(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2016-119241
(P2016-119241A)
(43)公開日　平成28年6月30日(2016.6.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/0568	(2010.01)	H01M	10/0568		5E078
H01M 10/39	(2006.01)	H01M	10/39	D	5H029
H01M 4/131	(2010.01)	H01M	4/131		5H050
H01G 11/62	(2013.01)	H01G	11/62		
H01G 11/60	(2013.01)	H01G	11/60		

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 15 頁）

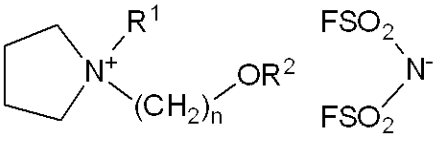
(21)出願番号　特願2014-258863 (P2014-258863)
(22)出願日　平成26年12月22日 (2014.12.22)

(71)出願人　000004374
日清紡ホールディングス株式会社
東京都中央区日本橋人形町二丁目３１番１１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(74)代理人　100157831
弁理士　正木　克彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池用電解液および二次電池

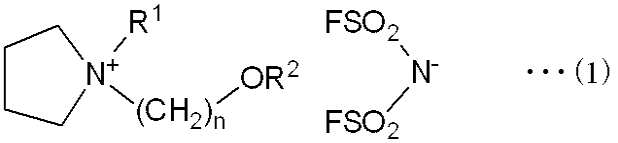
(57)【要約】
【課題】　イオン液体とリチウム塩とを含み、特に高温環境下での性能が良好な二次電池を与える二次電池用電解液を提供すること。
【解決手段】　式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とを含むことを特徴とする二次電池用電解液。



・・・(1)

（式中、R^1およびR^2は、互いに独立して炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは、１または２を表す。）
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とを含むことを特徴とする二次電池用電解液。
【化１】



・・・(1)

（式中、R^1およびR^2は、互いに独立して炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは、１または２を表す。）
【請求項２】
前記R^1およびR^2が、互いに独立してメチル基またはエチル基を表す請求項１記載の二次電池用電解液。
【請求項３】
前記R^1およびR^2が、共にメチル基である請求項１または２記載の二次電池用電解液。
【請求項４】
有機溶媒を含まない請求項１～３のいずれか１項記載の二次電池用電解液。
【請求項５】
前記式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とのみからなる請求項１～４のいずれか１項記載の二次電池用電解液。
【請求項６】
前記リチウム塩が、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロフォスフェート、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、およびリチウムビス（フルオロスルホニル）アミドから選ばれる１種または２種以上である請求項１～５のいずれか１項記載の二次電池用電解液。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項記載の二次電池用電解液を備えることを特徴とする二次電池。
【請求項８】
正極集電体およびその表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電体およびその表面に形成された負極活物質層を有する負極と、これら各極間に介在するセパレータと、電解液とを備えて構成され、
前記電解液が、請求項１～６のいずれか１項記載の二次電池用電解液であり、前記負極活物質層が、リチウム複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、二次電池用電解液および二次電池に関し、さらに詳述すると、特定のイオン液体とリチウム塩とを含む二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、デジタルカメラ、スマートフォン、タブレット機器などの携帯電子機器の普及がめざましく、これに伴って、それらの機器の電源として用いられる、充電により繰り返し使用できる二次電池の需要が大きく伸びるとともに、その高容量化、高エネルギー密度化の要望がますます高まりつつある。
中でも、３Ｖ以上の高い電池電圧を有し、重量当たりのエネルギー密度の大きいリチウム系二次電池が特に注目され、精力的に開発が進められている。
【０００３】
このリチウム系二次電池では、一般的に、非プロトン性の有機溶媒に、$LiBF_4$，Ｌ

ｉＰＦ$_6$などのイオン導電性塩を溶解させたものが電解質溶液として使用されている。
その一方、リチウム系二次電池の多くは、満充電電池電圧４．２Ｖ、放電終止電圧２．７Ｖ程度の範囲で充放電するように設計されているが、４Ｖ以上の高電圧二次電池では、使用されている有機溶媒や電極活物質が高電圧にさらされ、電気的に分解される場合があった。

【０００４】

このような問題を解決する観点から、現在までリチウム系二次電池を構成する材料の改良が種々試みられており、そのような技術の１つとしてイオン液体を電解液の一成分として用いるものがある。

例えば、特許文献１には、リチウム塩、イオン液体および有機溶媒を含む電解質を用いた二次電源が開示され、具体的には、イオン液体として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（以下、ＥＭＩＢＦ４という）が用いられ、そのリチウム塩に対するモル比が特定範囲とされた二次電源が開示されているが、ＥＭＩＢＦ４は、比較的粘度が低いという性質を有しているものの、耐電圧が低いため充電電圧が上げられず、高電圧領域では使用できないという問題がある。

