水分が電気二重層キャパシタの性能に悪影響を与えるため、大気が混入しない環境であれば特に限定はしないが、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気グローブボックス内において調製作業することが好ましい。作業環境の水分は露点計で管理することができ、マイナス60℃以下であることが好ましい。マイナス60℃以上になると、作業時間が長くなる場合、電解液が雰囲気中の水分を吸収するため電解液中の水分が上昇してしまう。電解液中の水分はカールフィッシャー計で測定することができる。

10

【0059】

本発明の第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス用電解液として使用する場合、前記載の通り電解質濃度は電解液の電気伝導性の観点から0.1M以上であれば電解質の分離を生じない限り限定はしないが、好ましいのは0.5M以上であり、さらに好ましいのは1M以上である。上限濃度は電解質の析出および分離を生じない限り限定しない。使用する有機溶媒としては前記載の通り種々溶媒が挙げられるが、溶媒種によって誘電率や粘性、融点等の物性が異なるため、溶媒種と混合使用する本発明の第4級アンモニウム塩の組み合わせに応じて、混合組成を決定するのが好ましい。

20

【0060】

本発明の第4級アンモニウム塩はリチウム電池用電解液に使用することもできる。電気二重層キャパシタ用電解液の調製時と同様に、水分がリチウム電池特性に悪影響を与えるため、調製作業をおこなう作業環境としては、露点が管理されたグローブボックス内が好ましい。

【0061】

本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合は第4級アンモニウム塩にリチウム塩を溶解すれば電解液として使用できる。或いは本発明の第4級アンモニウム塩は適当な有機溶媒と混合し、リチウム塩を溶解すれば電解液として使用できる。使用するリチウム塩は前記載の通り種々の塩が挙げられるが、塩の析出が生じなければ特に限定はしない。リチウム塩濃度は0.1M以上、2.0M以下であることが好ましく、より好ましくは0.15M以上、1.5M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2M以上、1.2M以下である。特に好ましいのは0.3M以上、1.0M以下である。リチウム塩濃度が0.1Mに満たない場合には充放電レートが大きい場合に電極近傍においてリチウムイオンの枯渇が生じ、充放電特性が低下する。またリチウムイオン濃度が2.0Mを超えると電解液の粘度が高くなり、電気伝導性が低くなってしまう。なお、本発明の第4級アンモニウム塩およびリチウム塩を形成するアニオンのうちいずれか一方には BF_4^- が含まれていることが好ましい。その理由は定かではないが、テトラフルオロボレートを含む場合には正極集電体として使用されるアルミニウムの表面に不動態皮膜が形成され、アルミニウムの溶出を抑制できるためではないかと考えられる。 BF_4^- の含有量イオン数が電解液中の全アニオン数の0.5%以上になるように調製するのが好ましく、より好ましくは0.8%以上になるように調製するのがよい。上限濃度は、 BF_4^- の含有イオン数が電解液中の全アニオン数の100%とする。

30

40

【0062】

また本電解液は有機溶媒に希釈して使用することもできる。使用できる有機溶媒としては環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル化合物、及びスルホン化合物等があげられ、環状炭酸エステルではエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等が、鎖状炭酸エステルではジメチルカーボネート、エチルメチルカ

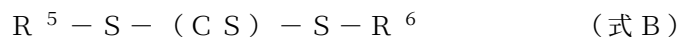
50

ーボネート等があげられ、環状エーテルではテトラヒドロフラン、ヘキサヒドロピラン等が、鎖状エーテルでは1,2-ジメトキシエタン等が、ニトリル化合物ではアセトニトリル等が、スルホン化合物ではスルホラン等があげられる。またこれらの溶媒は混合して用いることができ、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとテトラヒドロフラン等があげられる。

