

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4271971号

(P4271971)

(45) 発行日 平成21年6月3日 (2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月6日 (2009.3.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 B 1/06 (2006.01)

H O 1 B 1/06 A

C O 7 C 255/02 (2006.01)

C O 7 C 255/02

C O 7 C 255/10 (2006.01)

C O 7 C 255/10

H O 1 G 9/035 (2006.01)

H O 1 G 9/02 3 1 1

H O 1 G 9/038 (2006.01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 D

請求項の数 2 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-86272 (P2003-86272)
 (22) 出願日 平成15年3月26日 (2003.3.26)
 (65) 公開番号 特開2004-292350 (P2004-292350A)
 (43) 公開日 平成16年10月21日 (2004.10.21)
 審査請求日 平成17年11月17日 (2005.11.17)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100122471
 弁理士 粕井 孝文
 (72) 発明者 水田 圭一郎
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内

審査官 福島 芳隆

最終頁に続く

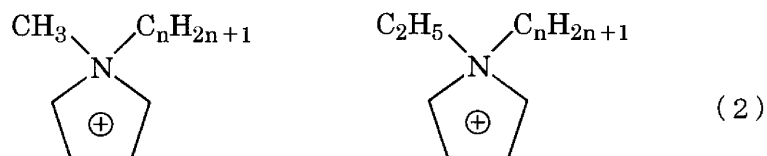
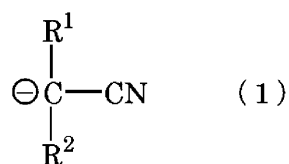
(54) 【発明の名称】 イオン性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

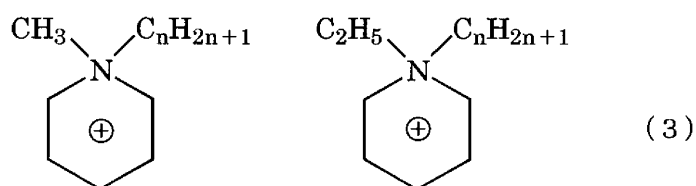
【請求項1】

下記一般式(1)で表されるアニオンと下記一般式(2)で表されるピロリジニウムカチオン、下記一般式(3)で表されるピペリジニウムカチオン、または、下記一般式(4)で表されるアルキル4級アンモニウムカチオンとを有することを特徴とするイオン性化合物を必須としてなるイオン伝導性材料：

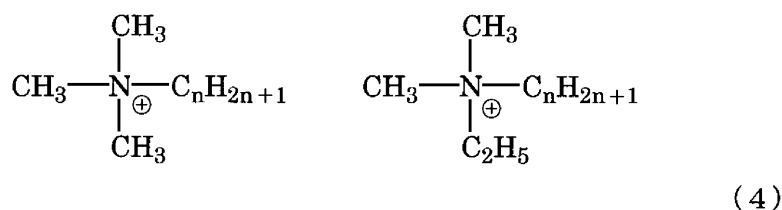
【化 1】



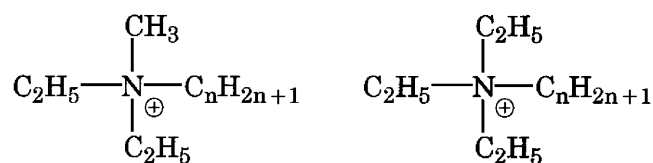
10



20



30



(式中、 R^1 及び R^2 は、シアノ基を表す。 n は 1 ~ 4 の整数を表す。)

【請求項 2】

アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を含んでなることを特徴とする請求項 1 記載のイオン伝導性材料。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン性化合物及びイオン伝導性材料に関する。より詳しくは、電気化学デバイスのイオン伝導体である電解液や電解質に好適に用いられるイオン伝導性材料を構成するイオン性化合物、及び、該イオン性化合物を必須としてなるイオン伝導性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン性化合物は、カチオンとアニオンとの組み合わせにより構成される化合物であり、イオンによる電気伝導性、すなわちイオン伝導性を有することから、イオン伝導を利用し