【０００５】

特許文献２には、特定のアルコキシアルキル基を窒素原子上に有する脂環式アンモニウムカチオンを含むイオン液体と、常温固体のイオン導電性塩とを含んでなる電解液が開示され、具体的には、イオン液体としてＮ－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート（以下、ＭＥＭＰＢＦ４という）等を含む電解液、およびそれを用いた電気二重層キャパシタが開示されているが、ＭＥＭＰＢＦ４は、リチウム塩の溶解能が不十分であるためリチウム塩濃度を高めることが難しく、また、粘度が高いためイオン液体のみを電解液として用いた場合、内部抵抗が上昇するという問題がある。

【０００６】

特許文献３には、リチウム塩とイオン液体とを含み、これらリチウム塩とイオン液体とのアニオンを同一とした電解液を用いたリチウムイオンキャパシタが開示され、具体的には、イオン液体としてＮ－メチル－Ｎ－ブチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）アミド（以下、ＭＢＰＹＦＳＡという）等が、リチウム塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）アミドが用いられたキャパシタが開示されているが、ＭＢＰＹＦＳＡ等は、ＥＭＩＢＦ４と比較してイオン液体自体の粘性が高いため、リチウム塩を添加するとさらに粘性が増加し、リチウムイオン電池に組んだ際の充放電特性が低下するという問題がある。

【０００７】

特許文献４には、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオンを有する種々のイオン液体およびその合成法が開示されるとともに、それらのイオン液体が二次電池等の電解質材料として用い得ることが開示され、具体的なイオン液体としてＮ－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）アミド（以下、ＭＥＭＰ・ＦＳＡ）が開示されているものの、それを適用した二次電池等の特性については明らかにされていない。

【０００８】

また、二次電池等の蓄電デバイスは、使用環境や使用状態によっては高温下に晒される場合があるため、そのような高温下での安定性も要求されているが、上述したいずれの文献においても高温環境下での二次電池の性能に関する知見は何ら明らかにされていない。

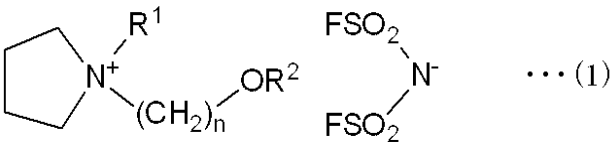
【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特許第４６１７７２７号公報
【特許文献２】特許第５０８３５７７号公報
【特許文献３】特開２０１４－１８３１６１号公報
【特許文献４】中国特許出願公開第１０１７４７２４３号明細書

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、イオン液体とリチウム塩とを含み、特に高温環境下での性能が良好な二次電池を与える二次電池用電解液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】
【００１１】
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定のピロリジニウムカチオンと、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオンとから構成されるイオン液体が、リチウム塩の溶解能に優れ、リチウム塩と混合した場合でもイオン液体の優れた特性が損なわれないことを見出すとともに、このイオン液体とリチウム塩とを含む電解液を用いて得られた二次電池が、高温環境下においても良好な電池性能を発揮することを見出し、本発明を完成した。
【００１２】
すなわち、本発明は、
１．　式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とを含むことを特徴とする二次電池用電解液、
【化１】



・・・(1)

（式中、R^1およびR^2は、互いに独立して炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは、１または２を表す。）
２．　前記R^1およびR^2が、互いに独立してメチル基またはエチル基を表す１の二次電池用電解液、
３．　前記R^1およびR^2が、共にメチル基である１または２の二次電池用電解液、
４．　有機溶媒を含まない１～３のいずれかの二次電池用電解液、
５．　前記式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とのみからなる１～４のいずれかの二次電池用電解液、
６．　前記リチウム塩が、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロフォスフェート、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、およびリチウムビス（フルオロスルホニル）アミドから選ばれる１種または２種以上である１～５のいずれかの二次電池用電解液、
７．　１～６のいずれかの二次電池用電解液を備えることを特徴とする二次電池、
８．　正極集電体およびその表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電体およびその表面に形成された負極活物質層を有する負極と、これら各極間に介在するセパレータと、電解液とを備えて構成され、前記電解液が、１～６のいずれかの二次電池用電解液であり、前記負極活物質層が、リチウム複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池を提供する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、イオン液体の優れた特性を損なうことなくリチウム塩を溶解することができ、高温環境下での性能が良好な二次電池を与える電解液を提供することができる。
この電解液に用いられているイオン液体は、耐電圧が高いため、電解液の電位が高電圧領域になる二次電池においても劣化が少なく、また当該電解液を用いて得られた二次電池は、高温時の内部抵抗が下がり、高温環境下で繰り返し充放電を行っても劣化が少ないという特性を有する。
さらに、本発明の電解液に用いられるイオン液体は、リチウム塩の溶解能に優れるとと