【0063】

なお本発明で使用される電解液には特定の有機添加剤を含むことが好ましい。特定の有機添加剤とは下記(式A)、(式B)、(式C)で表される化合物を指す。その理由は、該有機添加剤を含むことにより、リチウム電池負極表面にSEI (Solid Electrolyte Interface) として知られるリチウムイオン選択的透過膜が形成され、常温溶融塩を形成するアンモニウムカチオンの分解や負極材料への挿入を抑制できるためと考えられる。その結果、安定した充放電特性が得られる。これらの有機添加剤は種類によっては希釈有機溶媒としての機能も併せ持つ物質もある。(式A)で表される構造を有するものとして例えばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、(式B)の構造を有するものとして例えばエチレントリチオカーボネート、ビニレントリチオカーボネートなどが挙げられ、(式C)の構造を有するものとしては例えばエチレンサルファイトなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの添加剤は1種類でも2種類以上を混合してもよい。これら(式A)、(式B)、(式C)で表される有機添加剤の含有量は、使用する有機添加剤がすべて(式A)、(式B)、(式C)で表される構造を有する有機添加剤であってもよいが、好ましいのは全電解液重量に対するこれらの有機添加剤の割合が1重量%以上、40重量%以下であり、さらに好ましいのは1重量%以上、30重量%以下であり、特に好ましいのは1重量%以上、20重量%以下であり、さらに最適な濃度は1重量%以上、10重量%以下である。1重量%以下の場合には負極表面に十分な皮膜が形成されないため、常温溶融塩の分解や挿入が生じてしまう。

【0064】



($R^3 \sim R^8$ は炭素数が1~3の飽和炭化水素基或いは不飽和炭化水素基を表し、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 が単結合或いは2重結合或いは3重結合で互いに結びつき環を形成していてもよい。)

【0065】

以上のようにして得られる本発明の電解液を用いて電気二重層キャパシタを好適に作製できる。この電気二重層キャパシタの一例としては、例えば、図1に示すようなものを挙げることができる。以下、図1と共に説明を続ける。

【0066】

図1は、本発明の電気二重層キャパシタの断面を示す図面である。図中、41は電気二重層キャパシタ、42は第一の容器体、43は第一の電極、44は第二の容器体、45は第二の電極、46は隔膜、47は非電導性材料、48は電解液を示す。

第一の容器体42及び第一の電極43、第二の容器体44及び第二の電極45はそれぞれ電氣的に接続する。しかし、第一の電極42と第二の電極45の間は、隔膜46により隔離されている。この第一の電極43及び第二の電極45は、対向配置されていることが好ましい。

【0067】

上記第一の容器体42及び第二の容器体44は、電解液48により腐食されない電導性の物質であれば良く、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼等の材料が使用される。一方、これと電氣的に接続する第一の電極43及び第二の電極45は、電導性のものであれば良いが、高容量を得るためにその表面積が大きい多孔性電極であることが望ましく、例え

ば、電導性物質の粉末をバインダーと混合して成型したものが好ましく用いられる。また、電導性物質の粉末をバインダーとともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得たシート状電極が好ましく用いられる。電導性物質としては、活性炭粉末、活性炭繊維等の炭素材料；貴金属酸化物材料；導電性高分子材料等が用いられるが、このうち炭素材料が安価であるため好ましい。更に、第一の電極43と第二の電極45の間に挟み込まれ、これらを隔離する隔膜46としては、電解液が通過しやすく、電子伝導に関しては絶縁体で、化学的に安定な材質であれば特に限定はないが、レーヨン系抄紙、ポリオレフィン系多孔質フィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、セルロース等が好適に用いられる。

【0068】

10

本発明の電気二重層キャパシタは、上記した第一の容器体42と第二の容器体44の間に電解液48で満たし、更に非電導性材料47で電氣的に接続しないように密封することにより製造される。

【0069】

電解液48としては、前記したものが使用されるが、その充填は、充填される容器体等を真空乾燥した後、不活性ガスを満たしたグローブボックス内で電解液8を注液し、エージングを施すことにより行うことが好ましい。なお真空乾燥は、120～300℃で加熱して行うことが好ましく、その時間は、キャパシタのサイズにもよるが、5～100時間程度行うことが好ましい。また、エージングは、電極、特に活性炭等で製造された多孔性電極の細孔深部までイオンを吸着させ、微量に含まれる不純物を電氣的に分解させるために行われるものであり、室温にて、2～3Vの範囲で、5～100時間程度の充電を行うことが好ましい。最後に好ましくは減圧脱泡し、本発明の電気二重層キャパシタを完成させる。