50

た各種の電池等において用いられるイオン伝導性材料を構成するものとして広く用いられているものであり、例えば、一次電池、リチウム（イオン）二次電池や燃料電池等の充電及び放電機構を有する電池の他、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、太陽電池・エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスに用いられている。これらでは、一般に一对の電極とその間を満たすイオン伝導体である電解液から電池が構成されることになる。このようなイオン伝導体としては、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に、過塩素酸リチウム、 LiPF_6 、 LiBF_4 、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等の電解質を溶解した電解液が使用されている。このようなイオン伝導体においては、電解質が溶解することにより、カチオンとアニオンとに解離して電解液中をイオン伝導することになる。

10

【0003】

このようなイオン性化合物により構成されるイオン伝導性材料を用いた電池としては、ラップトップ型やパームトップ型コンピューター、携帯電話、ビデオカメラ等の携帯電子用品の普及に従って、軽く強力なものの必要性が増加している。このような電池の需要増大やこれに付随する環境問題に関わる観点から、長い寿命を有する二次電池の開発が重要性を増している。

【0004】

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

20

【0005】

しかしながら、このような電気化学デバイスを構成する電解液においては、有機溶媒が揮発しやすく引火点が低いという問題点や、漏液が発生し易く、長期間の信頼性に欠けるといった問題点があることから、これらの問題点を改善することができる材料が求められていた。また、リチウムヘキサフルオロホスフェート（ LiPF_6 ）のようなリチウム塩は、熱安定性が低く加水分解しやすい化合物であるため、この塩を用いたリチウム（イオン）電池は非常に複雑なものとなり、また、非常に高価な方法によって製造されることになる。更に、このようなリチウム塩の感受性は、リチウム（イオン）電池の寿命及び性能を減少させたり、高温等の極端な条件下では、それらの使用を損なわせたりすることになる。

30

【0006】

従来のイオン伝導体としては、アニオンとカチオンとの組み合わせにおいて、カチオンが不飽和な構造をもつイオン性化合物が液体になると考えられており、マロン酸ニトリル誘導体アニオン塩及びイオン伝導性材料としてのそれらの使用に関し、実施例において、リチウムトリシアノメチドとイミダゾリウムを組み合わせた塩のイオン伝導度が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、カチオンがイミダゾリウムのような不飽和アンモニウムカチオンであると、電気化学的な安定性が充分なものとすることができないことから、電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適なものとするための工夫の余地があった。

40

また二つのシアノ基を含む塩とマトリックス材料とを含む電解質に関し、実施例において、ジシアノメチドのリチウム塩を有機溶媒に溶かした電解質溶液のイオン伝導度が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、揮発性や、電気化学デバイスを

50

構成するイオン伝導体の材料として用いる場合の長期間の信頼性等についての工夫の余地があった。

【0007】

【特許文献1】

特表2000-508677号公報（第2、68-69頁）

【特許文献2】

特表2002-523879号公報（第2、40-43頁）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、熔融塩とすることが可能であり、しかも電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適なイオン性化合物、及び、該イオン性化合物を必須としてなるイオン伝導性材料を提供することを目的とするものである。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、イオン性化合物について種々検討した結果、特定構造のアニオンとピロリジニウムカチオン等の不飽和基を有しない飽和Nカチオンとを有するものが有用であり、例えば、リチウムイオン電池の評価において、ピロリジニウムカチオンと組み合わせた場合は0V付近で分解が起きないため、電気化学的な安定性が向上し、電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適なものとなることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。カチオンとして不飽和基を有するイミダゾリウムを組み合わせた場合には、上記評価において分解することとなる。また、このような特定構造のアニオンと飽和Nカチオンとを組み合わせたイオン性化合物は、常温で熔融した状態を安定に保つ常温熔融塩とすることが可能なものであり、この場合には、高温中で外部に揮発することがなく、長期間に耐える電気化学デバイスの電解液を構成する材料として好適なものとなる。更に、フッ素原子を有さない場合には、電極等への腐食性を更に抑制し、また、水への耐性に優れることから、経時的に安定に機能することができるものであり、電解液を構成する液体材料として機能することが可能であり、リチウム塩等のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩やプロトンを含んだ形態であると、リチウムイオン電池や燃料電池等のイオン伝導体として好適なものとなることを見だし、本発明に到達したものである。