もに粘度が比較的低いため、有機溶媒を使用しない、あるいは使用する場合でもその量を極めて少量とすることができるため、安全性に優れた二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】合成例１で得られたＭＥＭＰ・ＦＳＡの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル図である。

【図２】合成例２で得られたＭＭＭＰ・ＦＳＡの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル図である。

【図３】実施例１－１，１－２および比較例１－１で調製した各電解液の電位窓測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

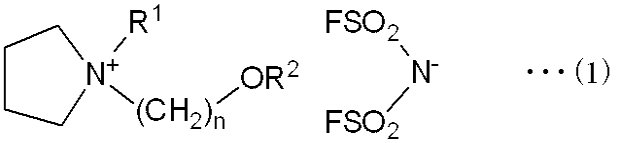
【００１５】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る二次電池用電解液は、式（１）で示されるイオン液体と、リチウム塩とを含む。

【００１６】

【化２】



・・・(1)

【００１７】

式中、R^{1}およびR^{2}は、互いに独立して炭素数１～５のアルキル基を表し、ｎは、１または２を表す。

炭素数１～５のアルキル基としては、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｃ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｃ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｃ－ペンチル基等が挙げられるが、直鎖状のアルキル基が好ましく、中でもメチル基、エチル基がより好ましく、メチル基がより一層好ましい。

【００１８】

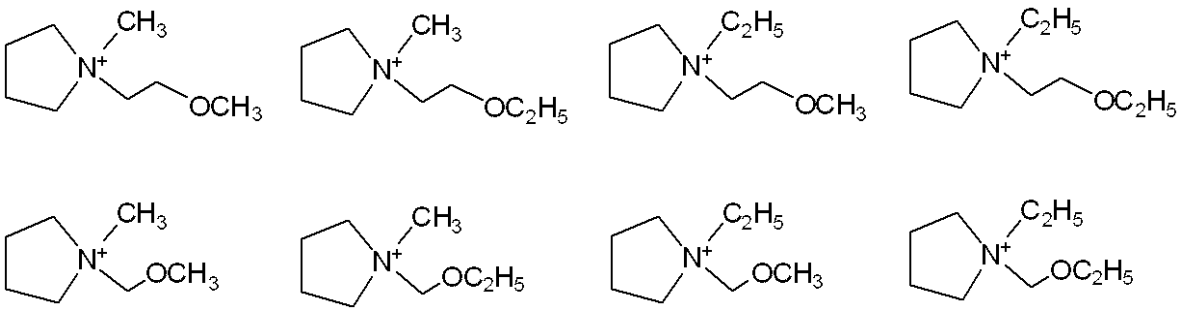
本発明で用いられるイオン液体は、上記特許文献４に記載の方法等により製造することができ、例えば、定法に従って製造したＮ－アルコキシアルキル－Ｎ－アルキルピロリジニウムハライド（例えば、クロライド、ブロマイド等）と、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム等）のビス（フルオロスルホニル）アミド塩とを水溶媒中でアニオン交換反応させて得ることができる。

【００１９】

本発明で好適に用いることができるイオン液体のカチオン構造としては下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２０】

【化３】

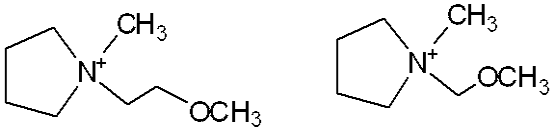


【００２１】

中でもより熱安定性に優れているという点から、下記（Ａ）のカチオン構造が好ましく、またより低粘度という点から、下記（Ｂ）のカチオン構造が好ましい。

【００２２】

【化４】



(A) (B)

【００２３】

本発明の二次電池用電解液を構成する他の成分であるリチウム塩としては、従来リチウム二次電池等の二次電池で汎用されている各種リチウム塩が挙げられ、その具体例としては、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロフォスフェート、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）アミド、過塩素酸リチウム、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、ｐ－トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられ、これらの中でも、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロフォスフェート、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）アミドが好ましい。

【００２４】

二次電池用電解液中のリチウム塩濃度は、特に限定されるものではないが、通常、０．５～３ｍｏｌ／Ｌ程度であるが、０．８～２ｍｏｌ／Ｌ程度が好ましく、０．９～１．５ｍｏｌ／Ｌ程度がより好ましい。

【００２５】

本発明の二次電池用電解液では、電解液調製に一般的に用いられる非水系有機溶媒を用いることもできるが、本発明で用いる上記イオン液体は、それ自体比較的粘度が低く、また、リチウム塩の溶解能も良好なため、非水系溶媒を用いる場合でもその使用量は電解液中に１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、０質量％（すなわち、液体成分はイオン液体のみ）であることが最適である。

