



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102807520 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201210174566. 7

H01G 9/035(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 30

H01G 9/038(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-125116 2011. 06. 03 JP

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 伊藤恭介 板仓亮

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡嘉倩

(51) Int. Cl.

C07D 207/06(2006. 01)

C07C 311/48(2006. 01)

C07C 303/40(2006. 01)

H01M 10/0566(2010. 01)

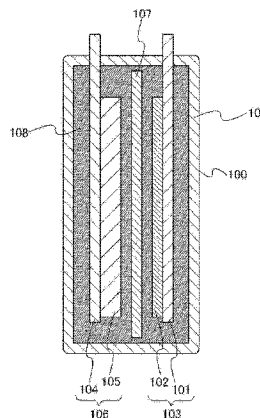
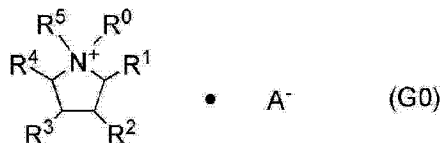
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 15 页

(54) 发明名称

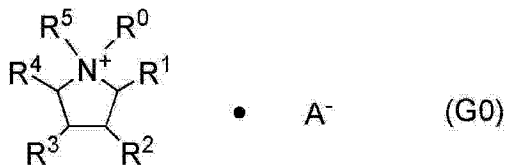
离子液体及使用离子液体的蓄电装置

(57) 摘要

一种离子液体及使用离子液体的蓄电装置。本发明的目的之一是提供一种电化学稳定性良好且熔点低的离子液体。本发明提供一种由以下通式 (G0) 表示的离子液体, 通式 (G0) 中, R<sup>0</sup>至 R<sup>5</sup>分别表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个, A<sup>-</sup>表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸或六氟磷酸盐。



1. 一种由通式(G0)表示的离子液体,



其中:

R<sup>0</sup> 至 R<sup>5</sup> 分别是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个;

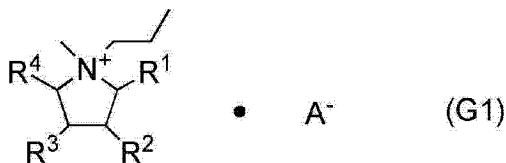
并且 A<sup>-</sup> 是一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸盐或六氟磷酸盐。

2. 根据权利要求 1 所述的离子液体, 其中 A<sup>-</sup> 是选自 (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (n = 0 至 4)、(C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> (m=0 至 4) 和 CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 中的任一种的一价阴离子。

3. 根据权利要求 1 所述的离子液体,

其中:

所述离子液体由通式(G1)表示;



R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的一种或两种是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个;

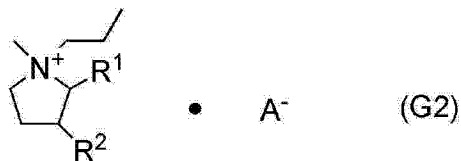
并且所述 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的其他三种或两种都是氢原子。

4. 根据权利要求 3 所述的离子液体, 其中所述 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的一种或两种都是碳数为 1 至 4 的烷基。

5. 根据权利要求 1 所述的离子液体,

其中:

所述离子液体由通式(G2)表示;



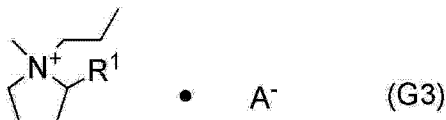
并且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 分别是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个。

6. 根据权利要求 5 所述的离子液体, 其中所述 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 分别是碳数为 1 至 4 的烷基。

7. 根据权利要求 1 所述的离子液体,

其中:

所述离子液体由通式(G3)表示;

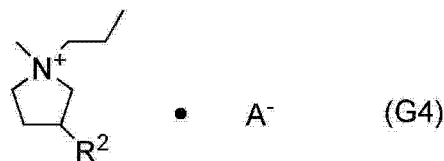


并且 R<sup>1</sup> 是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个。

8. 根据权利要求 1 所述的离子液体，

其中：

所述离子液体由通式 (G4) 表示；

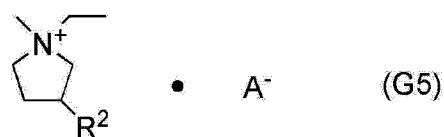


并且 R<sup>2</sup> 是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个。

9. 根据权利要求 1 所述的离子液体，

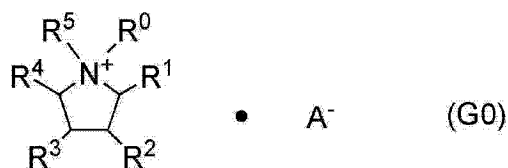
其中：

所述离子液体由通式 (G5) 表示；



并且 R<sup>2</sup> 是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个。

10. 一种包括正极、负极、隔离体及电解液的蓄电装置，所述电解液包括由通式 (G0) 表示的离子液体，



其中：

R<sup>0</sup> 至 R<sup>5</sup> 分别是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个；

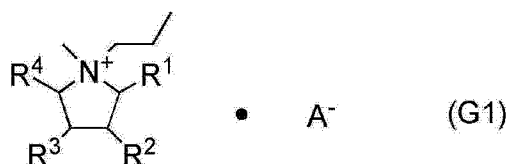
并且 A<sup>-</sup> 是一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸盐或六氟磷酸盐。

11. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，其中 A<sup>-</sup> 是选自 (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (n=0 至 4)、(C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> (m = 0 至 4) 和 CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 中的任一种的一价阴离子。

12. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中：

所述离子液体由通式 (G1) 表示；



R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的一种或两种是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个；

并且所述 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的其他三种或两种都是氢原子。

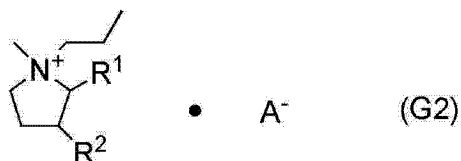
13. 根据权利要求 12 所述的蓄电装置，其中所述 R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 中的一种或两种都是碳数为 1

至 4 的烷基。

14. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中：

所述离子液体由通式 (G2) 表示；



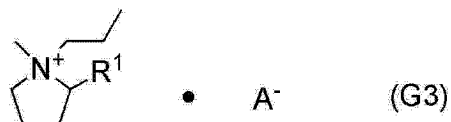
并且  $R^1$  和  $R^2$  分别是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的一个。

15. 根据权利要求 14 所述的蓄电装置，其中所述  $R^1$  和所述  $R^2$  分别是碳数为 1 至 4 的烷基。

16. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中：

所述离子液体由通式 (G3) 表示；

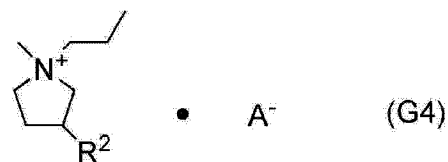


并且  $R^1$  是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的一个。

17. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中：

所述离子液体由通式 (G4) 表示；

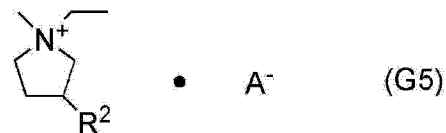


并且  $R^2$  是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的一个。

18. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中：

所述离子液体由通式 (G5) 表示；



并且  $R^2$  是碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的一个。

19. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，

其中所述电解液还包括具有锂离子的电解质盐。

20. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，其中所述蓄电装置是电容器。

21. 根据权利要求 20 所述的蓄电装置，其中所述电容器是锂离子电容器或双电层电容器。

22. 根据权利要求 10 所述的蓄电装置，其中所述蓄电装置是锂离子二次电池。

## 离子液体及使用离子液体的蓄电装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种离子液体及使用离子液体的蓄电装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于对移动电话或笔记本型个人电脑等便携式电子设备的需求的增加及电动汽车(EV:Electric Vehicle)等的开发,对双电层电容器、锂离子二次电池、锂离子电容器等蓄电装置的需求显著增加。另外,蓄电装置需要高电容、高性能化及各种工作环境下的安全性等。

[0003] 为了满足上述那样的要求,对蓄电装置的电解液积极地进行开发。作为用于蓄电装置的电解液有环状碳酸酯,尤其是,通常使用具有高介电常数及优良的离子传导性的碳酸乙烯酯。

[0004] 然而,不仅是碳酸乙烯酯,有机溶剂大多具有挥发性及低闪点。因此,在将有机溶剂用作蓄电装置的电解液时,有可能由于内部短路或过充电等而内部温度上升,从而导致发生锂离子二次电池的破裂或发火等。

[0005] 于是,考虑到上述危险性,对将具有非挥发性及阻燃性的离子液体用作蓄电装置的电解液进行了研讨。离子液体还被称为室温熔融盐,是指由阳离子和阴离子的组合构成的盐。作为离子液体,例如可以举出包含季铵类阳离子的离子液体及包含咪唑类阳离子的离子液体等(参照专利文献1及非专利文献1)。

[0006] [专利文献1] 日本专利申请公开 2003-331918 号公报

[0007] [非专利文献1]

[0008] Hajime Matsumoto 等,含基于二(氟磺酰基)亚胺[FSI]<sup>-</sup>的低粘度离子液体的Li/LiCoO<sub>2</sub>电池的快速循环(Fast cycling of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide[FSI]<sup>-</sup>), Journal of Power Sources, 160, 2006, 第 1308-1313 页

[0009] 在将离子液体用作蓄电装置的电解液的情况下,该离子液体被要求具有很宽的电位窗及高电化学稳定性。另外,由于蓄电装置在很多情况下被要求-30°C至70°C的工作温度,因此当蓄电装置在各种环境下,特别在低温环境下使用时,该离子液体的熔点优选低。

[0010] 但是,因为专利文献1所示的包含季铵类阳离子的离子液体的熔点是10°C左右,所以当在低温环境下使用蓄电装置时,有可能离子液体凝固而导致离子液体的电阻增大。另外,因为在低温环境下使用蓄电装置是很困难的,所以发生蓄电装置的工作温度范围变窄的问题。

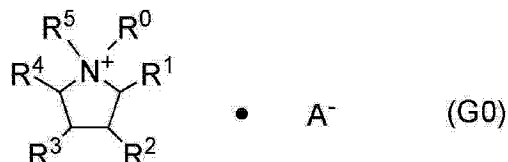
[0011] 另外,如非专利文献1所示那样,包含咪唑类阳离子的离子液体与包含季铵类阳离子的离子液体相比,电位窗窄,不能说具有充分的电化学稳定性。因此,包含咪唑类阳离子的离子液体对正极材料及负极材料不稳定,从而有可能蓄电装置的可靠性被降低。

## 发明内容

[0012] 鉴于上述问题,本发明的一个方式的目的之一是提供一种电化学稳定性良好且熔点低的离子液体。另外,本发明的一个方式的目的之一是提供一种电解液包含该离子液体的蓄电装置。

[0013] 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G0) 表示的离子液体。

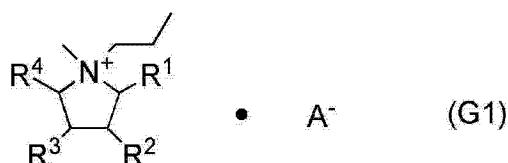
[0014]



[0015] 通式 (G0) 中,  $\text{R}^0$  至  $\text{R}^5$  分别表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个,  $\text{A}^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、四氟硼酸盐 ( $\text{BF}_4^-$ ) 或六氟磷酸盐 ( $\text{PF}_6^-$ )。

[0016] 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G1) 表示的离子液体。

[0017]

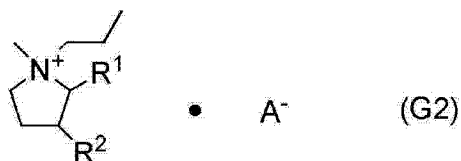


[0018] 通式 (G1) 中,  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^4$  中的一种或两种表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个, 其他两种或三种表示氢原子,  $\text{A}^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $\text{BF}_4^-$  或  $\text{PF}_6^-$ 。

[0019] 通式 (G1) 中,  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^4$  中的一种或两种优选为碳数为 1 至 4 的烷基。

[0020] 另外,本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G2) 表示的离子液体。

[0021]

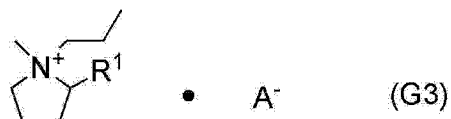


[0022] 通式 (G2) 中,  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个,  $\text{A}^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $\text{BF}_4^-$  或  $\text{PF}_6^-$ 。

[0023] 通式 (G2) 中,  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  分别优选为碳数为 1 至 4 的烷基。

[0024] 另外,本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G3) 表示的离子液体。

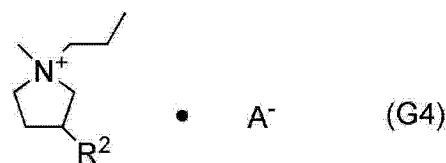
[0025]



[0026] 通式 (G3) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0027] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G4) 表示的离子液体。

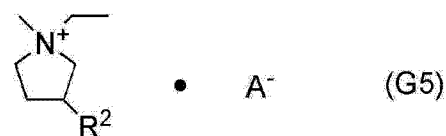
[0028]



[0029] 通式 (G4) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0030] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G5) 表示的离子液体。

[0031]



[0032] 通式 (G5) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0033] 通式 (G0) 至通式 (G5) 中,  $A^-$  优选为选自  $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$  ( $n = 0$  至 4)、 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$  ( $m = 0$  至 4) 和  $CF_2(CF_2SO_2)_2N^-$  中的任一种的一价阴离子。

[0034] 另外, 本发明的一个方式是一种包括正极、负极、隔离体以及电解液的蓄电装置, 所述电解液包括由通式 (G0) 至通式 (G5) 中任一个表示的离子液体。

[0035] 另外, 本发明的一个方式是一种包括正极、负极、隔离体以及电解液的蓄电装置, 所述电解液包括由通式 (G0) 至通式 (G5) 中任一个表示的离子液体及包含锂离子的电解质盐。

[0036] 在本说明书等中, 蓄电装置是指具有蓄电功能的所有元件及装置。例如, 锂离子二次电池、锂离子电容器以及双电层电容器等都包括在蓄电装置的范畴内。

[0037] 有关本发明的一个方式可以提供一种电化学稳定性良好且熔点低的离子液体。另外, 还可以提供一种包括包含有关本发明的一个方式的离子液体的电解液的蓄电装置。

## 附图说明

[0038] 图 1A 和 1B 是示出蓄电装置的截面图；

[0039] 图 2A 和 2B 分别是蓄电装置的俯视图和透视图；

[0040] 图 3A 和 3B 是示出蓄电装置的制造方法的透视图；

[0041] 图 4 是示出蓄电装置的制造方法的透视图；

[0042] 图 5A 和 5B 是示出蓄电装置的应用方式的图；

- [0043] 图 6A 和 6B 是示出蓄电装置的应用方式的图；
- [0044] 图 7 是 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷双(三氟甲磺酰)酰胺(简称为 3mP13-TFSA)的 NMR 谱图；
- [0045] 图 8 是 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺(简称为 3mP13-FSA)的 NMR 谱图；
- [0046] 图 9 是 1,2-二甲基-1-丙基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺(简称为 2mP13-FSA)的 NMR 谱图；
- [0047] 图 10 是示出样品 1 至样品 3 及对比样品 1 至对比样品 3 的线性扫描伏安图的图；
- [0048] 图 11 是双电层电容器的俯视图；
- [0049] 图 12A 和 12B 是示出样品 4 及对比样品 4 的液电阻及单元电阻的图；
- [0050] 图 13 是示出样品 5、对比样品 5 及对比样品 6 的输出特性的图；
- [0051] 图 14 是 1-乙基-1,3-二甲基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺(简称为 3mP12-FSA)的 NMR 谱图；
- [0052] 图 15 是示出 3mP12-FSA 的线性扫描伏安图的图；
- [0053] 图 16 是锂离子二次电池的斜视图；
- [0054] 图 17A 和 17B 是示出样品 6 及样品 7 的输出特性的图。

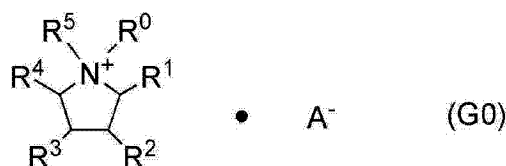
### 具体实施方式

[0055] 下面,将参照附图说明本发明的实施方式。注意,本发明不局限于以下说明,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式和详细内容可以被变换为各种各样的形式,而不脱离本发明的宗旨及其范围。因此,本发明不应该被解释为仅限定在以下所示的实施方式及实施例所记载的内容中。

[0056] 实施方式 1

[0057] 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G0) 表示的离子液体。

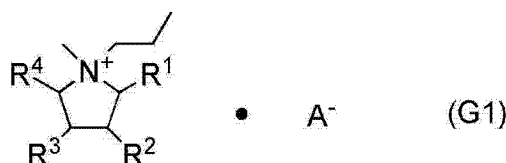
[0058]



[0059] 通式 (G0) 中,  $\text{R}^0$  至  $\text{R}^5$  分别表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基和氢原子中的任一个,  $\text{A}^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $\text{BF}_4^-$  或  $\text{PF}_6^-$ 。

[0060] 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G1) 表示的离子液体。

[0061]

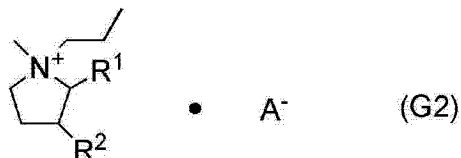


[0062] 通式 (G1) 中,  $R^1$  至  $R^4$  中的一种或两种表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个, 其他两种或三种表示氢原子,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0063] 通式 (G1) 中,  $R^1$  至  $R^4$  中的一种或两种优选为碳数为 1 至 4 的烷基。

[0064] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G2) 表示的离子液体。

[0065]

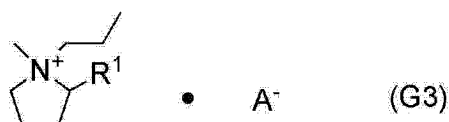


[0066] 通式 (G2) 中,  $R^1$  或  $R^2$  表示碳数为 1 至 20 的烷基、甲氧基、甲氧基甲基和甲氧基乙基中的任一个,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0067] 通式 (G2) 中,  $R^1$  或  $R^2$  分别优选为碳数为 1 至 4 的烷基。