20

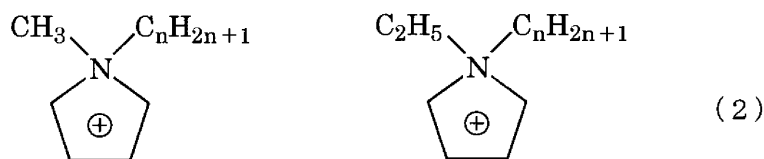
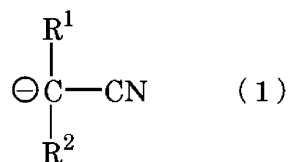
30

【0010】

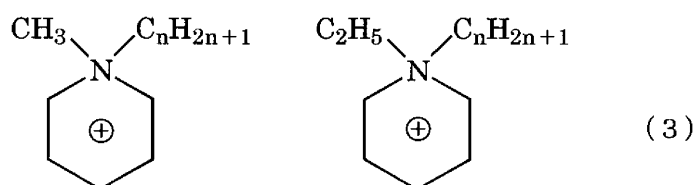
すなわち本発明は、下記一般式（1）で表されるアニオンと下記一般式（2）で表されるピロリジニウムカチオン、下記一般式（3）で表されるピペリジニウムカチオン、または、下記一般式（4）で表されるアルキル4級アンモニウムカチオンとを有することを特徴とするイオン性化合物を必須としてなるイオン伝導性材料である。

【0011】

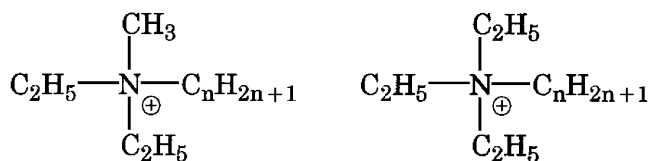
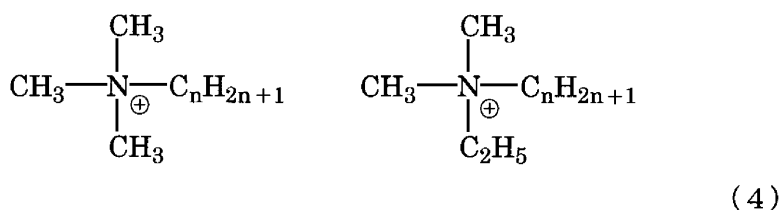
【化2】



10



20



30

【0012】

(式中、 R^1 及び R^2 は、シアノ基を表す。 n は 1～4の整数を表す。)

以下に本発明を詳述する。

【0013】

本発明のイオン性化合物は、上記一般式(1)で表されるアニオンと飽和Nカチオンとを有するものであるが、上記アニオン及び飽和Nカチオンは、それぞれ1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

40

本発明のイオン性化合物とは、電気化学デバイスの電解液を構成する材料である媒体(溶媒)及び/又は電解質として好適に用いることができるものである。

【0014】

上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって有機残基を表すが、水素原子、フッ素原子、アミノ基、イミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、シアノ基、スルホン基、ニトロ基、スルフィド基や、直鎖、分岐鎖又は環状で、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含んでもよい炭素数1～18の炭化水素基、炭化フッ素基等が好ましく、より好ましくは水素原子、フッ素原子、シアノ基、スルホン基、炭素数1～8の炭化水素基、炭化フッ素基である。

50

【0015】

本発明のイオン性化合物が有する飽和Nカチオンとは、不飽和アルキル基を有さない飽和有機基を有するとともに、窒素原子（N）がカチオンとなった構造を有するものである。なお、飽和Nカチオンは飽和アルキル基及びNカチオン以外の構造を有していてもよいが、不飽和の構造、特に不飽和アルキル基を有しないことが好ましい。飽和Nカチオンとしては、炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、O、S、N、P、Siの原子を介して結合しても良いものが好適である。