【００２６】

非水系有機溶媒を併用する場合、その具体例としては、ジブチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－エトキシメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、エチルグライム、エチルジグライム、ブチルジグライム、エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、４，４－ジメチル－１，３－ジオキサン等の複素環式エーテル類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、３－メチル－１，３－オキサゾリジン－２－オン、３－エチル－１，３－オキサゾリジン－２－オン等のラクトン類；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリジノン等のアミド類；ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート類；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類などが挙げられ、これらは単独で、または２種以上混合して用いることができる。

【００２７】

本発明に係る二次電池は、上述した二次電池用電解液を備えるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、正極集電体およびその表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電体およびその表面に形成された負極活物質層を有する負極と、これら各極間に介在するセパレータとを備える一般的な二次電池や、正極（空気極）層と負極層、および各極間に配置された電解液層を有する空気電池において、本発明の二次電池用電解液を適用したものが挙げられる。

【００２８】

上記二次電池を構成する各材料としては、従来公知のものから適宜選択して用いればよ

く、特に限定されるものではないが、その一例を挙げると次のとおりである。
正極集電体の具体例としては、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等が挙げられ、これらの発泡体や不織布状などの三次元多孔質体を集電体に用いることもできる。
正極活物質の具体例としては、リチウムを可逆的に担持可能である、活性炭、カーボンナノチューブ等の炭素質材料、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有するリチウム酸化物等が挙げられる。活性炭原料としては、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、また活性炭原料の賦活方法としては水蒸気賦活法、溶融アルカリ賦活法等が挙げられる。リチウム酸化物としては、一般式$LiMPO_4$（Mは、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）の一以上）で表される複合酸化物、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、Li_2MnO_3、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$等のＮｉＣｏ系などが挙げられる。
【００２９】
負極集電体の具体例としては、銅箔、銅合金箔、ニッケル箔、ニッケル合金箔、ステンレス箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等が挙げられる。
負極活物質の具体例としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質であれば特に制限はないが、炭素質材料（黒鉛等）、ケイ素酸化物、ケイ素合金、錫酸化物、錫合金、リチウム単体やリチウム合金を形成することができる金属、例えば、アルミニウム、鉛、錫、インジウム、ビスマス、銀、バリウム、カルシウム、水銀、パラジウム、白金、テルル、亜鉛、ランタン等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上のものを組み合わせて用いてもよい。炭素質材料またはリチウム複合酸化物が安全性の観点から好ましい。さらにＴｉ（チタン）、Ｌｉ（リチウム）またはＴｉおよびＬｉの双方を含有するもの（例えば、チタン酸リチウム等）が、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。
【００３０】
また、上記正極活物質および負極活物質は、導電助剤とともに用いてもよい。
導電助剤としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等が挙げられる。
【００３１】
正極および負極活物質層は、以上で説明した活物質、バインダーポリマー、並びに必要に応じて導電助剤および溶媒を含む電極スラリーを、集電体上に塗布し、必要に応じて加熱下で乾燥して形成することができる。
バインダーポリマーとしては、公知の材料から適宜選択して用いることができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、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、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＨＦＰ）〕、フッ化ビニリデン－塩化３フッ化エチレン共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ）〕、ポリビニルアルコール、エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体、スチレン－ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等が挙げられる。
溶媒としては、バインダーポリマーの種類に応じて選定されるものであるが、一般的には、Ｎ－メチル－２－ピロリドンや水が用いられる。
なお、活物質層を形成した電極は、必要に応じてプレスしてもよい。
【００３２】
セパレータの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系セパレータ、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系セパレータ、ポリアミド系セパレータ、ポリイミド系セパレータ、セルロース系セパレータ、ガラス繊維系セパレータなどが挙げられる。
【００３３】
本発明の二次電池は、例えば、正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させ、必要に応じてコイン型等に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容したうえで、本発明の二次電池用電解液を充