[0068] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G3) 表示的离子液体。

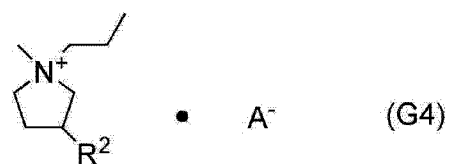
[0069]



[0070] 通式 (G3) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0071] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G4) 表示的离子液体。

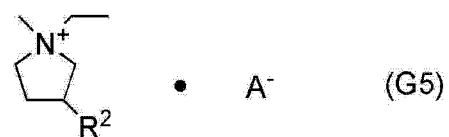
[0072]



[0073] 通式 (G4) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0074] 另外, 本发明的一个方式是包括环季铵阳离子和一价阴离子且由以下通式 (G5) 表示的离子液体。

[0075]

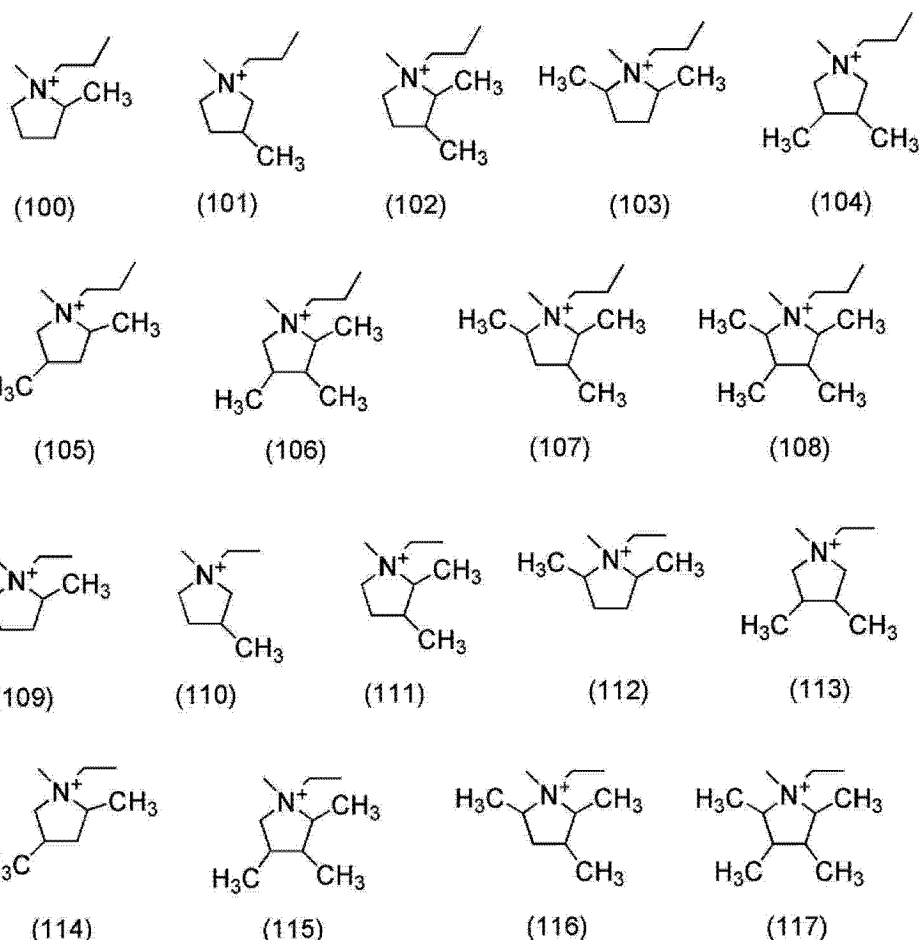


[0076] 通式 (G5) 中,  $A^-$  表示一价酰亚胺类阴离子、一价甲基化物类阴离子、全氟烷基磺酸阴离子、 $BF_4^-$  或  $PF_6^-$ 。

[0077] 作为环季铵阳离子, 具体地说, 可以举出由结构式 (100) 至结构式 (117) 表示的有

机化合物。但是,本发明的一个方式不局限于此。

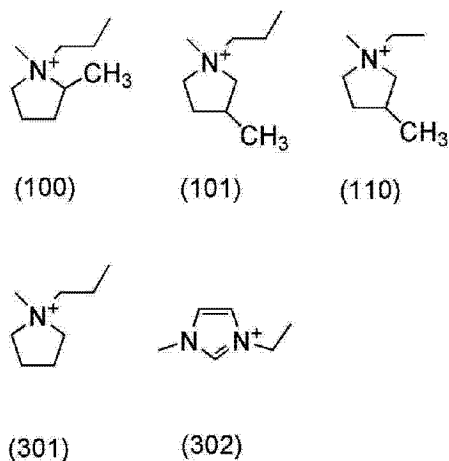
[0078]



[0079] 在此,示出关于由具有电子给予性的取代基引起的耐还原性的提高的计算结果。

[0080] 下面,作为有关本发明的一个方式的离子液体中的阳离子,示出:由结构式(100)表示的1,2-二甲基-1-丙基吡咯烷阳离子(简称为2mP13);由结构式(101)表示的1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷阳离子(简称为3mP13);以及由结构式(110)表示的1-乙基-1,3-二甲基吡咯烷阳离子(简称为3mP12),并且作为用来对比的离子液体中的阳离子示出:由结构式(301)表示的1-甲基-1-丙基吡咯烷阳离子(简称为P13);以及由结构式(302)表示的1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(简称为EMI)。

[0081]



[0082] 对于有关本发明的一个方式的离子液体中的阳离子(结构式(100)、(101)、(110))及用来对比的离子液体中的阳离子(结构式(301)、(302)),作为量子化学计算利用密度泛函理论法(DFT)计算了单重基态的最佳分子结构。以电势能、电子间静电能、电子的运动能及包括所有的其他复杂的电子间的互相作用的交换相关能的总和表示 DFT 的总能量。在 DFT 中,由于使用以电子密度表示的单电子势的泛函(函数的函数之意)来近似表示交换相关作用,所以计算速度快且精度高。在此,利用作为混合泛函的 B3LYP 来规定涉及交换和相关能的各参数的权重。此外,作为基底函数使用 6-311G (对每个原子价轨道使用三个缩短函数的三重分裂价层(triple split valence)基底类的基底函数)而将它应用到所有原子上。通过上述基底函数,例如关于氢原子,考虑到 1s 至 3s 的轨道,而关于碳原子,考虑到 1s 至 4s、2p 至 4p 的轨道。再者,为了提高计算精度作为极化基底类,对氢原子加上 p 函数,对氢原子以外的原子加上 d 函数。

[0083] 此外,作为量子化学计算程序,使用 Gaussian09。使用高性能计算机(SGI 株式会社制造,Altix ICE8400EX)来进行计算。注意,假设由结构式(100)、(101)、(110)、(301)及(302)表示的所有离子液体中的阳离子具有最稳定的结构并处于真空中而进行量子化学计算。

[0084] 表 1 示出通过量子化学计算算出的由结构式(100)、(101)及(110)表示的三种离子液体中的阳离子的最低未占据分子轨道能级(LUMO 能级)。此外,作为对比,表 1 还示出由结构式(301)及(302)表示的两种离子液体中的阳离子的最低未占据分子轨道能级(LUMO 能级)。

[0085] [表 1]

[0086]

	LUMO 能级[eV]
结构式(100)	-3.39
结构式(101)	-3.47
结构式(110)	-3.31
结构式(301)	-3.50
结构式(302)	-5.11

[0087] 在用于蓄电装置中的电解液包含离子液体的情况下,离子液体的耐还原性起因于离子液体中的阳离子的从负极的电子接受性。

[0088] 例如,在离子液体中的阳离子的 LUMO 能级高于负极材料的导带时,包含该阳离子的离子液体不被还原。通过将阳离子的 LUMO 能级与由结构式(302)表示的 EMI 阳离子的 LUMO 能级进行比较来可以相对地评价对于锂的阳离子的耐还原性,所述由结构式(302)表示的 EMI 阳离子的还原电位与典型的低电位负极材料的锂的氧化还原电位大致相同。就是说,在有关本发明的一个方式的离子液体中的阳离子的 LUMO 能级至少高于由结构式(302)表示的 EMI 阳离子的 LUMO 能级时,可以说有关本发明的一个方式的离子液体具有优良的耐还原性。

[0089] 表 1 所示那样,虽然由结构式(301)表示的 P13 阳离子的 LUMO 能级是 -3.50eV,但是由结构式(100)表示的 2mP13 阳离子、由结构式(101)表示的 3mP13 阳离子及由结构式

(110) 表示的 3mP12 阳离子的 LUMO 能级都高于  $-3.50\text{eV}$ 。因此,可以说有关本发明的一个方式的离子液体具有优良的耐还原性。

[0090] 以上计算结果示出通过对离子液体中的阳离子导入具有电子给予性的取代基提高离子液体的耐还原性。

[0091] 在通式(G0)至(G5)中,  $A^-$  优选是选自  $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$  ( $n=0$  至 4)、 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$  ( $m=0$  至 4) 和  $CF_2(CF_2SO_2)_2N^-$  中的任一种一价阴离子。但是,不局限于此,  $A^-$  是与环季铵阴离子配成对而形成离子液体的阴离子即可。

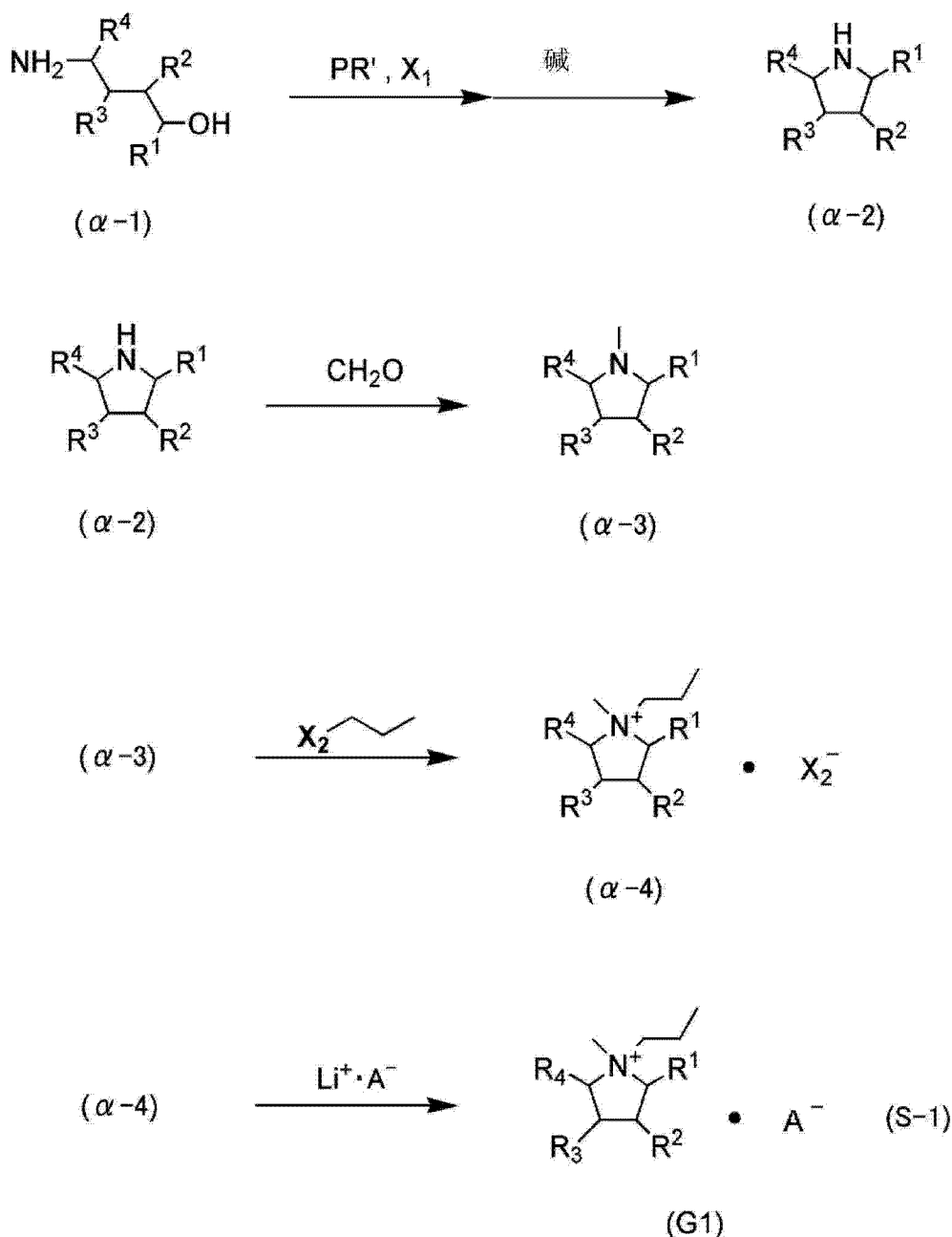
[0092] 离子液体中的氧化电位根据阴离子种类而变化。通过使用选自  $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$  ( $n=0$  至 4)、 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$  ( $m=0$  至 4) 和  $CF_2(CF_2SO_2)_2N^-$  中的任一种一价阴离子,可以由于与上述阴离子相互作用而提高离子液体的氧化电位。就是说,这意味着能够提高离子液体的耐氧化性。

[0093] 接下来,对有关本发明的一个方式的离子液体的合成方法进行说明。作为有关本发明的一个方式的离子液体的合成方法可以应用各种反应。例如,通过进行以下所示的合成方法能够合成由通式(G1)表示的离子液体。注意,有关本发明的一个方式的离子液体的合成方法不局限于以下所示的合成方法。

[0094] 〈由通式(G1)表示的离子液体的合成方法〉

[0095] 对有关本发明的一个方式的离子液体的合成方法可以应用各种反应。这里,作为一个例子参照合成方案(S-1)进行说明。

[0096]



[0097] 在上述合成方案(S-1)中,从通式( $\alpha-1$ )到通式( $\alpha-2$ )的反应是经过利用三烷基膦等三取代膦和卤素源的卤化的氨基醇的闭环反应。PR'表示三取代膦, X<sub>1</sub>表示卤素源。作为卤素源可以使用四氯化碳、四溴化碳、碘、碘代甲烷等。在本发明的一个方式的离子液体中,作为三取代膦使用三烷基膦,并且作为卤素源使用四氯化碳。

[0098] 在上述合成方案(S-1)中,从通式( $\alpha-2$ )到通式( $\alpha-3$ )的反应是在氢化物离子(hydrido)的存在下,利用胺化合物和羰基化合物进行胺的烷基化的反应。例如,可以使用过剩的甲酸作为氢化物源。在本发明的一个方式的离子液体中,作为羰基化合物使用CH<sub>2</sub>O。

[0099] 在上述合成方案(S-1)中,从通式( $\alpha-3$ )到通式( $\alpha-4$ )的反应是利用叔胺化合物和卤化烷基化合物进行烷基化而合成季铵盐的反应。作为卤化烷基化合物可以使用卤代丙烷(propane halide)或溴乙烷。此外, X<sub>2</sub>表示卤素。作为卤素,由于反应性高,所以优选使用溴或碘,更优选使用碘。

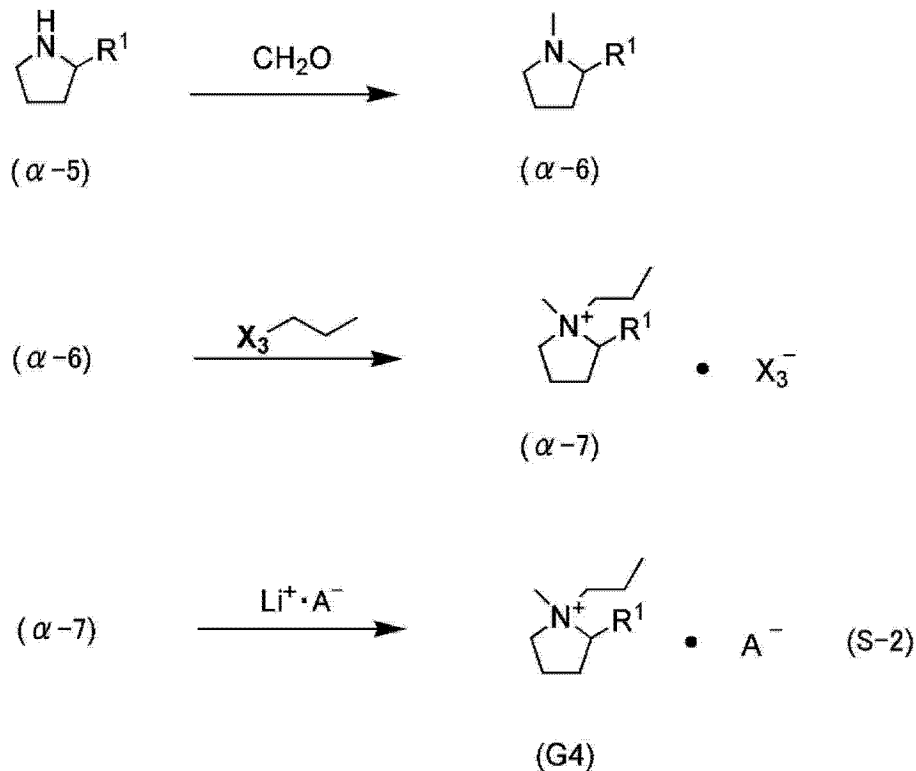
[0100] 通过利用由通式( $\alpha-4$ )表示的季铵盐和所希望的金属盐进行离子交换,可以得到

由通式(G1)表示的离子液体。作为金属盐,例如可以使用锂金属盐。

[0101] 〈由通式(G4)表示的离子液体的合成方法〉

[0102] 接下来,作为有关本发明的一个方式的离子液体的合成方法参照合成方案(S-2)进行说明。

[0103]



[0104] 在上述合成方案(S-2)中,从通式(α-5)到通式(α-6)的反应是在氢化物离子的存在下,利用胺化合物和羰基化合物进行胺的烷基化的反应。例如,可以使用过剩的甲酸作为氢化物源。在本发明的一个方式的离子液体中,作为羰基化合物使用 $\text{CH}_2\text{O}$ 。