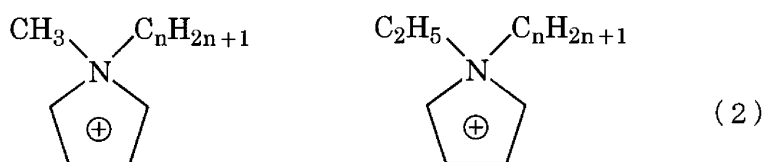
【0016】

上記飽和Nカチオンとしては、ピロリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、及び、アルキル4級アンモニウムカチオンが好ましく、例えば下記一般式（2）

10

【0017】

【化3】



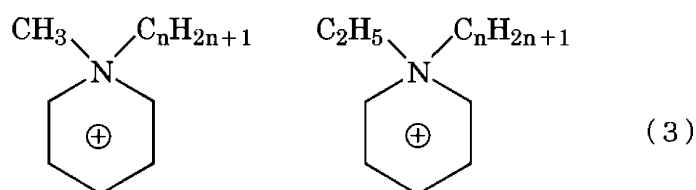
【0018】

で表されるピロリジニウムカチオン、下記一般式（3）

【0019】

20

【化4】



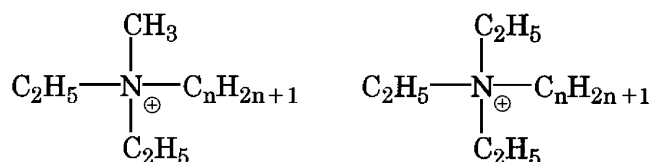
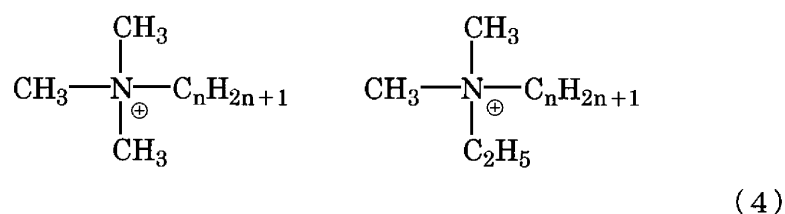
【0020】

で表されるピペリジニウムカチオン、及び、下記一般式（4）

【0021】

30

【化5】



40

【0022】

で表されるアルキル4級アンモニウムカチオンが好適である。上記一般式（2）～（4）において、nは1～4の整数を表す。

【0023】

本発明のイオン性化合物中における上記飽和Nカチオンの存在量としては、上記一般式（1）で表されるアニオン1molに対して、0.5mol以上であることが好ましく、また、2.0mol以下が好ましい。より好ましくは、0.8mol以上であり、また、1

50

． 2 m o l 以下である。

本発明のイオン性化合物は、上記一般式（１）で表されるアニオンと飽和Nカチオンとを組み合わせることにより、熔融塩とすることができるものである。なお、熔融塩とは、室温から 1 0 0 ℃ の温度範囲において液体状態を安定に保つことができるものである。

【 0 0 2 4 】

本発明においては、上記一般式（１）で表されるアニオンと飽和Nカチオンとを有するイオン性化合物が、室温（ 2 5 ℃ ）において、一定体積をもち、かつ流動性を有する液体であることが好ましく、具体的には、室温（ 2 5 ℃ ）で 3 0 0 m P a ・ s 以下の液体であることが好ましい。より好ましくは、 2 0 0 m P a ・ s 以下、更に好ましくは、 1 0 0 m P a ・ s 以下の液体である。

10

【 0 0 2 5 】

本発明はまた、上記イオン性化合物を必須としてなるイオン伝導性材料でもある。
本発明のイオン伝導性材料における上記イオン性化合物の存在量としては、イオン伝導性材料 1 0 0 質量％に対して、イオン性化合物が 1 質量％以上であることが好ましく、また、 9 9 . 5 質量％以下が好ましい。より好ましくは、 5 質量％以上であり、また、 9 5 質量％以下である。更に好ましくは、 1 0 質量％以上であり、また、 9 0 質量％以下である。