填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであれば熱溶着（ヒートシール）して得ることができる。

【実施例】

【００３４】

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例で使用した分析装置は下記のとおりである。

［１］^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル

装置：日本電子（株）製　ＡＬ－４００

溶媒：重ジメチルスルホキシド

［２］粘度計

装置：ＢＲＯＯＫ　ＦＩＥＬＤ社製　プログラマブルレオメーター

［３］電気伝導率

装置：東亜ディーケーケー（株）製　電気伝導率計ＣＭ－３０Ｒ

［４］電位窓

装置：北斗電工（株）製　スタンダードボルタンメトリツールＨＳＶ－１００

［５］内部抵抗

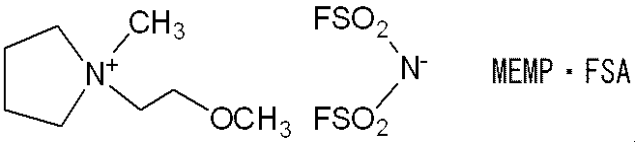
装置：日置電気（株）製　抵抗計ＲＭ３５４８

【００３５】

［１］イオン液体の合成

［合成例１］ＭＥＭＰ・ＦＳＡの合成

【化５】



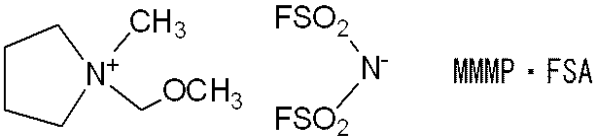
【００３６】

ピロリジン（和光純薬工業（株）製）１．５１質量部と塩化２－メトキシエチル（関東化学（株）製）１．００質量部とを混合し、還流しながら１時間反応させた。反応後、反応液は２層に分離したが、しばらく放冷すると下層は固化した。デカンテーションにより上層のみ回収し、減圧蒸留により精製し、目的物であるＮ－２－メトキシエチルピロリジン（沸点７６℃／蒸気圧４５ｍｍＨｇ）０．９６質量部を得た（収率７０％）。

得られたＮ－２－メトキシエチルピロリジン１．００質量部、およびこれに対して２倍容量のトルエン（和光純薬工業（株）製）を混合し、オートクレーブ中に入れ、系内を窒素置換した。密閉系にした後、室温撹拌下で塩化メチルガス（日本特殊化学工業（株）製）約１．００質量部を加えた。塩化メチルガス導入時には温度および内圧の上昇が見られ、最高時で温度は約５３℃、内圧は５．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}（約５．４×１０^{5}Ｐａ）まで上昇した。そのまま加熱せずに反応させ、２日後に塩化メチルガス約０．７５質量部を加えた。さらに１日反応させた後、加圧を解除し、系中に生成した結晶を減圧濾過にてろ別し、真空ポンプを用いて乾燥させ、Ｎ－２－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムクロライド１．２９質量部を得た（収率９２％）。

得られたＮ－２－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムクロライド１．００質量部に当倍容量のイオン交換水を加え、撹拌して溶解させた。この溶液をカリウムビス（フルオロスルホニル）アミド（関東化学（株）製）１．２９質量部を当倍容量のイオン交換水に溶かした溶液に撹拌下で加えた。室温で反応させ、３時間以上経過した後に、２層に分離した反応液を分液し、下層の有機層を２回イオン交換水で洗浄後、真空ポンプを用いて乾燥させ、目的物であるＮ－２－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）アミド（ＭＥＭＰ・ＦＳＡ）１．５０質量部を得た（収率８３％）。ＭＥＭＰ・ＦＳＡの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。なお２５℃での粘度は、３５ｃＰであった。

【００３７】
［合成例２］ＭＭＭＰ・ＦＳＡの合成
【化６】



【００３８】
Ｎ－メチルピロリジン（和光純薬工業（株）製）１４．４質量部をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）２００質量部に溶かした溶液を氷冷し、撹拌下、クロロメチルメチルエーテル（東京化成工業（株）製）１７．１質量部を加えた。一晩反応させた後、析出した固体を、桐山ロートを用い減圧濾過した。得られた白色固体を、真空ポンプを用いて乾燥させ、中間体Ｎ－メトキシメチル－Ｎ－メチルピロリジニウムクロライド２６．７質量部を得た（収率９６％）。
得られたＮ－メトキシメチル－Ｎ－メチルピロリジニウムクロライド８．５８質量部をイオン交換水１０質量部に溶解させた。この溶液をカリウムビス（フルオロスルホニル）アミド（関東化学（株）製）１２．５質量部をイオン交換水５質量部に溶かした溶液に撹拌下で加えた。室温で撹拌を一晩継続させた後、２層に分かれた反応液を分液し、下層の有機層をイオン交換水で４回洗浄後、真空ポンプを用いて乾燥させ、目的物であるＮ－メトキシメチル－Ｎ－メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）アミド（ＭＭＭＰ・ＦＳＡ））を１０．２質量部得た（収率６３％）。ＭＭＭＰ・ＦＳＡの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図２に示す。なお２５℃での粘度は、２０ｃＰであった。
【００３９】
［２］二次電池用電解液の調製
［実施例１－１］
合成例１で得られたＭＥＭＰ・ＦＳＡに、リチウムビス（フルオロスルホニル）アミド（Ｌｉ・ＦＳＡ、関東化学（株）製）を添加し、Ｌｉ・ＦＳＡ濃度が１ｍｏｌ／Ｌの二次電池用電解液を調製した。
【００４０】
［実施例１－２］
合成例２で得られたＭＭＭＰ・ＦＳＡを用いた以外は、実施例１－１と同様の方法で二次電池用電解液を調製した。
【００４１】
［比較例１－１］
ＭＥＭＰ・ＦＳＡに代えて、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、関東化学（株）製）を用いた以外は、実施例１－１と同様の方法で二次電池用電解液を調製した。
【００４２】
［比較例１－２］
ＭＥＭＰ・ＦＳＡに代えて、特許文献２記載の方法で合成した２－メトキシエチル－Ｎ－メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート（ＭＥＭＰ・ＢＦ４）を用いた以外は、実施例１－１と同様の方法で二次電池用電解液を調製しようとしたが、１ｍｏｌ／ＬまでＬｉ・ＦＳＡを溶解することができず、混濁液であった。
【００４３】
［比較例１－３］
ＭＥＭＰ・ＦＳＡに代えて炭酸プロピレン（キシダ化学（株）製）を用いるとともに、Ｌｉ・ＦＳＡに代えてリチウムテトラフルオロボレート（Ｌｉ・ＢＦ４、キシダ化学（株）製）を用いた以外は、実施例１－１と同様の方法で二次電池用電解液を調製した。
【００４４】
以上で作製した各電解液（比較例１－２は混濁液）について、電気伝導率を測定した。