[0105] 在上述合成方案(S-2)中,从通式(α-6)到通式(α-7)的反应是利用叔胺化合物和卤化烷基化合物进行烷基化而合成季铵盐的反应。作为卤化烷基化合物可以使用卤代丙烷或溴乙烷。此外, $\text{X}_3$ 表示卤素。作为卤素,由于反应性高,所以优选使用溴或碘,更优选使用碘。

[0106] 通过利用由通式(α-7)表示的季铵盐和所希望的金属盐进行离子交换,可以得到由通式(G4)表示的离子液体。作为金属盐,例如可以使用锂金属盐。

[0107] 有关本发明的一个方式的离子液体具有很宽的电位窗,即为0.2以上且5.4以下,优选为-0.1以上且5.8以下,并且电化学稳定性良好。

[0108] 另外,通过对环季铵导入取代基,可以降低离子液体的熔点。例如,通过对吡咯烷骨架导入甲基,可以降低熔点。有关本发明的一个方式的离子液体可以实现 $-10^\circ\text{C}$ 以下的熔点,优选实现 $-30^\circ\text{C}$ 以下的熔点。熔点的降低起因于对环季铵导入取代基而使环季铵分子的对称性破坏。

[0109] 另外,本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而实施。

[0110] 实施方式2

[0111] 在本实施方式中,参照图1A和1B至图4对将有关本发明的一个方式的离子液体

用作电解液的蓄电装置进行说明。

[0112] 有关本发明的一个方式的蓄电装置至少包括正极、负极、隔离体及电解液。例如，锂离子二次电池及锂离子电容器中的电解液包括非水溶剂及电解质盐。有关本发明的一个方式的离子液体可以用作溶解电解质盐的非水溶剂。另外，作为双电层电容器中的电解液，可以只使用有关本发明的一个方式的离子液体而不使用电解质盐。

[0113] 图 1A 示出蓄电装置 100 的结构。以下，作为蓄电装置的一个例子，对锂离子二次电池进行说明。

[0114] 图 1A 所示的蓄电装置 100 包括：具有正极集电体 101 及正极活性物质层 102 的正极 103；具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106；隔离体 107；电解液 108；以及框体 109。在设置于框体 109 内的正极 103 和负极 106 之间设置有隔离体 107。此外，在框体 109 内充满有电解液 108。

[0115] 作为正极集电体 101，例如可以使用导电材料等。作为导电材料，例如可以使用铝 (Al)、铜 (Cu)、镍 (Ni) 或钛 (Ti)。此外，作为正极集电体 101，也可以使用由上述导电材料中的多种构成的合金材料，并且作为该合金材料例如可以使用 Al-Ni 合金或 Al-Cu 合金等。此外，作为正极集电体 101，可以适当地采用箔状、板状、网状等形状。此外，也可以将形成在制造衬底上的导电层从该制造衬底剥离而用作正极集电体 101。

[0116] 作为正极活性物质层 102，例如可以使用包含成为载流子的离子及过渡金属的材料。作为包含成为载流子的离子及过渡金属的材料，例如可以举出通式  $A_hM_iPO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 所示的材料。在此，A 例如为如锂、钠、钾等碱金属、如钙、锶、钡等碱土金属、铍或镁。M 例如为如铁、镍、锰、钴等过渡金属。作为通式  $A_hM_iPO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 所示的材料，例如可以举出磷酸铁锂、磷酸铁钠等。作为由 A 表示的材料及由 M 表示的材料，选择上述材料中的一种或多种即可。

[0117] 或者，作为正极活性物质层 102，可以使用通式  $A_hM_iO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 所示的材料。在此，A 例如为如锂、钠、钾等碱金属、如钙、锶、钡等碱土金属、铍或镁。M 例如为如铁、镍、锰、钴等过渡金属。作为通式  $A_hM_iO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 所示的材料，例如可以举出钴酸锂、锰酸锂或镍酸锂等。作为由 A 表示的材料及由 M 表示的材料，选择上述材料中的一种或多种即可。

[0118] 在锂离子二次电池中，作为正极活性物质层 102，优选选择包含锂的材料。换言之，上述通式  $A_hM_iPO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 或通式  $A_hM_iO_j$  ( $h>0$ 、 $i>0$ 、 $j>0$ ) 中的 A 优选为锂。

[0119] 在此，活性物质仅是指有关作为载流子的离子的嵌入及脱嵌的物质。但是，在本说明书等中，有时正极活性物质层 102 不但包括上述材料（实际上是“正极活性物质”的材料）而且还包括导电助剂或粘合剂等。

[0120] 作为导电助剂，使用不会在蓄电装置中引起化学变化的电子导电材料即可。例如，可以使用：乙炔黑、黑铅、碳纤维等碳类材料；铜、镍、铝或银等金属材料；或上述物质的混合物的粉末、纤维等。

[0121] 作为粘结剂，有淀粉、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酰纤维素等多糖类；聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer；乙烯丙烯二烯单体) 橡胶、磺化 EPDM 橡胶、丁苯橡胶、丁二稀橡胶、氟化橡胶等乙烯基聚合物；聚氧化乙烯等聚醚；等等。

[0122] 作为负极集电体 104, 例如可以使用导电材料等。作为导电材料, 例如可以使用铝 (Al)、铜 (Cu)、镍 (Ni) 或钛 (Ti)。此外, 作为负极集电体 104, 也可以使用由上述导电材料中的多种构成的合金材料, 并且作为该合金材料例如可以使用 Al-Ni 合金或 Al-Cu 合金等。此外, 作为正极集电体 101, 可以适当地采用箔状、板状、网状等形状。此外, 也可以将形成在制造衬底上的导电层从该制造衬底剥离而用作负极集电体 104。

[0123] 作为负极活性物质层 105, 只要是能够溶解且析出金属或嵌入且脱嵌金属离子的材料, 就没有特别的限制。作为负极活性物质层 105, 例如可以使用锂金属、碳材料、硅、硅合金、锡等。作为能够嵌入且脱嵌锂离子的碳材料, 可以使用粉末状或纤维状的黑铅或石墨 (graphite) 等。

[0124] 另外, 也可以用锂对负极活性物质层 105 进行预掺杂。作为锂的预掺杂的方法, 也可以使用利用溅射法在负极活性物质层 105 表面形成锂层的方法。或者, 通过在负极活性物质层 105 的表面设置锂箔, 能够用锂对负极活性物质层 105 进行预掺杂。

[0125] 电解液 108 包括非水溶剂及电解质盐。作为非水溶剂, 可以使用有关本发明的一个方式的离子液体的一种或多种。注意, 非水溶剂不一定是有关本发明的一个方式的离子液体的单一溶剂, 也可以是有关本发明的一个方式的离子液体和其他离子液体的混合溶剂。

[0126] 用于蓄电装置的电解液越具有低还原电位和高氧化电位, 即宽的氧化还原的电位窗, 越可以增大用于正极及负极的材料的选择范围。另外, 氧化还原的电位窗越宽, 对所选的正极材料及负极材料越稳定。通过将具有很宽的电位窗的有关本发明的一个方式的离子液体用作电解液, 可以提高锂离子二次电池的可靠性。

[0127] 溶解于非水溶剂的电解质盐是包含作为载体子的离子且适合正极活性物质层 102 的电解质盐即可。电解质盐是包含碱金属离子、碱土金属离子、铍离子或镁离子的电解质盐即可。作为碱金属离子, 例如有锂离子、钠离子或钾离子。此外, 作为碱土金属离子, 例如有钙离子、锶离子或钡离子。在将包含锂的材料用于正极活性物质层 102 时, 选择包含锂的电解质盐 (以下, 也称为含锂电解质盐) 即可, 并且在将包含钠的材料用于正极活性物质层 102 时, 优选选择包含钠的电解质盐。

[0128] 作为含锂电解质盐, 可以使用氯化锂 (LiCl)、氟化锂 (LiF)、过氯酸锂 (LiClO<sub>4</sub>)、氟硼酸锂 (LiBF<sub>4</sub>)、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N 等。

[0129] 作为隔离体 107, 使用纸、无纺布、玻璃纤维、或者合成纤维如尼龙 (聚酰胺)、维尼纶 (聚乙烯醇类纤维)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯等即可。但是, 需要选择不溶解在电解液 108 中的材料。

[0130] 作为隔离体 107, 例如可以使用选自氟化类聚合物、聚醚如聚环氧乙烷及聚环氧丙烷等、聚烯烃如聚乙烯及聚丙烯等、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯腈 (polymethacrylonitrile)、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯、以及聚氨酯类高分子及上述物质的衍生物; 纤维素; 纸; 以及无纺布中的一种或两种以上的组合。

[0131] 作为框体 109, 可以使用选自层压薄膜、高分子薄膜、金属薄膜、金属壳、塑料壳等中的一种或两种以上的组合。

[0132] 接下来, 参照图 1B 对与图 1A 所示的蓄电装置 100 的结构不同的蓄电装置 110 进

行说明。

[0133] 图 1B 所示的蓄电装置 110 与图 1A 所示的蓄电装置 100 相同之处在于包括：具有正极集电体 101 及正极活性物质层 102 的正极 103；具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106；隔离体 107；电解液；以及框体 109。图 1B 所示的蓄电装置在设置于框体 109 内的正极 103 和负极 106 之间设置有浸渗有电解液的隔离体 107。

[0134] 在蓄电装置 110 中，正极集电体 101、正极活性物质层 102、负极集电体 104、负极活性物质层 105、框体 109 的材料分别可以使用与蓄电装置 100 相同的材料。

[0135] 在蓄电装置 110 中，隔离体 107 优选为多孔膜。作为该多孔膜的材料，可以使用玻璃纤维、合成树脂材料或陶瓷材料等。此外，作为浸渗在隔离体 107 中的电解液，可以使用与蓄电装置 100 相同的材料。

[0136] 接下来，对蓄电装置 100 的制造方法进行说明。以下，作为蓄电装置的一个例子，对锂离子二次电池进行说明。

[0137] 首先，通过在正极集电体 101 上形成正极活性物质层 102，而形成正极 103。正极活性物质层 102 可以使用上述材料并利用涂敷法、溅射法形成。在通过涂敷法形成正极活性物质层 102 的情况下，通过对包含作为载体子的离子及过渡金属的材料混合导电助剂或粘合剂等来形成膏，并将该膏涂敷在正极集电体 101 上而使其干燥。在通过涂敷法形成正极活性物质层 102 的情况下，当需要时，进行加压成形即可。

[0138] 接下来，通过在负极集电体 104 上形成负极活性物质层 105，而形成负极 106。负极活性物质层 105 可以使用上述材料并利用涂敷法、等离子体 CVD 法、溅射法形成。在作为负极活性物质层 105 使用硅的情况下，也可以使用如下材料：形成微晶硅，然后通过蚀刻去除该微晶硅中存在的非晶硅而得到的硅材料。通过去除微晶硅中存在的非晶硅，残留的微晶硅的表面积增大。作为微晶硅的成膜方法，可以使用等离子体 CVD 法或溅射法等。此外，在通过涂敷法形成负极活性物质层 105 的情况下，通过对能够溶解且析出金属或嵌入且脱嵌金属离子的材料混合导电助剂或粘合剂等以与正极活性物质层 102 相同的方式形成。注意，作为导电助剂及粘合剂，可以使用上述材料。

[0139] 在本实施方式中，将锂箔用于负极 106。因为有关本发明的一个方式的离子液体具有高耐还原性并对具有最低电位的负极材料的锂稳定，所以通过将该离子液体用作电解液，可以制造具有高能量密度和高可靠性的蓄电装置。

[0140] 作为电解液 108 及浸渗在隔离体 107 中的电解液的制造方法，对实施方式 1 所示的离子液体混合包含金属离子的电解质盐。在本实施方式中，作为含锂电解质盐使用  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。

[0141] 有关本发明的一个方式的离子液体因为氧化还原的电位窗宽，所以对正极材料及负极材料稳定。因此，通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作电解液 108 及浸渗在隔离体 107 中的电解液，可以提高蓄电装置的可靠性。

[0142] 接下来，通过在框体 109 内在正极 103 和负极 106 之间设置隔离体 107 并充满电解液 108，可以制造蓄电装置 100。另外，通过在框体 109 内在正极 103 和负极 106 之间设置浸渗有电解液的隔离体 107，可以制造蓄电装置 110。

[0143] 接着，参照图 2A 对层压型蓄电装置的一个例子进行说明。

[0144] 图 2A 所示的层压型蓄电装置 120 包括：具有正极集电体 101 及正极活性物质层

102 的正极 103 ;具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106 ;隔离体 107 ;电解液 108 ;以及框体 109。在设置于框体 109 内的正极 103 和负极 106 之间设置有隔离体 107。此外,在框体 109 内充满有电解液 108。

[0145] 在图 2A 所示的蓄电装置 120 中,正极集电体 101 及负极集电体 104 还用作与外部电接触的端子。因此,正极集电体 101 及负极集电体 104 的一部分露出到框体 109 的外侧。

[0146] 在层压型蓄电装置 120 中,作为框体 109 优选使用层压薄膜、高分子薄膜、金属薄膜等。

[0147] 接下来,参照图 2B 对硬币型蓄电装置的一个例子进行说明。

[0148] 图 2B 所示的硬币型蓄电装置 130 与图 1A 所示的蓄电装置 100 等相同之处在于包括:具有正极集电体 101 及正极活性物质层 102 的正极 103 ;具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106 ;隔离体 107 ;电解液 108 ;以及框体 109。在图 2B 所示的蓄电装置 130 中,框体由第一框体 109a 和第二框体 109b 构成。此外,在设置于第一框体 109a 和第二框体 109b 内的正极 103 和负极 106 之间设置有浸渗有电解液 108 的隔离体 107。

[0149] 接下来,参照图 3A 和 3B 及图 4 对蓄电装置 130 的制造方法的一个例子进行说明。

[0150] 首先,准备第一框体 109a。第一框体 109a 的形状为没有一方底面的圆柱状。此外,为了使外部和正极 103 电连接,第一框体 109a 的材料优选为导电材料。第一框体 109a 例如由金属材料形成即可。在第一框体 109a 内部设置具有正极集电体 101 及正极活性物质层 102 的正极 103 (参照图 3A)。

[0151] 另一方面,准备第二框体 109b。第二框体 109b 的形状为没有面积小一侧的底面的圆锥台状。此外,为了使外部和负极 106 电连接,第二框体 109b 的材料优选为导电材料。第二框体 109b 例如由金属材料形成即可。在第二框体 109b 内部设置具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106 (参照图 3B)。

[0152] 图 4 示出设置有具有正极集电体 101 及正极活性物质层 102 的正极 103 的第一框体 109a、环状绝缘体 131、浸渗有电解液 108 的隔离体 107、以及设置有具有负极集电体 104 及负极活性物质层 105 的负极 106 的第二框体 109b。

[0153] 以覆盖设置在第一框体 109a 内的正极 103 的外侧的方式设置环状绝缘体 131。环状绝缘体 131 具有使正极 103 和负极 106 彼此绝缘的作用。此外,环状绝缘体 131 优选使用绝缘树脂形成。

[0154] 隔着预先浸渗有电解液的隔离体 107 将图 3B 所示的设置有负极 106 的第二框体 109b 设置在设置有环状绝缘体 131 的第一框体 109a 内部。由于第二框体 109b 的直径小于第一框体 109a 底面的直径,所以将第二框体 109b 嵌入第一框体 109a 内部。另外,由于正极 103 及负极 106 通过环状绝缘体 131 彼此绝缘,所以不会短路。

[0155] 通过上述步骤,可以制造图 2B 所示的硬币型蓄电装置 130。

[0156] 因为有关本发明的一个方式的离子液体具有很宽的电位窗及良好的电化学稳定性,所以对所选的正极材料及负极材料稳定。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作锂离子二次电池的电解液,可以提高锂离子二次电池的可靠性。

[0157] 另外,本发明的离子液体具有熔点低的特征。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作锂离子二次电池的电解液,可以使锂离子二次电池在低温环境下工作并实现很宽的工作温度。

[0158] 参照图 1A 至图 4 说明了锂离子二次电池的结构及制造方法,但是有关本发明的一个方式的蓄电装置不局限于此。作为有关本发明的一个方式的蓄电装置,可以举出电容器。作为电容器,可以举出锂离子电容器及双电层电容器等。

[0159] 在将蓄电装置 100 至 130 用作锂离子电容器时,作为正极活性物质层 102 使用能够可逆地插入并脱离锂离子及 / 或阴离子的材料即可。作为正极活性物质层 102 及负极活性物质层 105,例如可以使用活性炭、黑铅、导电高分子、多并苯有机半导体(PAS)等。

[0160] 因为有关本发明的一个方式的离子液体具有很宽的电位窗及良好的电化学稳定性,所以对所选的正极材料及负极材料稳定。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作锂离子电容器的电解液,可以提高锂离子电容器的可靠性。

[0161] 另外,本发明的离子液体具有熔点低的特征。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作锂离子电容器的电解液,可以使锂离子电容器在低温环境下工作并实现宽的工作温度。

[0162] 在将蓄电装置 100 至 130 用作双电层电容器时,作为正极活性物质层 102 及负极活性物质层 105,例如可以使用活性炭、导电高分子、多并苯有机半导体(PAS)等。

[0163] 另外,在将蓄电装置 100 至 130 用作双电层电容器时,电解液 108 可以只由非水溶剂构成而不使用电解质盐。作为非水溶剂可以使用有关本发明的一个方式的离子液体的一种或多种。

[0164] 因为有关本发明的一个方式的离子液体具有很宽的电位窗及良好的电化学稳定性,所以对所选的正极材料及负极材料稳定。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作双电层电容器的电解液,可以提高双电层电容器的可靠性。

[0165] 另外,本发明的离子液体具有熔点低的特征。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作双电层电容器的电解液,可以使双电层电容器在低温环境下工作并实现宽的工作温度。

[0166] 在本实施方式中,虽然示出层压型蓄电装置及硬币型蓄电装置的例子,但是有关本发明的一个方式的蓄电装置不局限于此。例如,可以制造叠层式、筒式等各种结构的蓄电装置。

[0167] 此外,本实施方式可以与其他实施方式所记载的结构适当地组合而实施。

[0168] 实施方式 3

[0169] 在本实施方式中,对有关本发明的一个方式的蓄电装置的应用方式进行说明。

[0170] 有关本发明的一个方式的蓄电装置可以安装在多种电子装置中。例如,蓄电装置可以安装在影像拍摄装置例如数字照相机或摄像机等、移动电话、便携式信息终端、电子书籍用终端、便携式游戏机、数字相框、声音再现装置等。此外,有关本发明的一个方式的蓄电装置可以安装在电力推动车辆例如电动汽车、混合动力汽车、铁路用电动车厢、工作车、卡丁车、轮椅或自行车等。