【 0 0 2 6 】

本発明のイオン伝導性材料は、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を含んでなるものであることが好ましい。この場合において、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩は、本発明のイオン性化合物において上記一般式（１）で表されるアニオンとアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属カチオンとの組み合わせでできる塩である場合、上記一般式（１）で表されるアニオンとは別のアニオンとアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属カチオンとの組み合わせでできる塩である場合のいずれか又は両方の場合であってもよい。このようなアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を含んでなる本発明のイオン伝導性材料は、上記一般式（１）で表されるアニオンの無機塩を含有するものとなり、電解質として好適なものとなる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好適であり、アルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩が好適である。より好ましくは、リチウム塩である。リチウム塩の場合、本発明の一般式（１）で表されるアニオンを有する化合物としては、リチウムトリシアノメチドが好ましいが、その他にも、リチウムジシアノトリフルオロメタンスルホン酸メチド等の無機塩が好ましい。

20

30

【 0 0 2 7 】

上記本発明における一般式（１）で表されるアニオンを必須とする化合物とは別に添加される化合物としては、電解液中での解離定数が多い電解質塩であることが好ましく、 LiCF_3SO_3 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 等のトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のパーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 等のヘキサフルオリン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiClO_4 、 NaClO_4 等の過塩素酸アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩； LiBF_4 、 NaBF_4 等のテトラフルオロ硼酸塩； LiAsF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaAsF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩が好適である。これらの中でも、溶解性やイオン伝導度の点から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、パーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

電気化学デバイスの電解質塩に上記一般式（１）で表されるアニオンと飽和Nカチオンとを有するイオン性化合物（A）とアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）とを必須成分としてなるイオン伝導性材料を添加すると、高電位において分解しにくくなり、これにより大容量の電池等に好適に適用することが可能となる。すなわち高電位において電気化学的に安定であり、大容量の電池等の電気化学デバイスを構成するイオン伝導体

50

の材料として好適なイオン伝導性材料を提供することができるものとなる。なお、シアノ基を有する上記イオン性化合物により電気化学的に安定となるのは、酸化還元反応が行われる電極において皮膜が形成され、電極とイオン伝導性物質との界面が電気化学的に安定化されるためであると考えられる。このようなイオン伝導性材料としては、上記イオン性化合物（A）の質量をAとし、上記アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）の質量をBとすると、これらの質量比（A/B）が、 $99.999/0.001 \sim 0.001/99.999$ であるものが好適である。

【0029】

上記イオン伝導性材料のより好ましい形態としては、質量比（A/B）が $1/200$ 以上であり、 $200/1$ 以下である。更に好ましくは、 $1/100$ 以上であり、 $100/1$ 以下であり、最も好ましくは、 $1/50$ 以上であり、 $50/1$ 以下である。また、電気化学デバイス等においてアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）の電気化学的な安定性を向上させるという点から、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）に対して上記イオン性化合物（A）が少量含有される形態が好ましく、例えば、質量比（A/B）が $1/50$ 以上となるようにすることが好ましい。

10

【0030】

上記イオン伝導性材料におけるアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）としては、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属により塩の形態となった化合物であり、電解液中での解離定数が高い電解質塩であることが好ましく、例えば、下記のものから形成されるアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0031】

（1）パーフルオロアルキルスルホニルイオン、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミドイオン、（アリアルスルホニル）パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン、（アルキルスルホニル）パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン、トリ（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドイオン等のフッ素原子を有するアニオン。

【0032】

（2）ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸等のフッ素原子を有する酸。

（3）過塩素酸、硝酸等の無機酸。

30

（4）フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン。

【0033】

上記アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（B）としては、具体的には、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 、 $\text{Li}[(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_3]$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}[(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2]_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 、 LiBF_4 、 NaBF_4 、 LiAsF_6 、 NaAsF_6 、 LiClO_4 、 NaClO_4 、 LiI 、 NaI 、 KI 、 LiNO_3 等が好ましく、これらの中でも、リチウム塩であることが好ましい。