20

【0070】

以上のようにして製作される本発明の電気二重層キャパシタは、第一の容器体42及び第二の容器体44が、それぞれの内面側で第一の電極43と第二の電極45の集電体となると共に、それぞれの外面側を第一の電極43と第二の電極45の接続端子として用いることができる。

【0071】

以上のようにして得られる本発明の電解液を用いてリチウム二次電池を好適に作成できる。本発明のリチウム二次電池の形態は、コイン型、円筒型、角型、ラミネート等挙げられるが、特に限定されるわけではない。本発明のリチウム二次電池の一例としては、例えば、図2に示すコイン型セルの形態を挙げることができる。以下、図2と共に説明を続ける。コイン型セルは、正極・負極の電極がセパレータを介して配置され、これら正極・負極の活物質層およびセパレータに電解液が含浸されている。1対の正極・負極およびセパレータが図2に示すようにスペーサー、スプリングとともに正極缶および負極缶内部にガasketを介してかしめられ、密閉される。

30

【0072】

本発明で使用する正極としては、活物質として、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiO_2 、 V_2O_5 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物などが挙げられるが、電池容量・エネルギー密度の観点からリチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましい。これらの正極活物質を正極として成型する際には、公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または正極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

40

【0073】

また本発明で使用する負極としては、リチウム金属、リチウム金属と他金属との合金、リチウムイオンが挿入脱離する材料が使用される。リチウム金属と他金属との合金として

50

はLi-Al、Li-Sn、Li-Zn、Li-Siなどが挙げられ、またリチウムイオンが挿入脱離する材料としては樹脂やピッチ等を焼成したカーボン材料やこれらのカーボン材料にホウ素化合物を添加したカーボン材料、天然黒鉛などを使用できる。これらの負極材料は単独で用いても、2種以上を混合して使用することもできる。これらの負極材料を負極として成型する際には、公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または負極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを銅箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

【0074】

また、本発明で使用するセパレータとしては、電解液が通過しやすく、絶縁体で、化学的に安定な材質であれば特に限定はない。

10

本発明の第4級アンモニウム塩およびこれを含有する電解液は耐電圧、電気伝導性が高く、有機溶媒に対する溶解性が高く、電気化学デバイスの電解液として好適である。電気化学デバイスとしては、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、色素増感型太陽電池、エレクトロクロミック素子、コンデンサなどが例示されるがこの限りではない。特に好適な電気化学デバイスは電気二重層キャパシタ、二次電池である。

【実施例】

【0075】

以下に参考例、実施例、試験例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、何らこれに限定されるものではない。

【0076】

20

実施例1

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド）の合成

N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製）30.0 gを120 gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル（試薬：東京化成製）31.2 gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、徐々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150 gのトルエン、150 gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7 gの目的物（白色固体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ ppm:

2.08 (br 4H), 2.96 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.47 (m 2H), 3.55 (s 3H), 4.50 (s 2H)

30

【0077】

実施例2

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド）の合成

実施例1で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド）15.0 gを水85 gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（試薬：Aldrich製）26.9 gを添加した。30分攪拌した後、クロロホルムを添加し、抽出した。有機層は50 gの水にて15回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物33.4 gを得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (d-DMSO) δ ppm:

2.08 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.59 (s 3H), 4.63 (s 2H)

【0078】

実施例3

実施例2で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド）の電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。

50

電気伝導度の測定にはRadiometer社製電気伝導度メーターを使用した。測定セルにはRadiometer社製CDC641Tを使用した。

耐電圧の測定には3極式電気化学セルを使用した。作用極として、 $\phi 1.0\text{ mm}$ 、電極面積 0.0079 cm^2 のグラシーカーボン電極(BAS株式会社製)、参照極として $\phi 0.5\text{ mm}$ の銀ワイヤー(株式会社ニラコ製、純度99.99%)、対極として $\phi 0.5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の白金電極(BAS株式会社製、11-2233)を使用した。リニアスイープボルタメトリーをおこない、酸化電流密度および還元電流密度が 0.5 mA cm^{-2} になる電位を別々に調べた。これらの電位の差を耐電圧とした。なお電位の挿引印加速度は 50 mV s^{-1} とした。電気化学測定には北斗電工製、HZ-3000を使用した。測定結果を表1に示した。