[0171] 有关本发明的一个方式的蓄电装置的电解液包括有关本发明的一个方式的离子液体。因为有关本发明的一个方式的离子液体具有很宽的电位窗及良好的电化学稳定性,所以对所选的正极材料及负极材料稳定。因此,通过将有关本发明的一个方式的离子液体用作蓄电装置的电解液,可以提高蓄电装置的可靠性。

[0172] 另外,本发明的离子液体具有熔点低的特征。因此,通过将有关本发明的一个方式

的离子液体用作锂离子二次电池的电解液,可以使锂离子二次电池在低温环境下工作并实现宽的工作温度。

[0173] 图 5A 示出移动电话的一个例子。在移动电话 3010 中,显示部 3012 安装在框体 3011 中。框体 3011 还具备操作按钮 3013、操作按钮 3017、外部连接端口 3014、扬声器 3015 及麦克风 3016 等。通过将有关本发明的一个方式的蓄电装置安装在上述移动电话中,可以实现高可靠性和宽的工作温度。注意,作为蓄电装置,可以使用锂离子二次电池、锂离子电容器及双电层电容器中的一种或多种的组合。

[0174] 图 5B 示出电子书籍用终端的一个例子。电子书籍用终端 3030 包括第一框体 3031 及第二框体 3033 的两个框体,并且两个框体由轴部 3032 连为一体。第一框体 3031 及第二框体 3033 可以以轴部 3032 为轴进行开闭工作。第一框体 3031 安装有第一显示部 3035,而第二框体 3033 安装有第二显示部 3037。另外,第二框体 3033 具备操作按钮 3039、电源 3043 及扬声器 3041 等。通过将有关本发明的一个方式的蓄电装置安装在上述电子书籍用终端,可以实现高可靠性和宽的工作温度。注意,作为蓄电装置,可以使用锂离子二次电池、锂离子电容器及双电层电容器中的一种或多种的组合。

[0175] 图 6A 示出电动汽车的一个例子。电动汽车 3050 安装有蓄电装置 3051。蓄电装置 3051 的电力由控制电路 3053 调整输出而供给到驱动装置 3057。控制电路 3053 由计算机 3055 控制。

[0176] 驱动装置 3057 利用直流电动机或交流电动机或者将电动机和内燃机组合而构成。计算机 3055 根据电动汽车 3050 的驾驶员的操作信息(加速、减速、停止等)或行车时的信息(上坡路或下坡路等的信息、施加到驱动轮的负荷信息等)的输入信息对控制电路 3053 输出控制信号。控制电路 3053 根据计算机 3055 的控制信号调整从蓄电装置 3051 供给的电能而控制驱动装置 3057 的输出。当安装有交流电动机时,还安装有将直流转换为交流的转换器。

[0177] 作为蓄电装置 3051,可以使用锂离子二次电池、锂离子电容器及双电层电容器中的一种或多种的组合。通过利用插件技术从外部供给电力来可以给蓄电装置 3051 充电。通过将有关本发明的一个方式的蓄电装置安装在电动汽车中,可以缩短充电时间等,从而可以提高方便性。此外,可以实现高可靠性和宽的工作温度。

[0178] 图 6B 示出电动轮椅的一个例子。轮椅 3070 具备具有蓄电装置、电力控制部、控制单元等的控制部 3073。通过控制部 3073 控制输出的蓄电装置的电力供应到驱动部 3075。此外,控制部 3073 与控制器 3077 连接。通过操作控制器 3077,可以通过控制部 3073 驱动驱动部 3075,并且可以控制轮椅 3070 的向前、向后、转弯等工作以及速度。

[0179] 作为蓄电装置,可以使用锂离子二次电池、锂离子电容器及双电层电容器中的一种或多种的组合。通过利用插件技术从外部供给电力来可以给蓄电装置充电。通过将有关本发明的一个方式的蓄电装置安装在电动轮椅 3070 中,可以缩短充电时间等,从而可以提高方便性。此外,可以实现高可靠性和宽的工作温度。

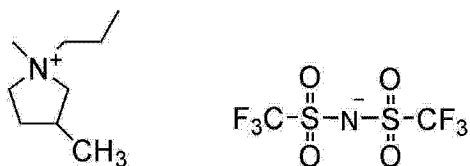
[0180] 另外,当将蓄电装置安装在作为电力推动车辆的铁路用电动车厢时,可以从架空电缆或导电轨供给电力来进行充电。

[0181] 本实施方式可以与其他实施方式及实施例的结构适当地组合。

[0182] 实施例 1

[0183] 在本实施例中,将说明由结构式(200)表示的 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷双(三氟甲磺酰)酰胺(简称为 3mP13-TFSA)的制造方法。

[0184]



(200)

[0185] 首先,在室温的氮气气氛下,混合 4-氨基-2-甲基-1-丁醇(24.8g,240mmol)和四氯化碳(111g,720mmol),接着将三苯基膦(69.2g,264mmol)溶解并加入到脱水二氯甲烷(150ml)中。在 40° C 下搅拌 1 小时至 1.5 小时,然后对反应溶液加入纯水(50ml)充分地搅拌而分成水层和二氯甲烷层。然后,利用纯水从二氯甲烷层萃取黄色油状物质(50ml×2 次)。然后,利用甲苯洗涤水层(50ml×3 次),然后通过减压蒸馏而去除溶剂而得到黄色油状物质。

[0186] 将氢氧化钠(19.2g,480mmol)溶解于纯水(20ml),将氢氧化钠水溶液逐渐加入到所得到的黄色油状物质,搅拌 12 小时。然后,通过蒸馏得到了无色透明液体;3-甲基吡咯烷(18.7g,219mmol)。

[0187] 对在水冷下的甲酸(21.6g,470mmol)缓慢加入 3-甲基吡咯烷(18.7g,219mmol)。接着,对该溶液加入 37% 甲醛液(26ml,330mmol),在 100° C 下加热并回流,在产生气泡之后冷却至室温,并搅拌约 30 分钟。然后,再次加热并回流 1 小时。

[0188] 在使用氢氧化钠中和甲酸之后,利用二乙醚萃取目的物,利用硫酸镁干燥,然后蒸馏而去除溶剂。然后,通过蒸馏得到了无色透明液体;1,3-二甲基吡咯烷(13.3g,134mmol)。

[0189] 对添加有 1,3-二甲基吡咯烷(12.0g,121mmol)的二氯甲烷(10ml)中加入溴丙烷(22.3g,182mmol)加热并回流 24 小时。蒸馏而去除溶剂来得到白色残渣,利用乙醇/乙酸乙酯对该白色残渣进行再结晶。进一步,在 80° C 下减压干燥 24 小时,从而得到白色固体;1,3-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷(13.9g,63.4mmol)。

[0190] 在纯水中,混合并搅拌 1,3-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷(5.30g,23.9mmol)和锂双(三氟甲磺酰)酰胺(7.55g,26.3mmol),从而立即得到不溶于水的离子液体。然后,在利用二氯甲烷萃取所得到的离子液体之后,利用纯水洗涤 6 次。通过蒸馏而去除溶剂并在 100° C 下进行真空干燥,得到了 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(三氟甲磺酰)酰胺(9.37g,22.2mmol)。

[0191] 通过利用核磁共振(NMR)方法和质谱确认到通过上述步骤合成的化合物是目的物 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(三氟甲磺酰)酰胺。

[0192] 下面示出所得到的化合物的 <sup>1</sup>H NMR 数据。

[0193] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,400MHz,298K): δ = 0.97-1.05 (3H),1.15-1.21 (3H),1.67-1.99 (3H),2.28-2.48 (1H),2.58-2.78 (1H),2.94-3.08 (1H),3.06,3.13 (3H),3.18-3.34 (2H),3.47-3.87 (3H)

[0194] 图 7 示出所得到的化合物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图。

[0195] 下面示出所得到的化合物的电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 的测试结果。

[0196] MS (ESI-MS) :  $m/z=142.22 (M)^+$  ;  $C_9H_{20}N (142.16)$  ,  $m/z=279.95 (M)^-$  ;  $C_2F_6NO_4S_2 (279.92)$

[0197] 接下来,通过以下所示的方法求得所得到的化合物的物性值。

[0198] 在  $25^\circ C$  下使用株式会社 SEKONIC (塞康聂克) 制造的振动式粘度计 (VM-10A) 测定粘度。由于振动式粘度计的测定值是“粘度 (mPa · s) × 密度 (g/ml)”, 测定值除以密度来求得粘度。

[0199] 在由氟树脂制作的框体内具备 SUS 株式会社制造的平板电极的传导单元 (conductivity cell) 中封入样品, 进行交流阻抗测定来求得导电率。

[0200] 交流阻抗测定是指使用由恒电位仪 (potentiostat) 和频率响应分析仪 (FRA: frequency response analyzer) 构成的阻抗测定系统来分析对测定对象施加的微小电压振幅的响应电流的方法。

[0201] 对北斗电工株式会社制造的电化学测定系统 HZ-5000 连接株式会社 NF 回路设计制造的频率响应分析器 FRA5022, 并且在 AC (交流) 振幅为 10mV、温度为  $25^\circ C$  的条件下进行交流阻抗测定。

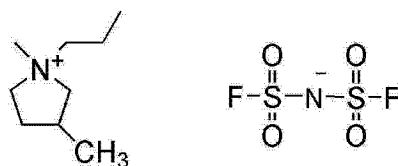
[0202] 利用 SII Nano Technology 株式会社制造的示差扫描量热计 DSC200, 并且在测定温度范围为  $-100^\circ C$  至  $100^\circ C$ , 升温速度为  $10^\circ C/min$  的条件下测定熔点。

[0203] 所得到的化合物的粘度是  $68mPa \cdot s$ , 导电率是  $3.4mS/cm$ 。此外, 熔点是  $-14^\circ C$ 。

[0204] 实施例 2

[0205] 在本实施例中, 将说明由结构式 (201) 表示的 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺 (简称为 3mP13-FSA) 的制造方法。

[0206]



(201)

[0207] 首先, 通过与实施例 1 同样的步骤合成 1,3-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷。

[0208] 在纯水中, 混合并搅拌 1,3-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷 (11.4g, 51.3mmol) 和钾双(氟磺酰)酰胺 (12.3g, 56.1mmol), 从而立即得到不溶于水的离子液体。然后, 在利用二氯甲烷萃取所得到的离子液体之后, 利用纯水洗涤 6 次。通过蒸馏而去除溶剂并在  $100^\circ C$  下进行真空干燥, 得到了 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(氟磺酰)酰胺 (12.2g, 37.8mmol)。

[0209] 通过利用核磁共振 (NMR) 方法和质谱确认到通过上述步骤合成的化合物是目的物 1,3-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(氟磺酰)酰胺。

[0210] 下面示出所得到的化合物的  $^1H$  NMR 数据。

[0211]  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz, 298K) :  $\delta = 0.99-1.08 (3H)$ ,  $1.17-1.24 (3H)$ ,  $1.74-1.97 (3H)$ ,  $2.33-2.50 (1H)$ ,  $2.60-2.78 (1H)$ ,  $2.97-3.08 (1H)$ ,  $3.09, 3.16 (3H)$ ,  $3.20-3.37 (2H)$ ,  $3.48-3.88 (3H)$

[0212] 图 8 示出所得到的化合物的  $^1H$ -NMR 谱图。

[0213] 下面示出所得到的化合物的电子轰击质谱 (electron impact mass spectrometry ;EI-MS) 的测试结果。

[0214] MS(EI-MS) : $m/z=142.23(M)^+$  ; $C_9H_{20}N(142.16)$  ,  $m/z=180.00(M)^-$  ; $F_2NO_4S_2(179.92)$

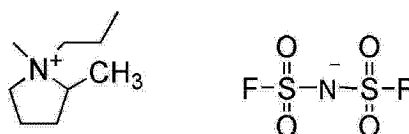
[0215] 通过与实施例 1 所示的方法同样的方法求得所得到的化合物的物性值。

[0216] 所得到的化合物的粘度是  $50\text{mPa}\cdot\text{s}$  , 导电率是  $6.4\text{mS/cm}$  。此外, 在  $-101^\circ\text{C}$  处表示玻璃化转变点, 确认不到明显的熔点。

[0217] 实施例 3

[0218] 在本实施例中, 将说明由结构式 (202) 表示的 1,2-二甲基-1-丙基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺 (简称为 2mP13-FSA) 的制造方法。

[0219]



(202)

[0220] 首先, 对在水冷下的甲酸 (12.8g, 250mmol) 缓慢加入 2-甲基吡咯烷 (8.52g, 100mmol) 。接着, 对该溶液加入 37% 甲醛液 (11ml, 150mmol) , 在  $100^\circ\text{C}$  下加热并回流, 在产生气泡之后冷却至室温, 并搅拌约 30 分钟。然后, 再次加热并回流 1 小时。

[0221] 在使用氢氧化钠中和甲酸之后, 利用二乙醚萃取目的物, 利用硫酸镁干燥, 然后蒸馏而去除溶剂。然后, 通过蒸馏得到了无色透明液体 ; 1,2-二甲基吡咯烷 (6.97g, 70.3mmol) 。

[0222] 对添加有 1,2-二甲基吡咯烷 (6.97g, 70.3mmol) 的二氯甲烷 (10ml) 中加入溴丙烷 (12.9g, 105mmol) 加热并回流 24 小时。蒸馏而去除溶剂来得到白色残渣, 利用乙醇 / 乙酸乙酯对该白色残渣进行再结晶。然后, 在  $80^\circ\text{C}$  下减压干燥 24 小时, 从而得到白色固体 ; 1,2-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷 (8.36g, 37.6mmol) 。

[0223] 在纯水中, 混合并搅拌 1,2-二甲基-1-丙基溴化吡咯烷 (6.44g, 29.0mmol) 和钾双(氟磺酰)酰胺 (6.99g, 3.19mmol) , 从而立即得到不溶于水的离子液体。然后, 在利用二氯甲烷萃取所得到的离子液体之后, 利用纯水洗涤 6 次。通过蒸馏而去除溶剂并在  $100^\circ\text{C}$  下进行真空干燥, 得到了 1,2-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(氟磺酰)酰胺 (7.61g, 23.6mmol) 。

[0224] 通过利用核磁共振 (NMR) 方法和质谱确认到通过上述步骤合成的化合物是目的物 1,2-二甲基-1-丙基吡咯烷-双(氟磺酰)酰胺。

[0225] 下面示出所得到的化合物的 <sup>1</sup>H NMR 数据。

[0226] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, 298K) :  $\delta=1.05-1.11(3\text{H})$  ,  $1.44-1.47(3\text{H})$  ,  $1.75-1.96(3\text{H})$  ,  $2.04-2.20(1\text{H})$  ,  $2.22-2.35(1\text{H})$  ,  $2.44-2.58(1\text{H})$  ,  $2.81, 3.09(3\text{H})$  ,  $2.94-3.89(5\text{H})$

[0227] 图 9 示出所得到的化合物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图。

[0228] 下面示出所得到的化合物的电子轰击质谱 (EI-MS) 的测试结果。

[0229] MS(EI-MS) : $m/z=142.22(M)^+$  ; $C_9H_{20}N(142.16)$  ,  $m/z=180.00(M)^-$  ; $F_2NO_4S_2(179.92)$

[0230] 通过与实施例 1 所示的方法同样的方法求得所得到的化合物的物性值。

[0231] 所得到的化合物的粘度是  $82\text{mPa}\cdot\text{s}$  , 导电率是  $3.6\text{mS/cm}$  。此外, 熔点是  $-34^\circ\text{C}$  。

[0232] 实施例 4

[0233] 在本实施例中,将说明对实施例 1 至 3 分别所示的 3mP13-TFSA、2mP13-FSA 及 3mP13-FSA 进行线性扫描伏安测定而算出电位窗的结果。

[0234] 对在本实施例中使用的样品进行说明。作为样品 1 使用实施例 1 所说明的 3mP13-TFSA,作为样品 2 使用 2mP13-FSA,并且作为样品 3 使用 3mP13-FSA。另外,作为对比样品 1 使用关东化学株式会社制造的 1-甲基-1-丙基吡咯烷-双(氟磺酰)酰胺(简称为 P13-FSA),作为对比样品 2 使用岸田化学株式会社制造的 1-甲基-1-丙基吡咯烷-双(三氟甲基磺酰)酰胺(简称为 P13-TFSA),并且作为对比样品 3 使用关东化学株式会社制造的 1-乙基-3-甲基咪唑双(氟磺酰)酰胺(简称为 EMI-FSA)。

[0235] 通过使用北斗电工株式会社制造的电化学测定系统 HZ-5000 在氩气气氛下的手套箱中进行测定。作为工作电极使用玻碳电极,而作为对置电极使用铂线。作为参考电极,在以 0.1M 的浓度将三氟甲基磺酸银溶解于 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)酰胺而成的溶液中浸渗银线。以二茂铁的氧化还原电位( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )为基准补正离子液体的氧化还原电位。另外,电位扫描速度是 50mV/s。

[0236] 图 10 示出样品 1 至样品 3 及对比样品 1 至对比样品 3 的线性扫描伏安图。在图 10 中,粗线表示样品 1 至样品 3,细线表示对比样品 1 至对比样品 3。在粗线中,实线表示样品 1,虚线表示样品 2,并且链条线表示样品 3。在细线中,实线表示对比样品 1,虚线表示对比样品 2,并且双点划线表示对比样品 3。表 2 示出样品 1 至样品 3 及对比样品 1 至对比样品 3 的每个还原电位、氧化电位及电位窗。在本实施例中的电位窗是氧化电位和还原电位之间的差。在图 10 中,作为还原电位算出在扫描电位过程中检测到电流密度为  $-1\text{mA}/\text{cm}^2$  的电位。另外,在图 10 中,作为氧化电位算出在扫描电位过程中检测到电流密度为  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的电位。从“氧化电位”减去“还原电位”算出电位窗。

[0237] [表 2]

[0238]