測定は電気伝導率計（ＣＭ－３０Ｒ、東亜ディーケーケー（株）製）を用い、２５℃の恒温槽内で計測した。結果を表１に示す。

【００４５】

【表１】

	電気伝導率 (mS/cm)
実施例1-1	1.9
実施例1-2	2.9
比較例1-1	4.5
比較例1-2	1.5
比較例1-3	3.2

【００４６】

また、実施例１－１、実施例１－２および比較例１－１で調製した電解液について、電解液の電位窓を測定した。それらの結果を図３に示す。

図３に示されるように、実施例１－１および実施例１－２の電解液の電位窓は比較例１－１の電解液の電位窓よりも広いことが確認された。

【００４７】

［３］二次電池の作製

［実施例２－１］リチウムイオンキャパシタ

（１）正の電極構造体の作製

活性炭マックスソーブＭＳＰ２０（関西熱化学（株）製）と、導電剤（ＨＳ－１００、電気化学工業（株）製）と、バインダーであるＰＶＤＦ（アルドリッチ社製）とを８５：８：７の質量組成になるように、塗工溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドン（以下ＮＭＰ）中で混合し、正の電極用塗工液を調製した。

得られた塗工液を、正の集電体であるエッチドアルミ箔（３０ＣＢ、日本蓄電器工業（株）製）に塗工した後、ロールプレスで圧延し、さらにＮＭＰを乾燥除去して正の電極を形成し、正の電極構造体を得た。

（２）負の電極構造体の作製

チタン酸リチウム粉末（チタン酸リチウム スピネル、シグマ-アルドリッチ製）と導電剤（ＨＳ－１００）と、バインダー（ＰＶＤＦ）とを８３：８：９の質量組成になるように、塗工溶媒であるＮＭＰ中で混合し、負の電極用塗工液を調製した。

得られた塗工液を、正の電極構造体と同様にエッチドアルミ箔（３０ＣＢ）に塗工した後、ロールプレスで圧延し、さらにＮＭＰを乾燥除去して負の電極を形成し、負の電極構造体を得た。

【００４８】

（３）二次電池の作製

上記で得られた正の電極構造体と、負の電極構造体とのそれぞれに、アルミ製の電極取り出し端子をスポット溶着し、セパレータ（ＴＦ４０－３５、ニッポン高度紙工業（株）製）を介してセルを組み立て、アルミラミネート（大日本印刷（株）製）からなる外装容器に挿入した。この中に、実施例１－１で調製した二次電池用電解液を所定量注入した後、２５℃、１０ｋＰａ以下の減圧下で１２時間以上静置して電解液を含浸させた後、熱溶着にて封止し、二次電池を得た。

【００４９】

［実施例２－２］

実施例１－２で調製した二次電池用電解液を用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で二次電池を作製した。

【００５０】

［比較例２－１］
比較例１－１で調製した二次電池用電解液を用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で二次電池を作製した。
【００５１】
［比較例２－２］
比較例１－２で調製した二次電池用電解液（混濁液）を用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で二次電池を作製した。
【００５２】
［比較例２－３］
比較例１－３で調製した二次電池用電解液を用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で二次電池を作製した。
【００５３】
上記で作製した二次電池の初期特性を下記手法により測定した。その結果を表２に示す。
まず、一時間率の電流値で３．２Ｖまで定電流充電を行い、そのまま３０分間、定電圧充電を行い、続いて、一時間率の電流値で３．２Ｖから１．８Ｖまで定電流放電したときの全放電エネルギー量から静電容量を算出した。測定は２サイクル実施し、２サイクル目の値を静電容量値とした。内部抵抗は抵抗計（ＲＭ３５４８、日置電気（株）製）にて、充放電試験後に測定を行った。各測定共に２５℃の恒温槽中に２時間以上放置した後に計測を行った。
【００５４】
【表２】