10

【0079】

実施例4

実施例2で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)とプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例3と同様におこなった。測定結果を表2に示した。

【0080】

比較例1

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例3と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

20

【0081】

比較例2

N-メチル-N-メトキシメチルペリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチルペリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例3と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

【0082】

比較例3

N-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例3と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

30

【0083】

比較例4

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例3と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

40

【0084】

比較例5

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例3と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

【0085】

比較例6

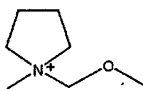
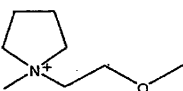
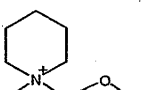
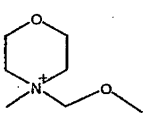
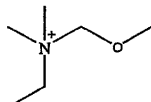
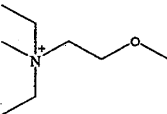
トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-ヘ

50

キシルーN,N,N-トリメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例3と同様におこなった。測定結果を表3に示した。

【0086】

【表1】

	第4級アンモニウム塩		性状 (25℃)	伝導度/mS cm^{-1} (25℃)	耐電圧/V
	カチオン成分	アニオン成分			
実施例3		TFSI ⁻	液体	5.4	5.7
比較例1		TFSI ⁻	液体	3.7	5.5
比較例2		TFSI ⁻	液体	2.5	5.9
比較例3		TFSI ⁻	液体	1.0	6.1
比較例4		TFSI ⁻	液体	4.4	5.8
比較例5		TFSI ⁻	液体	2.5	5.8

【0087】

【表 2】

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
3.6	1.9
10	5.0
16.8	7.7
20	8.8
30	11.3
40	12.4
50	12.5
60	11.8
70	10.7
80	9.4
90	7.8
100	5.4

10

第4級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオ
ロメタンスルフォニルイミド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリ
フルオロメタンスルフォニルイミド）

20

溶媒：プロピレンカーボネート（PC）

【0088】

【表 3】

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	4.3
20	6.9
30	8.3
40	8.6
50	8.2
60	7.1
70	5.6
80	3.8
90	2.2
100	1.0

30

40

第4級アンモニウム塩：トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスル
フォニルイミド（N-ヘキシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムビストリフルオロメ
タンスルフォニルイミド）

溶媒：プロピレンカーボネート（PC）

【0089】

実施例 5

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水含有量共
に0.1%以下）50.0 gを292.0 gの脱水アセトン（水含有量0.1%以下）に溶解

50

し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル（試薬：東京化成製を蒸留精製）47.3 gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、5～15℃以下にて4時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を120 gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し92.5 gの目的物（白色固体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

【0090】

実施例6

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

10

N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製）30.0 gを150 gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル（試薬：東京化成製）31.2 gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、徐々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150 gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7 g白色固体を得た。得られた第4級アンモニウム塩をアセトン150 gに懸濁し5時間攪拌した。濾過、洗浄、乾燥し白色固体48.3 gを得た。続き得られた第4級アンモニウム塩はクロロホルム／アセトン（1／6（W／W））420 gで再結晶、減圧乾燥し36.2 gの目的物（白色固体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

20

【0091】

実施例7

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムブロマイドの合成

N-メチルピロリジン17.0 gを160 gの脱水アセトン（水0.1%以下）に溶解し、窒素置換した。5℃下ブロモメチルメチルエーテル（試薬：東京化成製）24.6 gを1.5時間で滴下した。5～15℃以下にて4時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を160 gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し30.9 gの目的物（白色固体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

30

【0092】

実施例8

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成

N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製を精留により精製）ピロリジン、水含有量共に0.1%以下）2.46 gを21.74 gの脱水2-ブタノン（水0.1%以下）に溶解し、窒素置換した。5℃下ヨードメチルメチルエーテル（試薬：Aldrich製を精留により精製）5.07 gを1.5時間で滴下した。5～15℃にて5時間攪拌し反応を終了した。反応液を濾別し、濾液を減圧乾燥し6.40 gの目的物（薄赤褐色液体）を得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H)