	还原电位 [mA·cm <sup>-2</sup> ]	氧化电位 [mA·cm <sup>-2</sup> ]	电位窗 (相对于 Li/Li <sup>+</sup> ) [mA·cm <sup>-2</sup> ]
样品 1	-0.1	5.7	5.8
样品 2	0.1	5.8	5.7
样品 3	0.2	5.4	5.2
对比样品 1	0.2	5.6	5.4
对比样品 2	0.0	5.7	5.7
对比样品 3	0.9	5.2	4.3

[0239] 由此可知,有关本发明的一个方式的离子液体的样品 1 至样品 3 与包含咪唑类阳离子的离子液体的对比样品 3 相比具有低还原电位和高氧化电位。另外,有关本发明的一个方式的离子液体的样品 1 至样品 3 具有不逊色于包含环季铵类阳离子的离子液体的对比样品 1 及对比样品 2 的电位窗。

[0240] 接下来,参照图 11 及图 12 说明离子液体的液电阻和电解液中包含离子液体的双电层电容器的单元电阻的测定结果。

[0241] 首先,参照图 11 说明双电层电容器的制造方法。

[0242] 如图 11 所示那样,在本实施例中制造的双电层电容器是层压型双电层电容器。

[0243] 层压型双电层电容器 320 包括:具有正极集电体 301 及正极活性物质层 302 的正极 303;具有负极集电体 304 及负极活性物质层 305 的负极 306;隔离体 307;电解液 308;以及框体 309。

[0244] 对在本实施例中使用的层压型双电层电容器的制造方法进行说明。

[0245] 在本实施例中,至于除了电解液 308 以外的正极 303、负极 306、隔离体 307 以及框体 309,使用市场上出售的产品。具体而言,作为正极 303 使用有限公司 TAKUMI 技研出售的电极,其中正极集电体 301 由铝箔形成,并且正极活性物质层 302 由活性炭/导电材料/SBR (Styrene-Butadiene Rubber:丁苯橡胶)/CMC (Carboxy Methyl Cellulose:羧甲基纤维素)(=90/10/2/2)形成。另外,作为负极 306,与正极 303 同样地使用有限公司 TAKUMI 技研出售的电极,其中负极集电体 304 由铝箔形成,并且负极活性物质层 305 由活性炭/导电材料/SBR/CMC (=90/10/2/2)形成。另外,作为隔离体 307 使用日本高度纸工业株式会社制造的溶剂纺丝再生纤维素纤维(TF40)。另外,作为框体 309 使用由宝泉株式会社制造的铝层压薄膜(外层:尼龙+铝层/膜厚度 25 μm+40 μm、内层:酸变性聚丙烯+聚丙烯/膜

厚度  $22.5\mu\text{m}+22.5\mu\text{m}$ ) 构成的具有阀门的外装体。在正极 303 与负极 306 之间夹持隔离体 307, 将他们插入到框体 309 内, 注入电解液 308, 最后进行密封。

[0246] 这里, 将作为电解液 308 使用 3mP13-FSA 的双电层电容器用作样品 4, 并且将作为电解液 308 使用关东化学株式会社制造的 P13-FSA 的双电层电容器用作对比样品 4。

[0247] 接下来, 对样品 4 及对比样品 4 测定液电阻及单元电阻。通过进行交流阻抗测定来求得液电阻及单元电阻。

[0248] 在将样品 4 及对比样品 4 在日本爱斯佩客 (ESPEC) 株式会社制造的恒温槽中分别保持为  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $-30^{\circ}\text{C}$  及  $-40^{\circ}\text{C}$  的状态下, 测定各个双电层电容器的阻抗。这里, 使用北斗电工株式会社制造的多通道恒电位仪 (multi-potentiostat) VSP 进行恒电位交流阻抗测定。采用如下测定条件: 起始频率为  $200\text{kHz}$ ; AC (交流) 振幅为  $10\text{mV}$ ; 以及终止频率为  $20\text{mHz}$ , 并且以  $1.25\text{V}$  保持 15 分钟, 然后进行测定。

[0249] 图 12A 示出样品 4 及对比样品 4 的液电阻, 图 12B 示出样品 4 及对比样品 4 的单元电阻。注意, 图 12A 所示的液电阻是频率为  $200\text{kHz}$  时的电阻, 图 12B 所示的单元电阻是频率为  $20\text{mHz}$  时的电阻。在图 12A 及图 12B 中, 横轴表示温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ], 纵轴表示阻抗 [ $\Omega$ ]。另外, 在图 12A 及图 12B 中, 圆圈表示样品 4, 三角表示对比样品 4。

[0250] 如图 12A 及图 12B 所示那样, 对比样品 4 随着温度下降电阻值上升, 并且在温度是  $-20^{\circ}\text{C}$  以下时, 电阻值急剧上升。另一方面, 样品 4 虽然随着温度下降电阻值上升, 但是没有发生电阻值急剧上升。

[0251] 可以认为对比样品 4 由于在温度是  $-20^{\circ}\text{C}$  以下时从液体相转变到固体而导致电阻值急剧上升。另一方面, 可以认为样品 4 即使温度下降也没有从液体转变到固体, 因此没有发生电阻值急剧上升。

[0252] 接下来, 参照图 13 说明对电解液包含离子液体的双电层电容器的负荷特性进行评价的结果。

[0253] 用来测定负荷特性的双电层电容器是图 11 所示的层压型双电层电容器。另外, 制造了具有与样品 4 及对比样品 4 相同的结构的双电层电容器。这里, 将具有与样品 4 相同的结构的双电层电容器用作样品 5, 并且将具有与对比样品 4 相同的结构的双电层电容器用作对比样品 5。另外, 将作为电解液 308 使用岸田化学株式会社制造的  $1.0\text{M}$  的  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  的双电层电容器用作对比样品 6。注意, 在对比样品 6 中, 除了电解液 308 以外的结构与其他双电层电容器的结构相同。

[0254] 接下来, 对样品 5、对比样品 5 及对比样品 6 进行充放电测试。通过使用北斗电工株式会社制造的电池充放电测试仪 HJ-1010D8 在  $25^{\circ}\text{C}$  下进行充放电测试。以  $4\text{mA}$  ( $10\text{C}$ ) 进行 CC 充电, 然后以  $2.5\text{V}$  进行 CV 充电 (终止条件为  $0.4\text{mA}$ )。另外, 以  $0.4\text{mA}$  至  $400\text{mA}$  ( $1\text{C}$  至  $1000\text{C}$ ) 进行放电。

[0255] 图 13 示出样品 5、对比样品 5 及对比样品 6 的输出特性。横轴表示电流密度, 纵轴表示电容。另外, 在图 13 中, 圆圈表示样品 5, 三角表示对比样品 5, 并且四角表示对比样品 6。

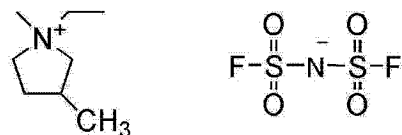
[0256] 如图 13 所示那样, 将有关本发明的一个方式的离子液体用于电解液的样品 5 具有不逊色于将有机溶剂用于电解液的对比样品 6 的输出特性。

[0257] 由图 10 至图 13 的结果可知,有关本发明的一个方式的离子液体是电位窗宽、电化学稳定性良好且熔点低的离子液体。

[0258] 实施例 5

[0259] 在本实施例中,将说明由结构式(203)表示的 1-乙基-1,3-二甲基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺(简称为 3mP12-FSA)的制造方法。

[0260]



(203)

[0261] 首先,在  $N_2$  气氛下对添加有 1,3-二甲基吡咯烷(12.0g, 121mmol)的脱水四氢呋喃(10ml)中加入溴丙烷(19.77g, 182mmol)加热并回流 24 小时。接着,蒸馏而去除溶剂来得到白色残渣,利用乙醇/乙酸乙酯对该白色残渣进行再结晶。然后,在  $80^\circ C$  下减压干燥 24 小时,从而得到白色固体;1-乙基-1,3-二甲基溴化吡咯烷(12.90g, 62mmol)。

[0262] 接下来,在纯水中,混合并搅拌 1-乙基-1,3-二甲基溴化吡咯烷(12.90g, 62mmol)和钾双(氟磺酰)酰胺(10.08g, 46mmol),从而立即得到不溶于水的离子液体。然后,在利用二氯甲烷萃取所得到的离子液体之后,利用纯水洗涤 6 次。通过蒸馏而去除溶剂并在  $60^\circ C$  下减压干燥约 8 小时,得到了 1-乙基-1,3-二甲基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺(16.26g, 53mmol)。

[0263] 通过利用核磁共振(NMR)方法和质谱确认到通过上述步骤合成的化合物是目的物 1-乙基-1,3-二甲基吡咯烷双(氟磺酰)酰胺。

[0264] 下面示出所得到的化合物的  $^1H$  NMR 数据。

[0265]  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz, 298K):  $\delta$  = 1.15-1.25 (3H), 1.35-1.55 (3H), 1.83-1.89 (1H), 2.31-2.50 (1H), 2.58-2.78 (1H), 2.94-3.09 (1H), 2.99, 3.05, 3.09, 3.15 (3H), 3.31-3.62 (2H), 3.45-3.62 (2H), 3.62, 3.83 (1H)

[0266] 图 14 示出所得到的化合物的  $^1H$ -NMR 谱图。

[0267] 下面示出所得到的化合物的电喷雾电离质谱(ESI-MS)的测试结果。

[0268] MS(EI-MS):  $m/z$  = 142.23 ( $M^+$ );  $C_9H_{20}N$  (142.16),  $m/z$  = 180.00 ( $M^-$ );  $F_2NO_4S_2$  (179.92)

[0269] 通过与实施例 1 所示的方法同样的方法求得所得到的化合物的物性值。

[0270] 所得到的化合物的粘度是  $42mPa \cdot s$ , 导电率是  $8.9mS/cm$ 。此外,熔点是  $-26^\circ C$ 。

[0271] 接下来,将说明对 3mP12-FSA 进行线性扫描伏安测定而算出电位窗的结果。

[0272] 通过使用北斗电工株式会社制造的电化学测定系统 HZ-5000 在氩气气氛下的手套箱中进行测定。作为工作电极使用玻碳电极,而作为对置电极使用铂线。作为参考电极,在以 0.1M 的浓度将三氟甲磺酸银溶解于 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)酰胺而成的溶液中浸渗银线。以二茂铁的氧化还原电位( $Li/Li^+$ )为基准补正离子液体的氧化还原电位。另外,电位扫描速度是  $50mV/s$ 。

[0273] 图 15 示出 3mP12-FSA 的线性扫描伏安图。在图 15 中,作为还原电位算出在扫描电位过程中检测到电流密度为  $-1mA/cm^2$  的电位。另外,在图 15 中,作为氧化电位算出在扫

描电位过程中检测到电流密度为  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  的电位。从“氧化电位”减去“还原电位”算出电位窗。从图 15 的结果可知,还原电位是 0.2V,氧化电位是 5.6V,并且电位窗是 5.4V。由以上结果可知,3mP12-FSA 是电位窗宽的离子液体。

[0274] 实施例 6

[0275] 在本实施例中,将说明对有关本发明的一个方式的锂离子二次电池进行充放电测试的结果。

[0276] 首先,参照图 16 说明锂离子二次电池的制造方法。

[0277] 如图 16 所示那样,在本实施例中制造的锂离子二次电池是硬币型锂离子二次电池。

[0278] 硬币型锂离子二次电池 330 包括:具有正极集电体 331 及正极活性物质层 332 的正极 333;具有负极集电体 334 及负极活性物质层 335 的负极 336;隔离体 337;以及框体 339a、339b。

[0279] 对在本实施例中使用的硬币型锂离子二次电池的制造方法进行说明。

[0280] 本实施例中,至于除了电解液以外的正极 333、负极 336、隔离体 337 以及框体 339a、339b,使用市场上出售的产品。具体而言,作为正极集电体 331 使用铝箔,并且在正极集电体 331 上形成由  $\text{LiFePO}_4$ /乙炔黑/PVDF(聚偏氟乙烯)(=85/7/8)构成的正极活性物质层 332,将它们用作正极 333。另外,作为负极 336 使用锂电极。另外,作为隔离体 337 使用默克(Merck)株式会社制造的滤膜(membrane filter)(Durapore VVLP04700)。

[0281] 另外,作为框体 339a、339b 使用宝泉株式会社出售的 2032 型硬币单元。将正极 333 插入到框体 339a 内,注入电解液,层叠负极 336 及框体 339b,利用“硬币单元压合器(coin cell crimper)”使框体 339a 和 339b 嵌合,来制造硬币型锂离子二次电池。

[0282] 这里,将使用对 3mP13-FSA 溶解约 1M 的锂双(三氟甲基磺酰)酰胺(简称为 LiTFSA)而成的电解液的锂离子二次电池用作样品 6。另外,将使用对 3mP12-FSA 溶解 LiTFSA 而成的电解液的锂离子二次电池用作样品 7。

[0283] 对样品 6 及样品 7 进行充放电测试。在通过使用北斗电工株式会社制造的电池充放电测试仪 HJ-1010D8 在日本爱斯佩客株式会社制造的恒温槽中保持为  $-25^\circ\text{C}$  的状态下进行充放电测试。以  $0.04\text{mA}$  ( $0.02\text{C}$ ) 直到  $4.0\text{V}$  进行 CC 充电。另外,以  $0.04\text{mA}$  至  $0.2\text{mA}$  ( $0.02\text{C}$  至  $0.1\text{C}$ ) 进行放电。

[0284] 图 17A 和 17B 示出样品 6 及样品 7 的输出特性。横轴表示容量,纵轴表示电压。

[0285] 如图 17A 和 17B 所示那样,使用包含有关本发明的一个方式的离子液体的电解液的样品 6 及样品 7 是即使在  $-25^\circ\text{C}$  的低温环境下也能够进行充放电的锂离子二次电池。就是说,这意味着有关本发明的一个方式的离子液体即使在  $-25^\circ\text{C}$  的低温环境下也保持液体状态而不凝固。

[0286] 符号说明

[0287] 100 蓄电装置

[0288] 101 正极集电体

[0289] 102 正极活性物质层

[0290] 103 正极

[0291] 104 负极集电体

[0292]	105	负极活性物质层
[0293]	106	负极
[0294]	107	隔离体
[0295]	108	电解液
[0296]	109	框体
[0297]	109a	框体
[0298]	109b	框体
[0299]	110	蓄电装置
[0300]	120	蓄电装置
[0301]	130	蓄电装置
[0302]	131	环状绝缘体
[0303]	301	正极集电体
[0304]	302	正极活性物质层
[0305]	303	正极
[0306]	304	负极集电体
[0307]	305	负极活性物质层
[0308]	306	负极
[0309]	307	隔离体
[0310]	308	电解液
[0311]	309	框体
[0312]	320	双电层电容器
[0313]	330	锂离子二次电池
[0314]	331	正极集电体
[0315]	332	正极活性物质层
[0316]	333	正极
[0317]	334	负极集电体
[0318]	335	负极活性物质层
[0319]	336	负极
[0320]	337	隔离体
[0321]	339a	框体
[0322]	339b	框体
[0323]	3010	移动电话
[0324]	3011	框体
[0325]	3012	显示部
[0326]	3013	操作按钮
[0327]	3014	外部连接端口
[0328]	3015	扬声器
[0329]	3016	麦克风
[0330]	3017	操作按钮

---

[0331]	3030	电子书籍用终端
[0332]	3031	框体
[0333]	3032	轴部
[0334]	3033	框体
[0335]	3035	显示部
[0336]	3037	显示部
[0337]	3039	操作按钮
[0338]	3041	扬声器
[0339]	3043	电源
[0340]	3050	电动汽车
[0341]	3051	蓄电装置
[0342]	3053	控制电路
[0343]	3055	计算机
[0344]	3057	驱动装置
[0345]	3070	轮椅
[0346]	3073	控制部
[0347]	3075	驱动部
[0348]	3077	控制器