	初期特性	
	静電容量 (F)	内部抵抗 (Ω)
実施例2-1	2.5	6.4
実施例2-2	3.5	5.5
比較例2-1	2.3	3.8
比較例2-2	1.7	10.4
比較例2-3	2.5	3.2

【００５５】
続いて、得られた二次電池を６０℃の恒温槽中に２時間以上放置し、初期性能測定と同様に静電容量および内部抵抗を計測した。その結果を表３に示す。
表３に示されるように、温度を上げることにより各二次電池で静電容量の増加が見られた。また実施例２－１および２－２で得られた二次電池は、６０℃での内部抵抗が大幅に低下し、初期性能測定時の約１／６にまで低下した。
【００５６】

【表３】

	60℃	
	静電容量 (F)	内部抵抗 (Ω)
実施例2-1	3.5	1.1
実施例2-2	4.2	0.9
比較例2-1	3.0	2.3
比較例2-2	1.8	4.7
比較例2-3	2.7	1.1

【００５７】

さらに、得られた二次電池を６０℃の恒温槽中で加熱し、サイクル充放電を行った。サイクル回数は、初期性能の充放電を１サイクルとし、２０サイクル実施した。サイクル実施後、恒温槽を２５℃に戻して２時間放置した後、初期性能測定と同様に性能測定を行った。初期に測定した静電容量および内部抵抗の測定値を１００％とし、それらの変化率を算出した。その結果を表４に示す。

表４に示されるように、比較例２－１で作製した二次電池では高温でサイクルを行うことで静電容量が低下した。また、実施例２－１および２－２で作製した二次電池の内部抵抗は、６０℃でサイクルを行うと低下する、ないしはほぼ維持される傾向が確認されたのに対し、その他の二次電池の内部抵抗は、６０℃でサイクルを行うと上昇する傾向が確認された。

【００５８】

【表４】

	60℃ 20サイクル後	
	静電容量維持率 (%)	内部抵抗維持率 (%)
実施例2-1	99	98
実施例2-2	98	101
比較例2-1	87	118
比較例2-2	95	107
比較例2-3	99	102

【００５９】

［実施例２－３］リチウムイオン電池

（１）正極の作製

正極活物質（$LiCoO_2$、本庄ケミカル(株)製)と、導電剤（アセチレンブラック、電気化学工業(株)製）と、ＰＶＤＦをそれぞれ９１：３：６の質量組成になるよう調整して溶解した溶液を、ＮＭＰと混合してペースト状の正極塗工液を調製した。この正極塗工液をアルミ箔上に乾燥膜厚１１５μｍとなるようにドクターブレードにより塗布した後、８０℃で２時間乾燥し、圧延して$LiCoO_2$正電極を形成し、正の電極構造体を得た。

（２）二次電池の作製

上記で得られた正極および負極である金属リチウム箔をそれぞれ１２φの大きさに切り取り、セパレータであるポリオレフィン製平膜（ハイポア、旭化成イーマテリアルズ（株）製）を、切り取った各正負極の間に挟み、実施例１－１で得られた電解液を注液・含浸させてコイン型のリチウム二次電池を作製した。

【００６０】

上記で得られたリチウムイオン電池について、充電時の上限電圧を４．２Ｖ、放電時の終止電圧を３Ｖとし、電流密度０．０２５ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流で、充電時は定電流低電圧充電、放電時は定電流放電により充放電試験を行った。

その結果、$LiCoO_2$当たりの放電容量は１２２．５ｍＡｈ／ｇであり、リチウムイオン電池として十分な値を示した。

【００６１】

［実施例２－４］空気電池

（１）正極の作製

正極活物質（ＭＣＭＢ、大阪ガスケミカル(株)製）とＰＶＤＦを８８：２２の質量組成になるよう調整し、適量のＮＭＰを混合してペースト状の正極塗工液を調製した。この正極塗工液をアルミ箔上に乾燥膜厚７５μｍとなるようにドクターブレードにより塗布した後、１４０℃で７２時間乾燥してＮＭＰと水分を除去した後、圧延して正電極を形成し、正の電極構造体を得た。