【0093】

実施例9

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成

パラホルムアルデヒド（試薬：和光純薬製）25.3 gと炭酸カリウム58.3 gをメタノール81.0 gに懸濁させ、ピロリジン（試薬：東京化成製）60.0 gを室温下1時間かけて滴下した。滴下終了後は昇温し、70℃で3時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し濾過した。濾液は精留し無色透明液体メトキシメチルピロリジン68.9 gを得た

50

。得られたメトキシメチルピロリジンはアセトン600gに溶解し、ヨウ化メチル93.6gを添加し、窒素置換したオートクレイブ中80℃にて3日間攪拌した。濾過し、濾液を減圧乾燥することで目的物（赤褐色液体）107.3gを得た。

メトキシメチルピロリジンの $^1\text{H-NMR}$ データ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm:

1.77 (m 4H), 2.76 (m 4H), 3.31 (s 3H), 4.14 (s 2H)

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの $^1\text{H-NMR}$ データ

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H) 10

【0094】

実施例10

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカーボネートの合成

炭酸ナトリウム（和光純薬製）1.60gを脱イオン水18gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド5.01gを添加した。室温で0.5時間反応し反応を終了した。濃縮真空乾燥した後、残さにエチルアルコール100mlを加え不溶の塩化ナトリウムを除いた。ジクロロメタンに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物5.41gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.47 (m 2H), 3.59 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.64 (s 2H) 20

【0095】

実施例11

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムスルホネートの合成

硫酸銀（和光純薬製）3.14gを脱イオン水400mlに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド3.34gを添加した。室温で0.5時間反応し反応を終了した。生じた塩化銀を濾過し、濃縮真空乾燥した。メタノールに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物3.99gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H) 30

【0096】

実施例12

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパークロレートの合成

過塩素酸ナトリウム（和光純薬製）5.91gをエチルアルコール77gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド7.99gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。生じた塩化ナトリウムを濾過し、濃縮真空乾燥した。ジクロロメタンに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物10.94gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H) 40

【0097】

実施例13

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムフルオリドの合成

フッ化カリウム（和光純薬製）0.44gを脱イオン水11gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート1.74gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。メタノール100mlを添加し濾過した。濃縮真空乾燥した後、ジクロロメタンに溶解しメンブランフィルターによる再濾過を行った。濃縮乾燥し目的 50

物 1.05 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.60 (s 2H)

【0098】

実施例 14

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチルカーボネートの合成

メトキシメチルピロリジン 10.00 g と炭酸ジメチル 117.39 g をオートクレイブに添加した。120℃にて24時間反応した。生じた固体を濾過し、炭酸ジメチルにて洗浄した。減圧乾燥し、目的物 10.70 g を得た。

10

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.34 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.62 (s 2H)

【0099】

実施例 15

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアセテートの合成

酢酸ナトリウム (和光純薬製) 9.46 g をメタノール 95 g に溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 19.10 g を添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。濾過した後、濃縮真空乾燥した。残さにジクロロメタン 100 ml を加えメンブランフィルターによる濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物 20.38 g を得た。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

1.89 (s 3H), 2.20 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.44 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

【0100】

実施例 16

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレーートの合成

実施例 5 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 50.0 g を MeOH 120 g に溶解し、30% HBF_4 のメタノール溶液 92.8 g を添加した。130℃の加熱下、 N_2 バブリングをおこない、塩化水素と過剰の HBF_4 を除き目的物 (微黄色液体) 65.2 g を得た。

30

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

【0101】

実施例 17

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

実施例 10 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカーボネート 5.32 g を水 24 g に溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (試薬: Aldrich 製) 9.53 g を添加した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は50gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 10.89 g を得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

【0102】

実施例 18

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

50

実施例 12 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート 2.45 g を水 10 g に溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド（試薬：Aldrich 製）3.06 g を添加した。30 分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 50 g の水にて 6 回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 3.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

【0103】

実施例 19

10

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドの合成

実施例 14 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチルカーボネート 10.50 g にメタノール 100 g を加え、室温下、ビストリフルオロメタンスルホニルイミド（試薬：Aldrich 製）14.70 g を添加した。30 分攪拌した後、濃縮乾固した。ジクロロメタン、水を添加し、抽出した。有機層は 100 g の水にて 6 回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 14.71 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm :

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

20

【0104】

<電気二重層キャパシタ用電解液の調製>

実施例 20

実施例 2 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（MMMP-TFSI）にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を 0.6 M の濃度で混合した。露点が -60°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7）で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

【0105】

30

実施例 21

実施例 2 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（MMMP-TFSI）にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を 0.4 M の濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）を 0.2 M の濃度で混合した。露点が -60°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7）で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

【0106】

実施例 22

40

実施例 2 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（MMMP-TFSI）にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を 0.6 M の濃度で混合した。露点が -60°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7）で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

【0107】

実施例 23

実施例 2 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（MMMP-TFSI）と、エチレンカーボネート（EC）

50

・エチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶液（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。ECとEMCの体積混合比がEC：EMC＝1：3）とを種々濃度で混合し、この混合溶液にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（LiTFSI）を0.6 Mの濃度で混合した。露点が－60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。液組成は表4に掲げる通りとした。

【0108】

比較例7

比較例5で得られたN,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（DEMME-TFSI）にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（LiTFSI）を0.6 Mの濃度で混合した。露点が－60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。

【0109】

比較例8

比較例5で得られたN,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（DEMME-TFSI）にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（LiTFSI）を0.4 Mの濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）を0.2 Mの濃度で混合した。露点が－60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。

【0110】

比較例9

比較例5で得られたN,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（DEMME-TFSI）にリチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）を0.6 Mの濃度で混合した。露点が－60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。

【0111】

比較例10

実施例6で得られたN,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（DEMME-TFSI）と、エチレンカーボネート（EC）・エチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶液（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。ECとEMCの体積混合比がEC：EMC＝1：3）とを種々濃度で混合し、この混合溶液にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホンル）イミド（LiTFSI）を0.6 Mの濃度で混合した。露点が－60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。液組成は表4に掲げる通りとした。

【0112】

<電気伝導度の測定>

実施例20～実施例23および比較例7～比較例10の電解液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定には、導電率計（CDM210 Radiometer社製）を使用した。測定セルにはXE-100（Radiometer社製）を使用した。結果を、表4～表6に示した。

【0113】

10

20

30

40

50

【表 4】

電解液	組成	電気伝導度 (mScm^{-1}) (25℃)
実施例 2 0	0.6M LiTFSI/MMMP-TFSI	1.9
実施例 2 1	0.4M LiTFSI+0.2M LiBF ₄ /MMMP-TFSI	2.4
実施例 2 2	0.6M LiBF ₄ /MMMP-TFSI	2.4
比較例 7	0.6M LiTFSI/DEMME-TFSI	1.0
比較例 8	0.4M LiTFSI+0.2M LiBF ₄ /DEMME-TFSI	1.3
比較例 9	0.6M LiBF ₄ /DEMME-TFSI	1.4

【0114】

【表 5】

リチウム塩濃度	実施例 2 3 の電解液の溶媒組成 (wt%)		電気伝導度 (mScm^{-1}) (25℃)
	MMMP-TFSI	EC+EMC (体積比 EC:EMC=1:3)	
0.6M (LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.8
	20	80	9.7
	30	70	10.7
	40	60	10.0

【0115】

【表 6】

リチウム塩濃度	比較例 1 0 の電解液の溶媒組成 (wt%)		電気伝導度 (mScm^{-1}) (25℃)
	DEMME-TFSI	EC+EMC (体積比 EC:EMC=1:3)	
0.6M (LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.5
	20	80	8.8
	30	70	9.4
	40	60	9.3

【0116】

<リチウム二次電池の作製>

実施例 2 4

図 2 に示すようなコイン型リチウム二次電池を作製した。図 2 において、49 は正極、50 は負極、51 はセパレーター、52 は正極缶、53 は負極缶、54 はガスケット、55 はスペーサー、56 はスプリングである。図 2 に示すリチウム二次電池を以下に示す手順で作成した。正極缶 52、負極缶 53、スペーサー 55 およびスプリング 56 はステンレス製のものを使用した。負極 50 には厚さ 200 μm のリチウム金属箔を円形状に切り出したものを使用した。次に正極 49 の作製を示す。LiCoO₂ 粉末と導電助剤のアセ