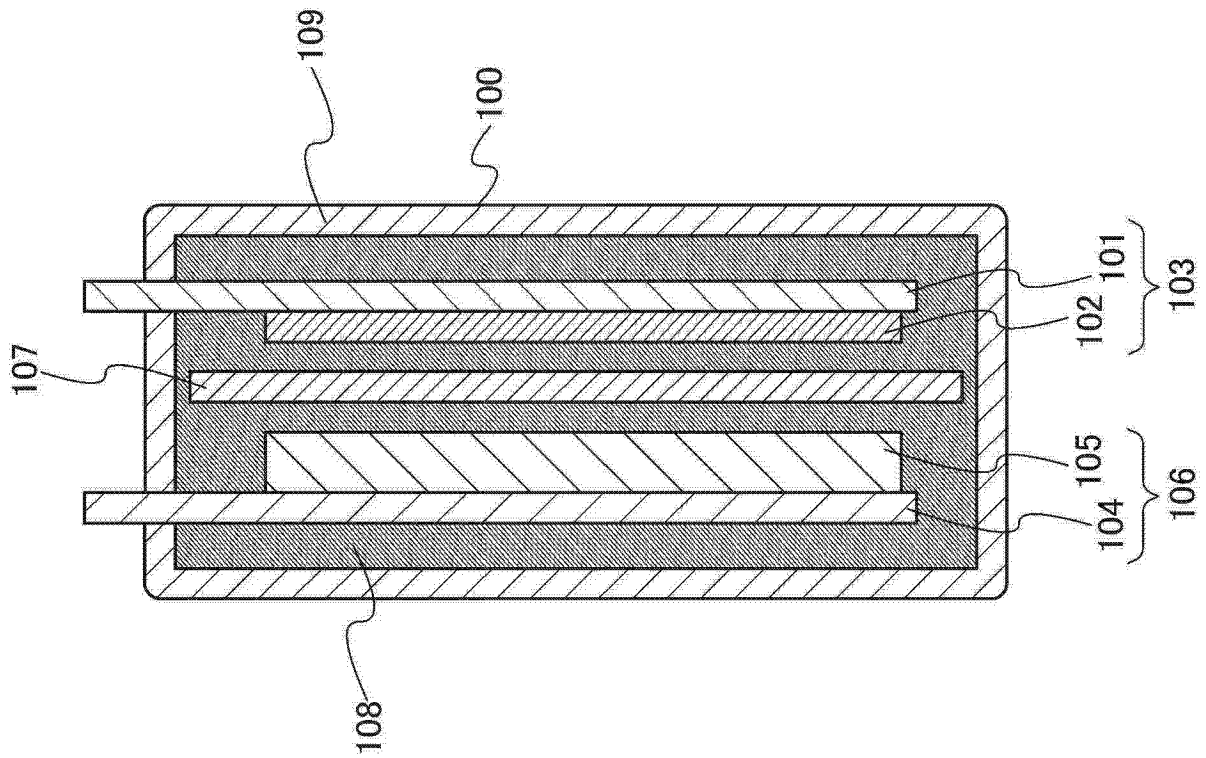


图 1A

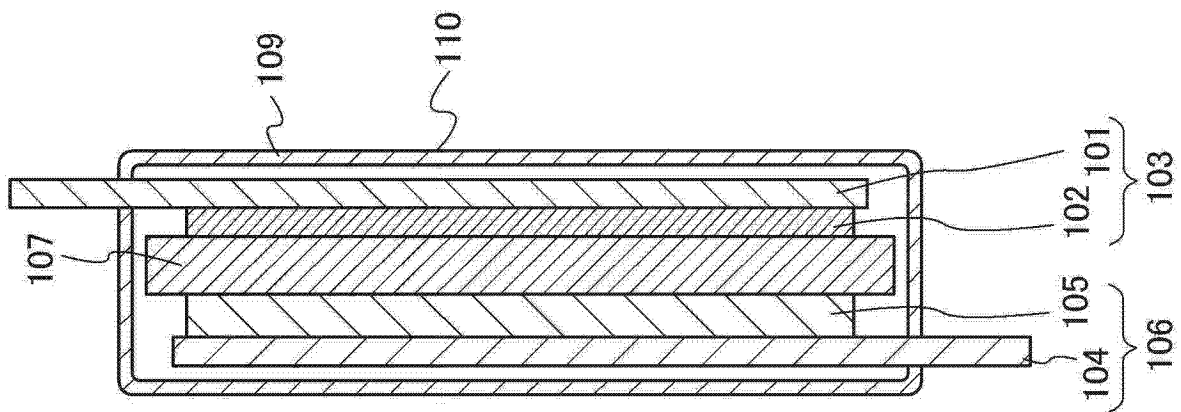


图 1B

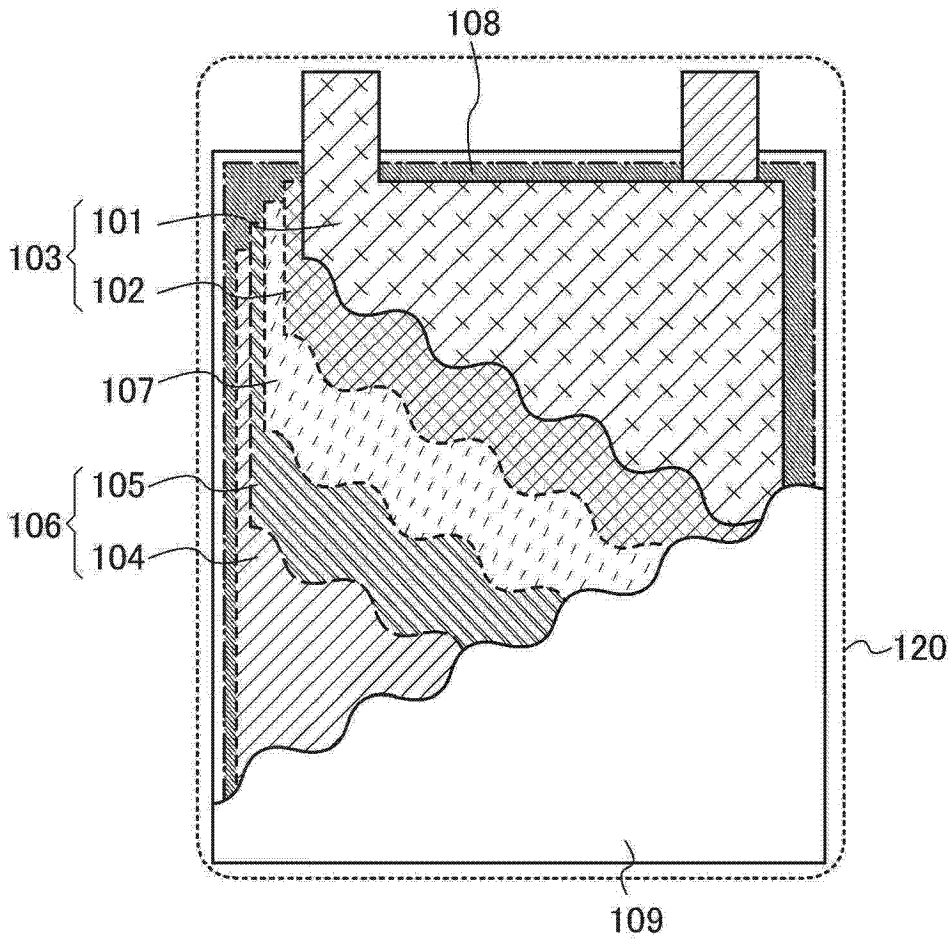


图 2A

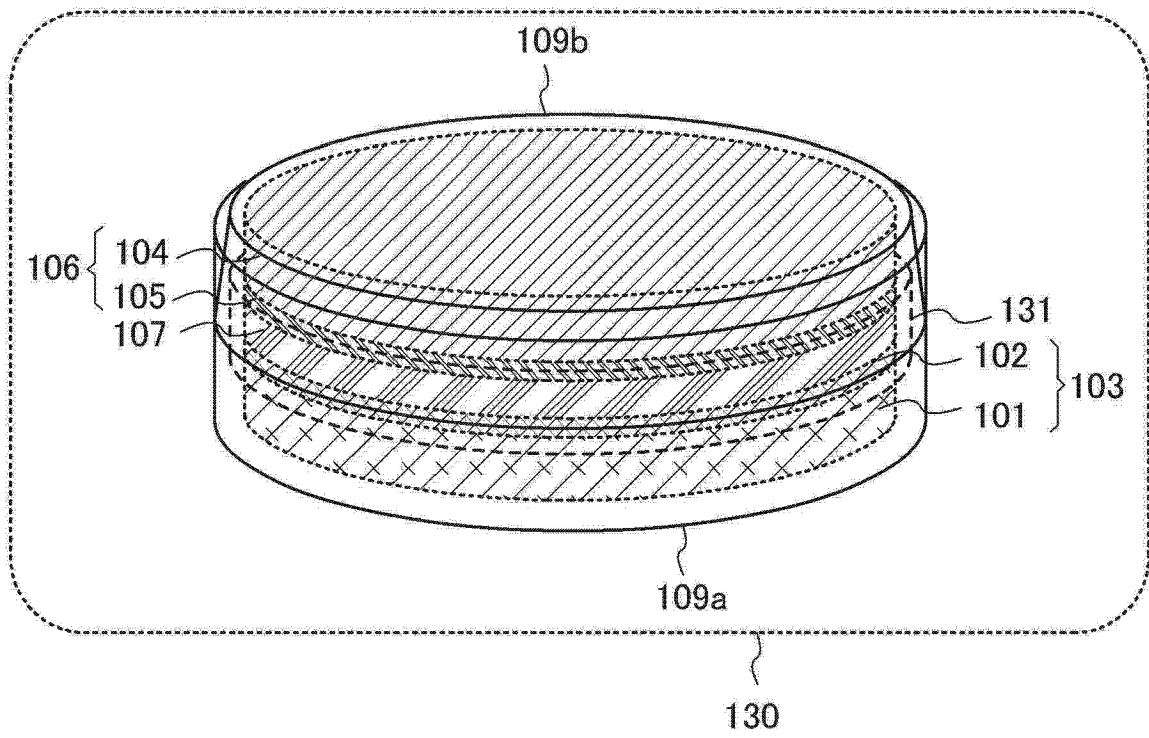


图 2B

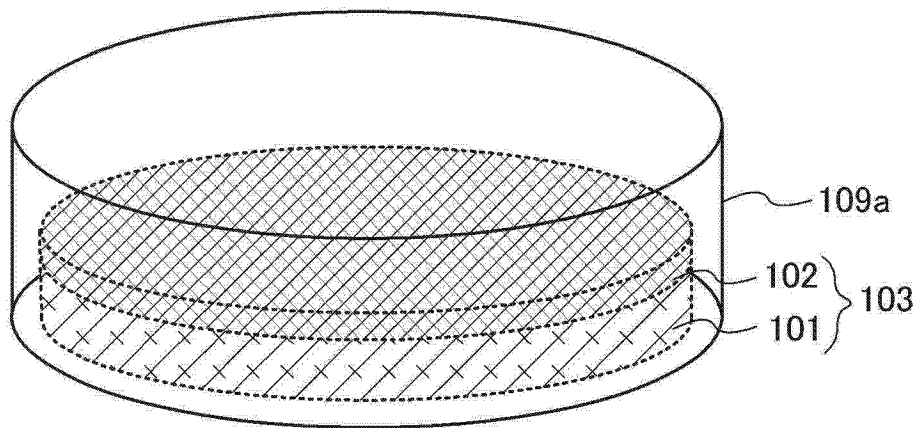


图 3A

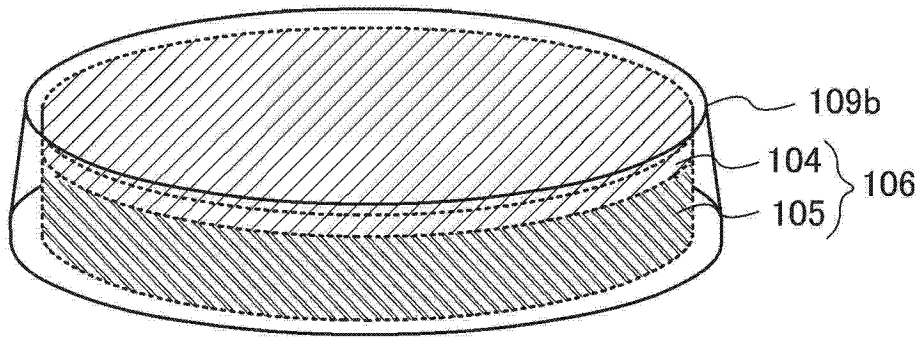


图 3B

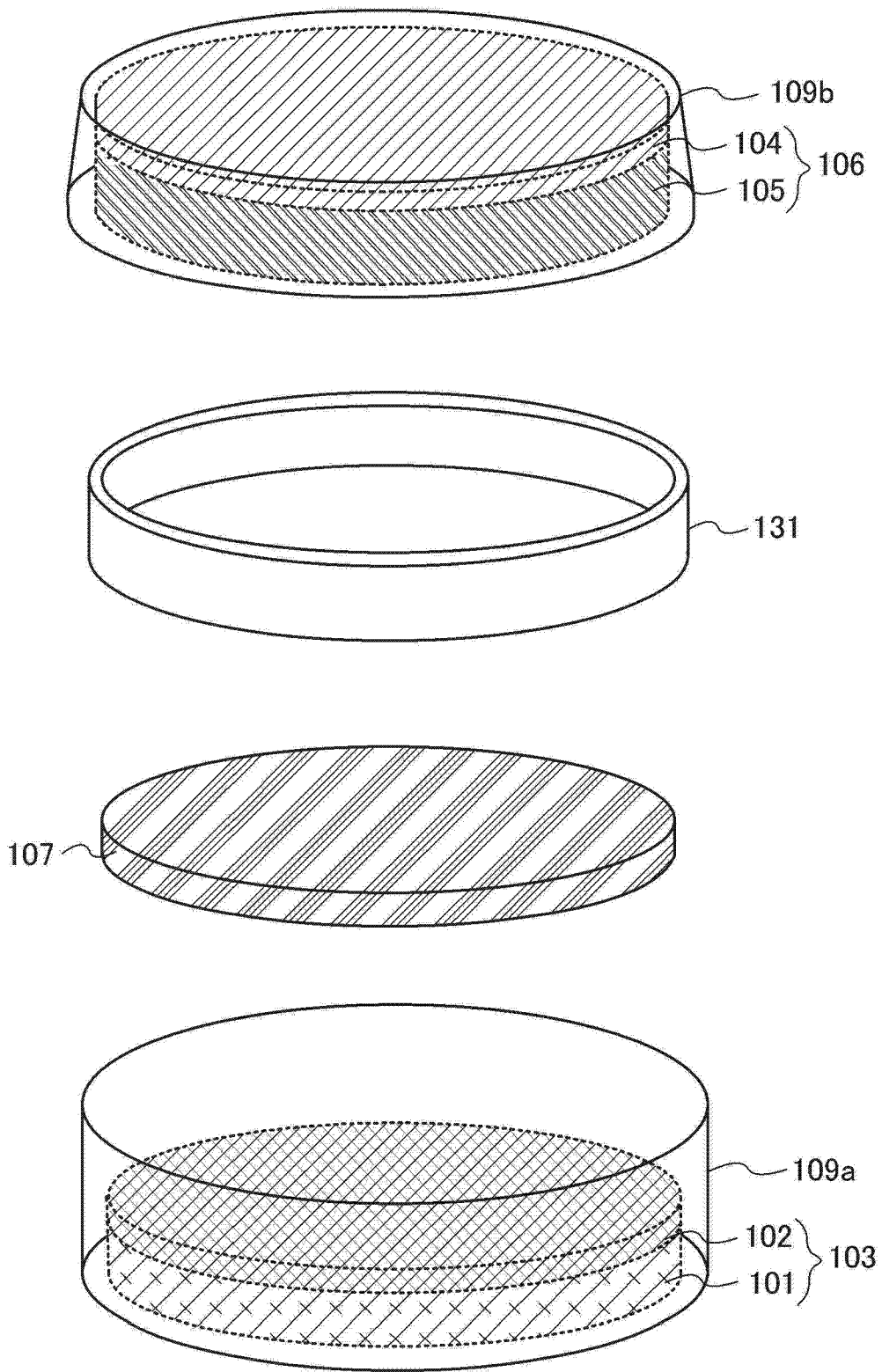


图 4

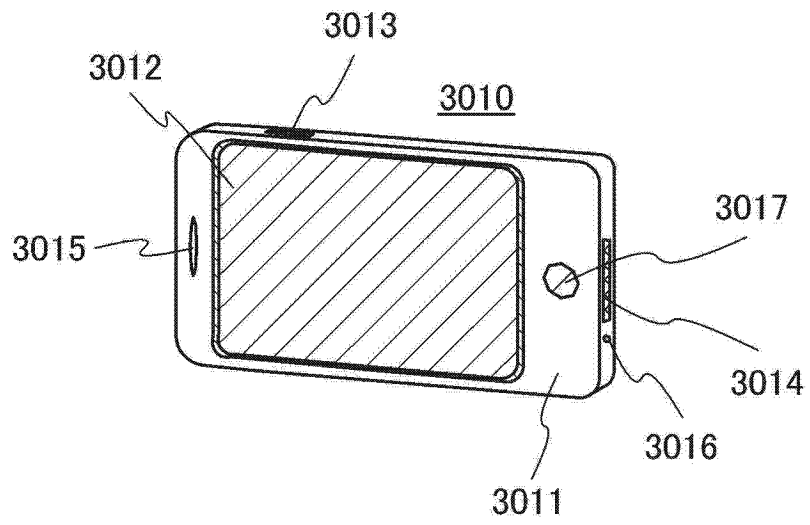


图 5A