（２）空気電池の作製

上記で得られた正極および負極である金属リチウム箔を、正極１２φ、負極１５φの大きさに切り取った。実施例１－１で得られた電解液を、セパレータであるポリオレフィン製平膜（ハイポア、旭化成イーマテリアルズ（株）製）に含浸させ、先に切り取った各正負極の間に挟みこみリチウム空気電池セルを作製した。このセルを、空気孔が形成された正極缶内に、正極集電体が空気孔と対向するように配置した後、負極缶をかぶせ、これらを封缶して空気電池を作製した。得られたセルをガス置換コック付きガラスデシケータ（５００ｍＬ）内に収容した。ガラスデシケータ内には、酸素が導入可能であり、酸素を正極へ供給することができる構造とした。

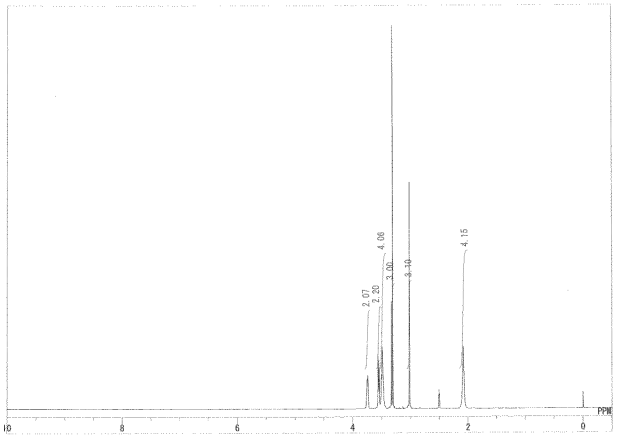
【００６２】

上記で得られた空気電池について、充電時の上限電圧を３．８Ｖ、放電時の終止電圧を２Ｖとし、電流密度６７ｎＡ／ｃｍ^{2}の電流で、充電時は定電流低電圧充電、放電時は定電流放電により充放電試験を行った。得られた放電容量は、３．３ｍＡｈであった。

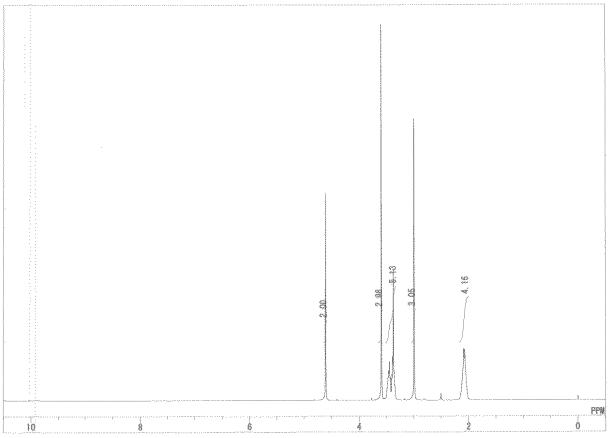
【００６３】

以上のとおり、本発明の二次電池用電解液は電位窓が広く耐電圧性に優れている。また、この電解液を用いて調製された二次電池は、高温時の内部抵抗が著しく低下するとともに、高温時に繰り返し充放電を行っても劣化が少ない、高温環境下での性能に優れたものである。

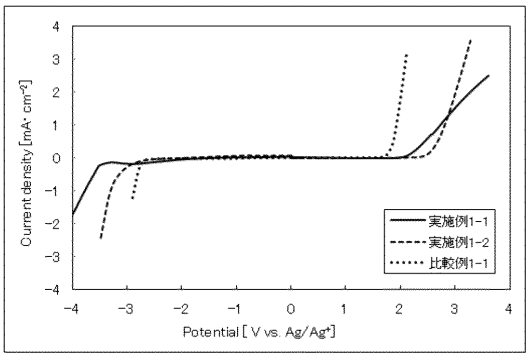
【図１】


2.07
2.20
4.06
3.00
3.10
4.15
PPM
10
8
6
4
2
0

【図２】


2.000
2.098
3.143
3.065
4.164
PPM
10
8
6
4
2
0

【図３】


Current density [mA· cm⁻²]
Potential [V vs. Ag/Ag⁺]
実施例1-1
実施例1-2
比較例1-1
4
3
2
1
0
−1
−2
−3
−4
−4
−3
−2
−1
0
1
2
3
4

フロントページの続き

(72)発明者　湯山　佳菜子
千葉県千葉市緑区大野台１－２－３　日清紡ホールディングス株式会社内
(72)発明者　増田　現
千葉県千葉市緑区大野台１－２－３　日清紡ホールディングス株式会社内

Ｆターム(参考) 5E078 AA01 AB06 DA06 DA13
5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AK01 AK03 AK06 AK08 AL02 AL03 AL06
AL07 AL11 AL12 AM07 AM09 HJ02
5H050 AA07 AA12 AA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA14 CA16
CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 HA02