10

20

30

40

50

チレンブラックと結着剤のPVdFを85：10：5の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えペースト状にした。これを厚さ30 μ mのアルミニウム箔上に電極塗工用アプリケーションで均一に塗工した。これを120℃で8時間、真空乾燥した後、電極打ち抜き機で円形状に切り出し正極49を得た。セパレータおよび切り出した正極に実施例20で得られた電解液を含浸させておく。正極を正極缶52の底面に載せ、その上にセパレータを載置した後、ガスケット54を挿入した。その後、負極50とさらにその上に、スパーサー55とスプリング56と負極缶53とを順々にセパレータ上に載置し、コイン形電池かしめ機を使用して、正極缶52の開口部分を内方へ折曲することにより封口しリチウム二次電池を作成した。

【0117】

10

実施例25、ならびに比較例11、比較例12は、表7に示した電解液を使用した以外は実施例24と同様の操作をしてリチウム二次電池を作成した。上記の通り作成した電池を下記のようにして充放電試験を実施した。充電は0.21mAの一定電流でおこない、電圧が4.2Vに到達した時点で4.2Vで30分間定電圧充電した。放電は0.21mAの定電流でおこない電圧が3Vになるまで放電した。電圧が3Vに到達したら3Vで30分間保持し、以上の充電と放電を合わせて1サイクルとした。実施例24の充放電曲線を図3に示した。なお、実施例24の放電直後におけるiR損を100とした際の実施例25のiR損、ならびに比較例11、比較例12のiR損を比較した結果を表7に示した。

【0118】

【表7】

20

	電解液	iRドロップ
実施例24	実施例20	100
実施例25	実施例21	58
比較例11	比較例7	171
比較例12	比較例8	135

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】本発明の電気二重層キャパシタの断面図である。

30

【図2】コイン型リチウム二次電池の断面図である。

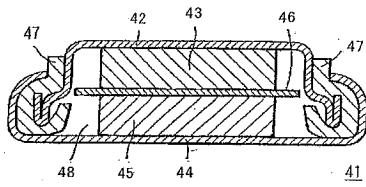
【図3】実施例24の充放電曲線である。

【符号の説明】

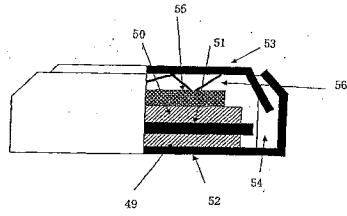
【0120】

41…電気二重層キャパシタ、42…第一の容器体、43…第一の電極、44…第二の容器体、45…第二の電極、46…隔膜、47…非電導性材料、48…電解液、49…正極、50…負極、51…セパレータ、52…正極缶、53…負極缶、54…ガスケット、55…スパーサー、56…スプリング

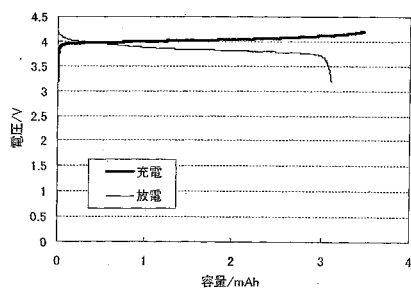
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 田代 康貴
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内
- (72)発明者 富崎 恵
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内
- (72)発明者 山本 雅士
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内
- (72)発明者 平野 一孝
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内
- (72)発明者 鍋島 亮浩
徳島県徳島市川内町加賀須野4番地 大塚化学株式会社内
- (72)発明者 徳田 弘晃
徳島県徳島市川内町加賀須野4番地 大塚化学株式会社内
- (72)発明者 佐藤 健児
埼玉県さいたま市浦和区常盤1-1-11
- (72)発明者 肥後野 貴史
栃木県宇都宮市宿郷3-9-2

審査官 守安 智

- (56)参考文献 国際公開第02/076924 (WO, A1)
特開2004-006803 (JP, A)
特開2001-348388 (JP, A)
特開昭63-115876 (JP, A)
J. Electrochem. Soc., 1994年, Vol.141, No.11, p.2989-2995

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 295/08
H01M 10/05
H01G 9/038
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)