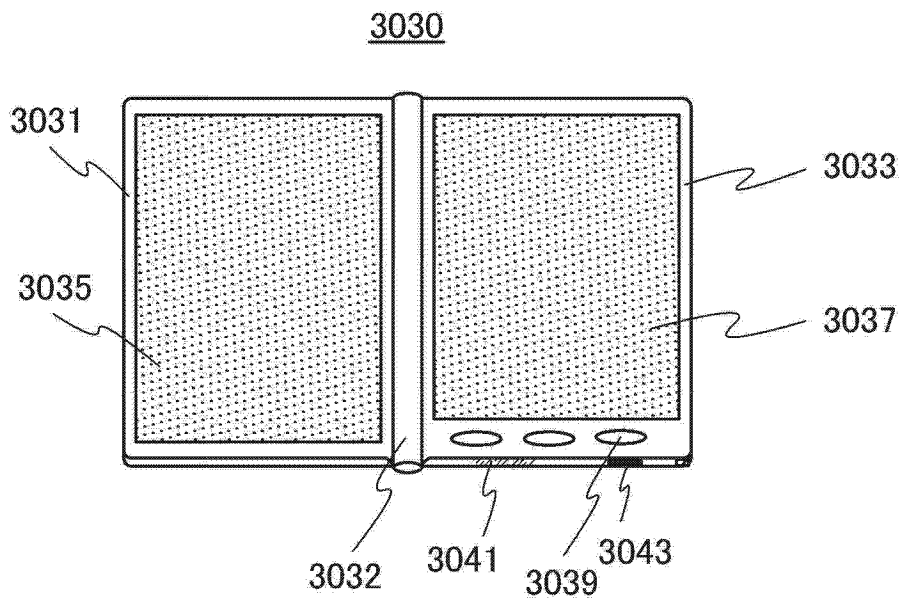


图 5B

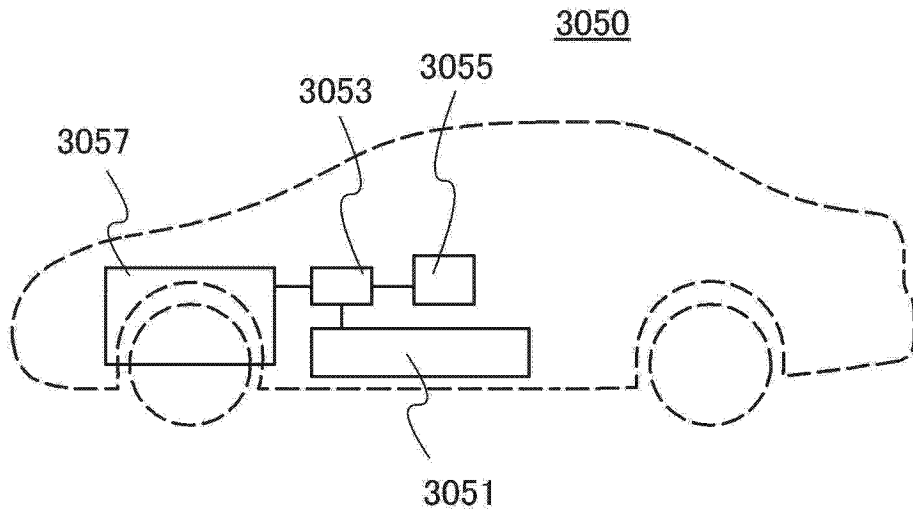


图 6A

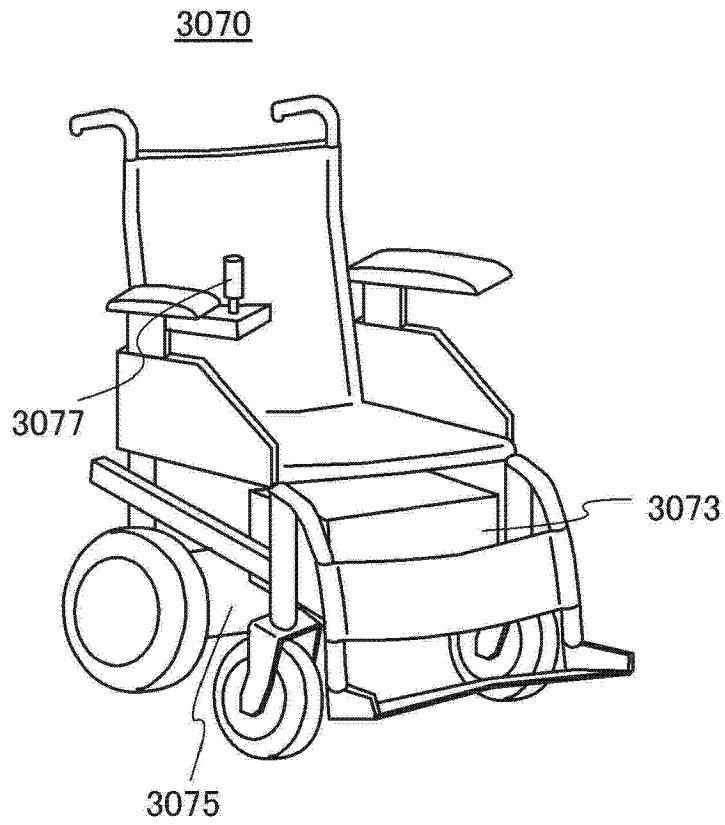


图 6B

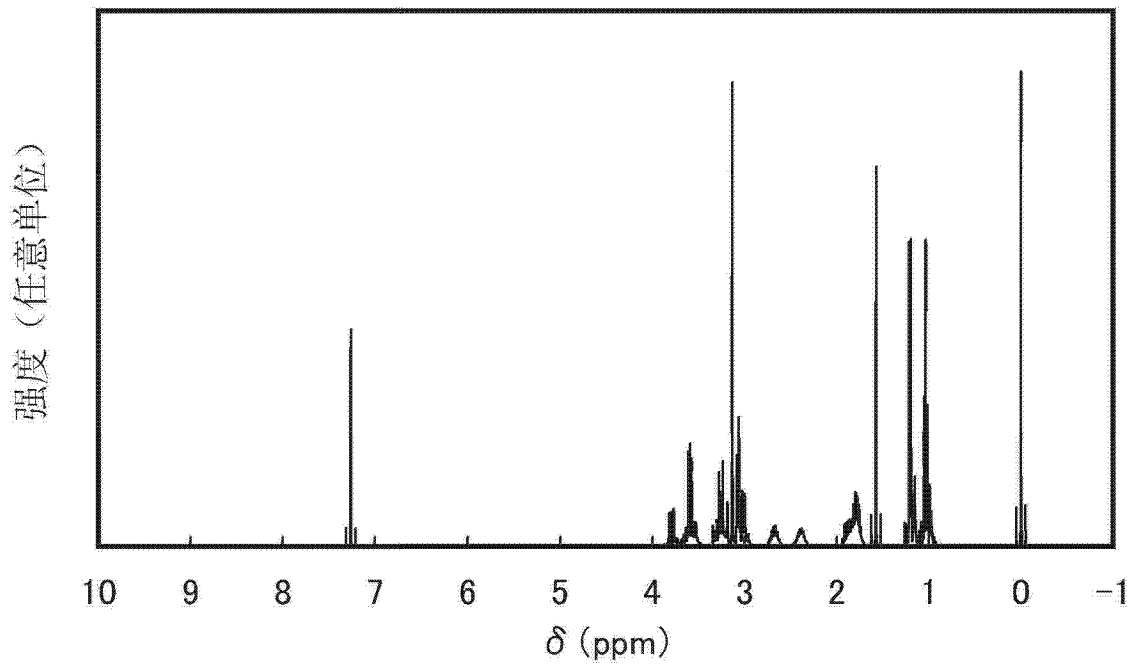


图 7

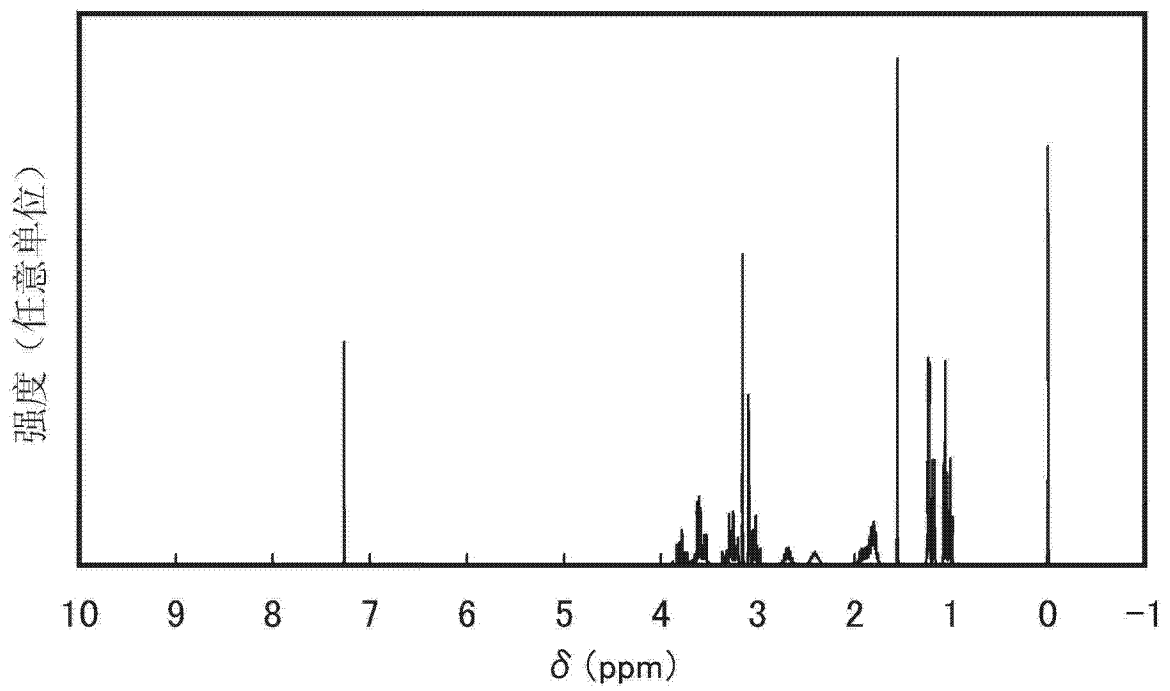


图 8

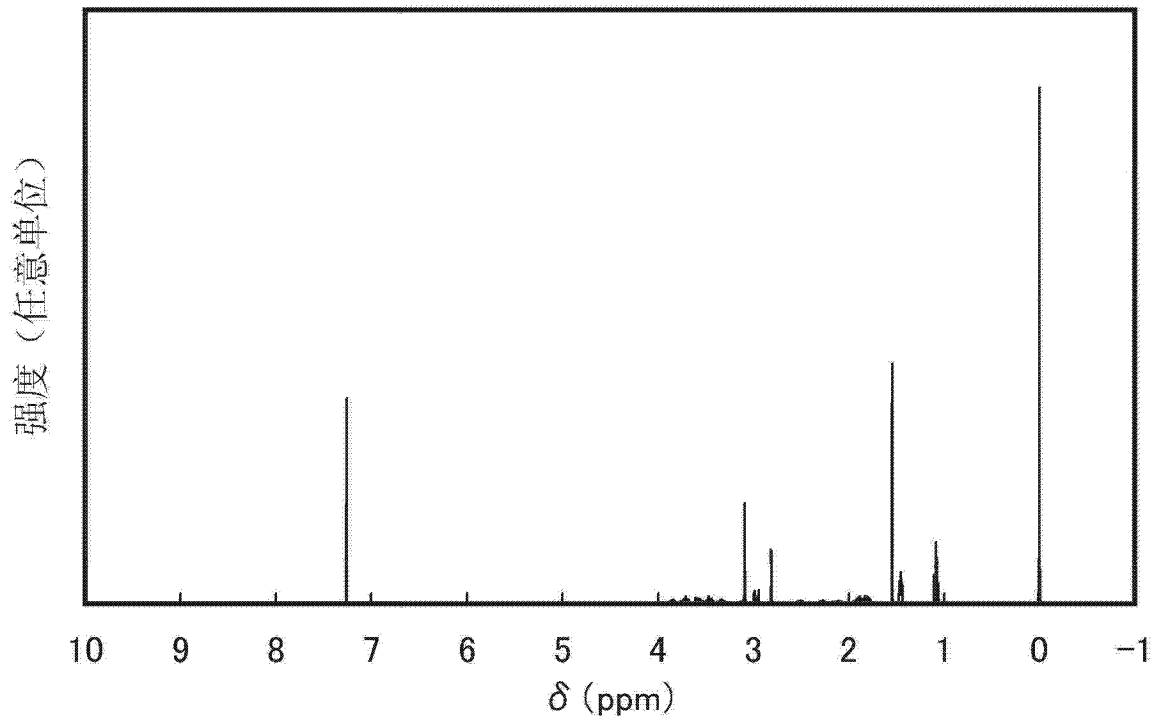


图 9

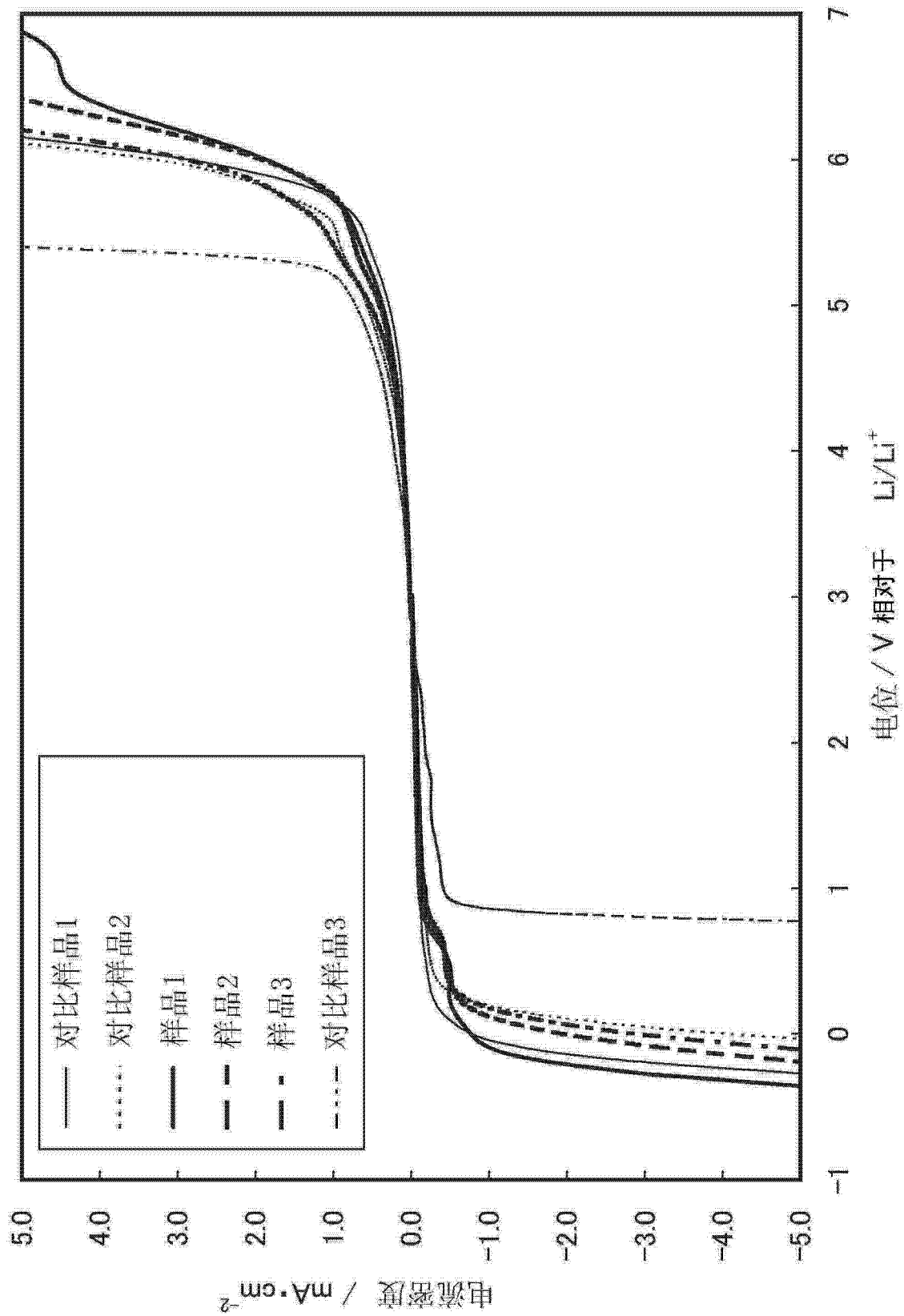


图 10

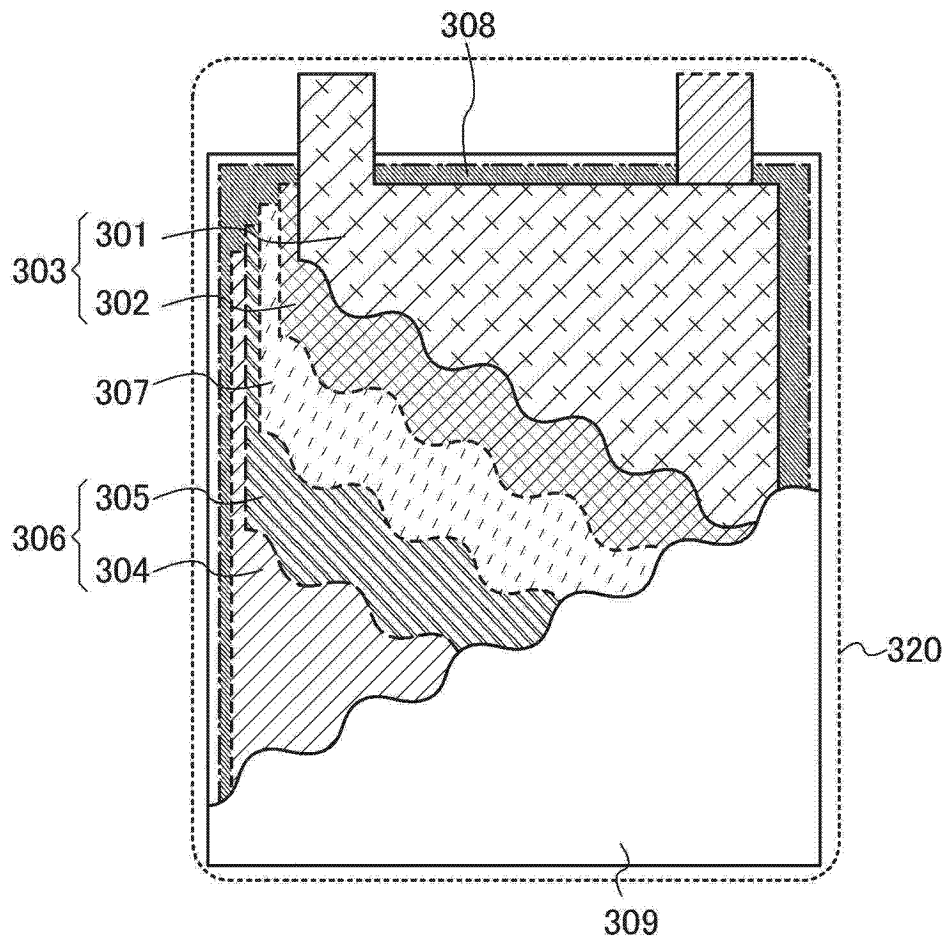


图 11

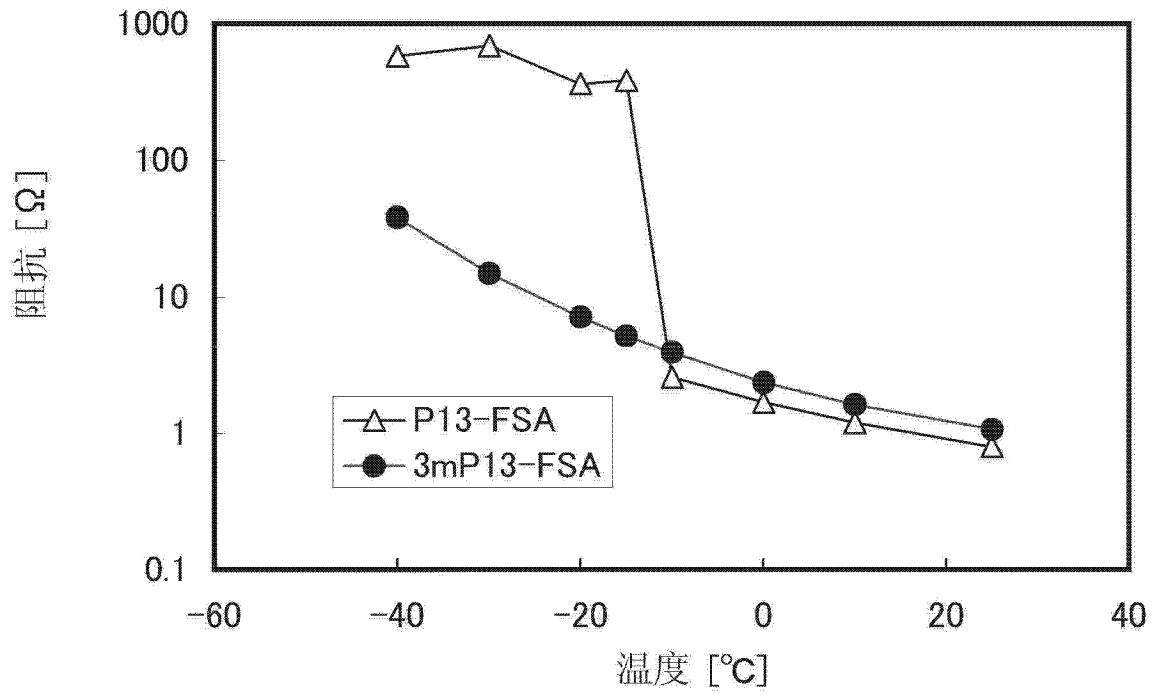


图 12A

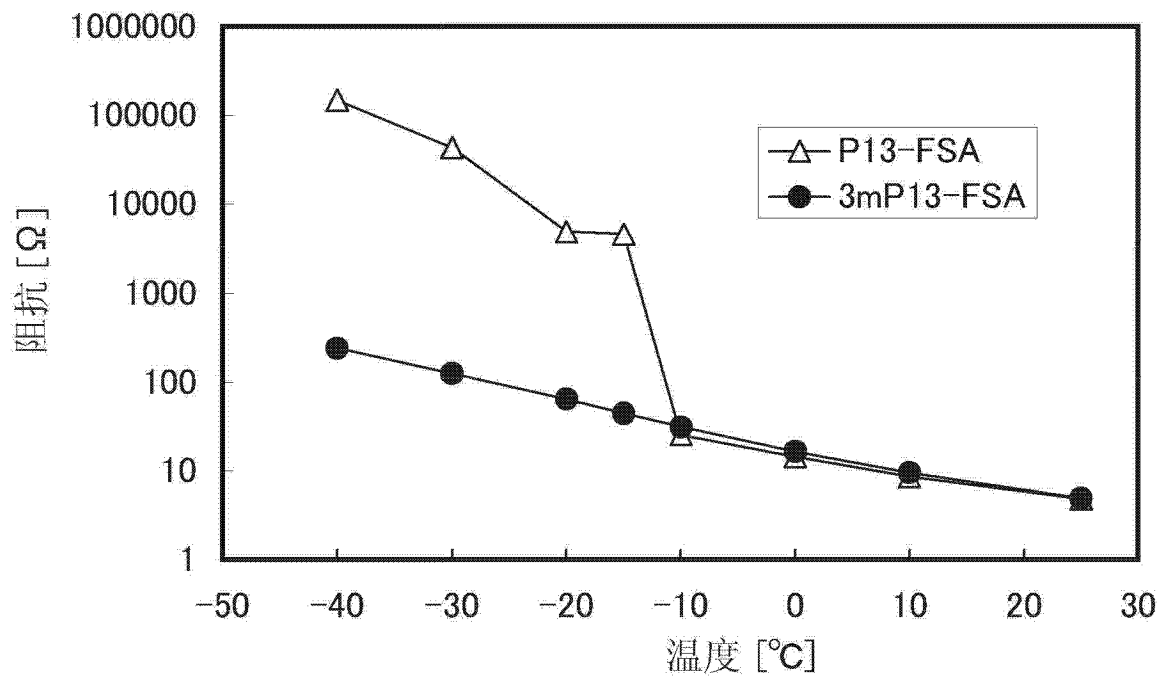


图 12B

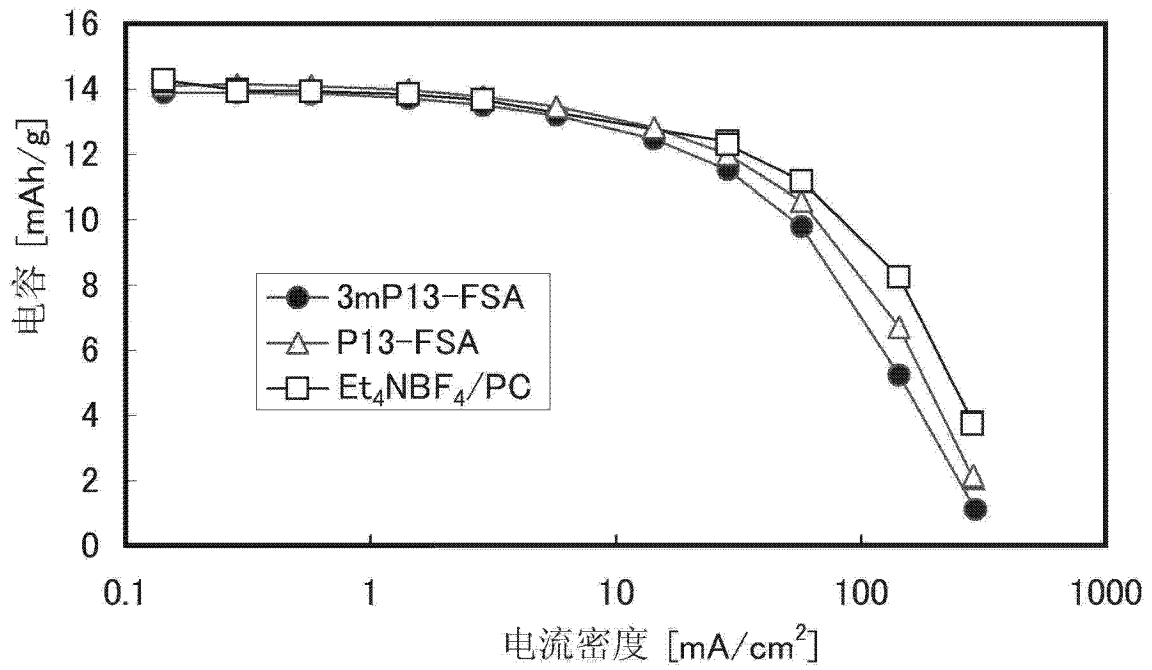


图 13

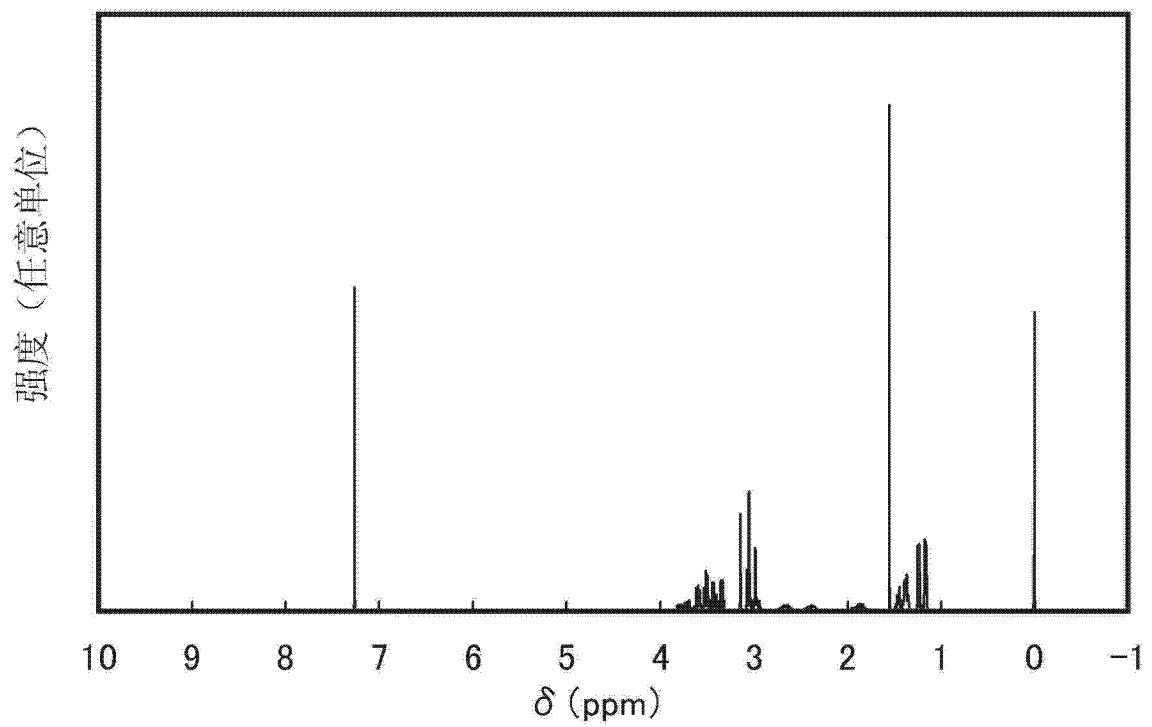


图 14

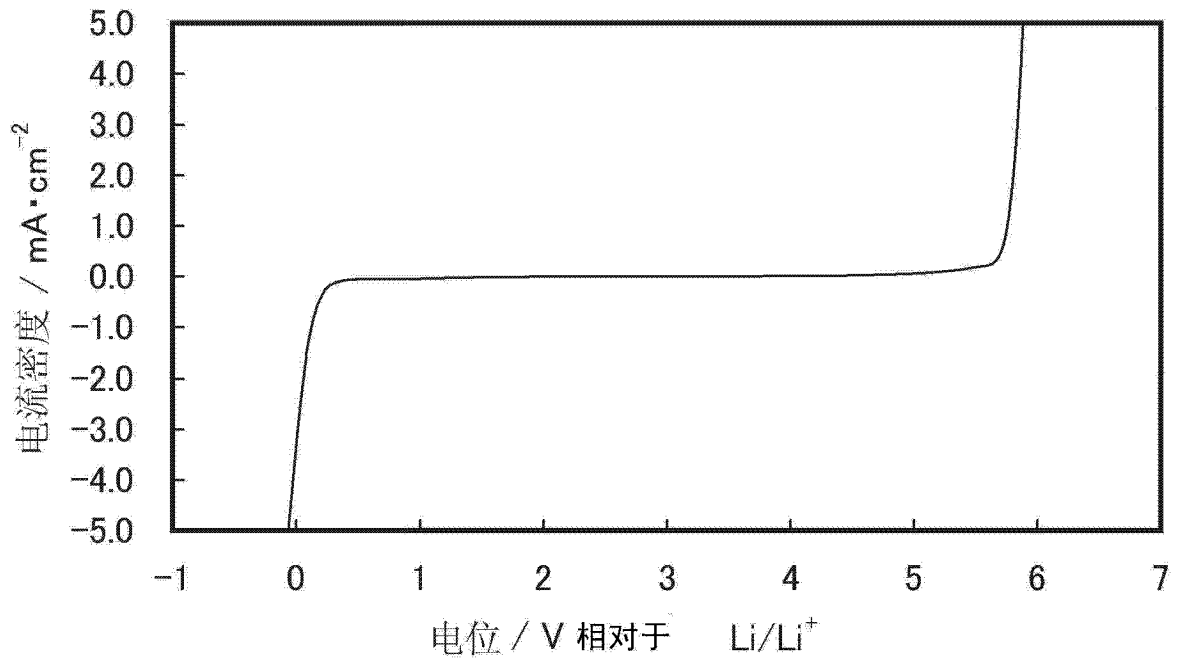


图 15

330

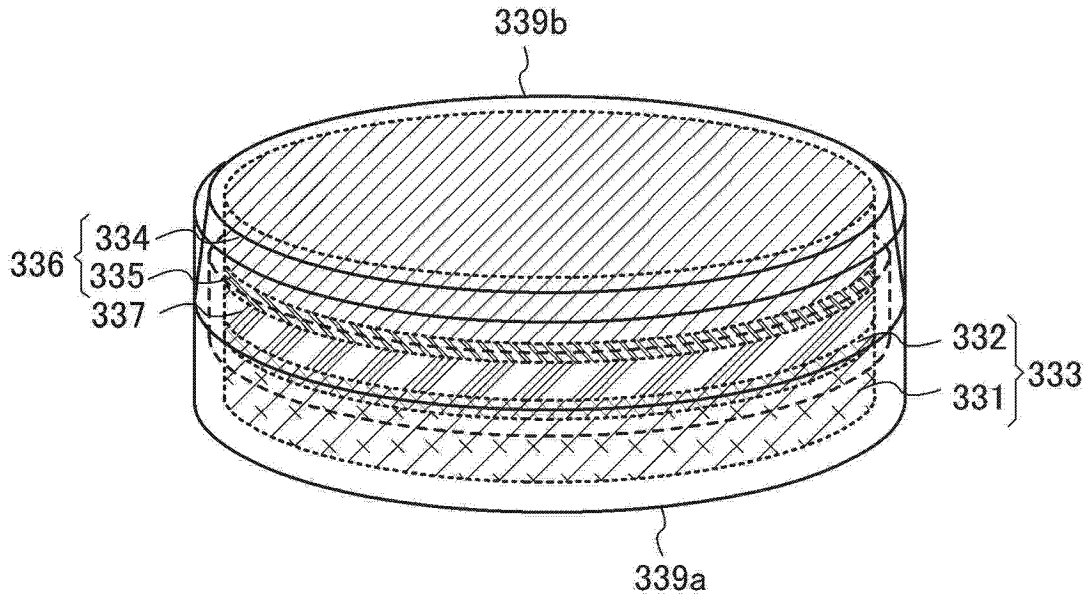


图 16

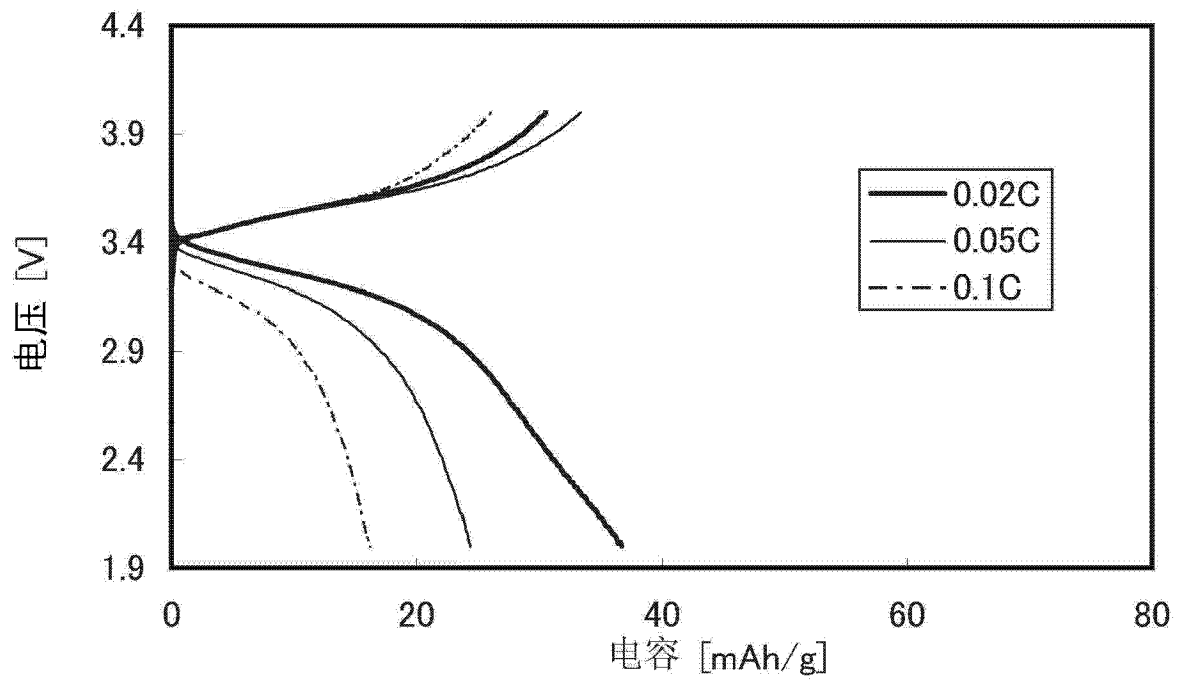


图 17A

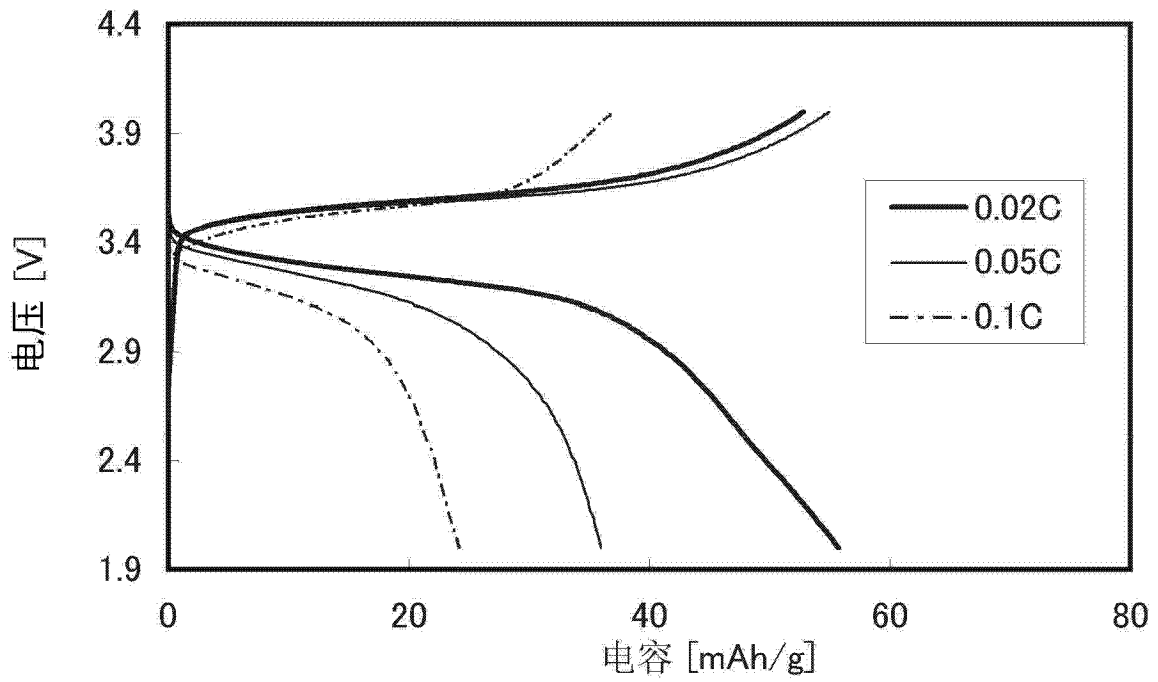


图 17B