【0034】

本発明のイオン伝導性材料としては、上記アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩以外の電解質塩を含有していてもよく、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の過塩素酸の四級アンモニウム塩； $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 等のテトラフルオロ硼酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 等の四級アンモニウム塩； $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 等の四級ホスホニウム塩等が好適であり、溶解性やイオン伝導度の点から、四級アンモニウム塩が好適である。

40

【0035】

本発明のイオン伝導性材料における電解質塩の存在量としては、イオン伝導性材料100質量%に対して、電解質塩0.1質量%以上が好ましく、また、50質量%以下が好ましい。0.1質量%未満であると、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくな

50

るおそれがある。50質量%を超えると、イオンの移動が大きく阻害されるおそれがある。より好ましくは、30質量%以下である。

【0036】

本発明のイオン伝導性材料においては、オニウムカチオンを有する有機化合物を含んでいてもよい。このオニウムカチオンを有する有機化合物は、本発明のイオン性化合物において上記一般式(1)で表されるアニオンとオニウムカチオンとの組み合わせでできる有機化合物である場合、上記一般式(1)で表されるアニオンとは別のアニオンとオニウムカチオンとの組み合わせでできる有機化合物である場合のいずれか又は両方の場合であってもよい。上記オニウムカチオンとしては、下記一般式(5)；

【0037】

【化6】

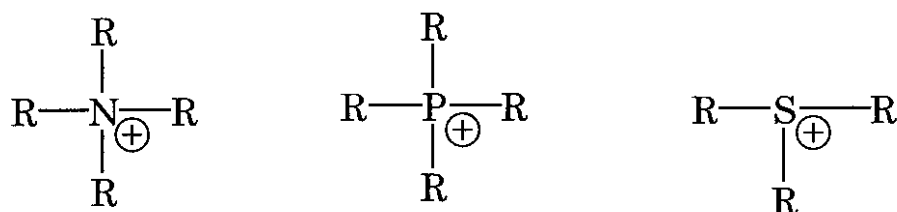


【0038】

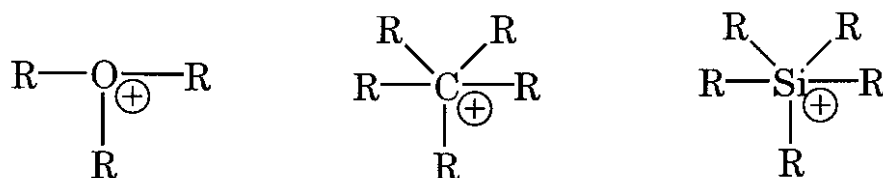
(式中、Lは、Si、N、P、S又はOを表す。Rは、同一若しくは異なって、有機基であり、互いに結合していてもよい。sは、3、4又は5であり、元素Lの価数によって決まる値である。)で表されるものが好適であり、具体的には下記一般式(6)；

【0039】

【化7】



(6)



【0040】

(式中、Rは、一般式(5)と同様である。)で表されるものが好適である。このようなオニウムカチオンは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、下記のようなオニウムカチオンが好ましいものである。

(1) 下記一般式(7)；

【0041】

【化8】

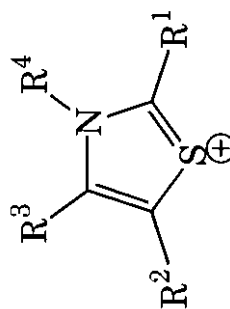
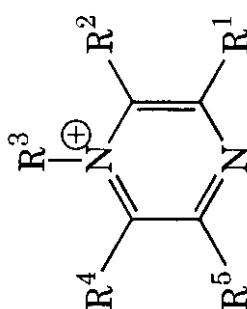
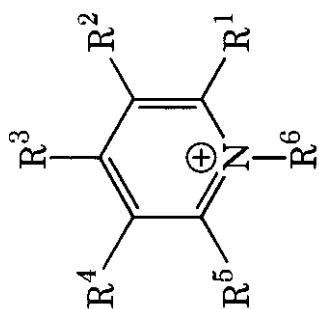
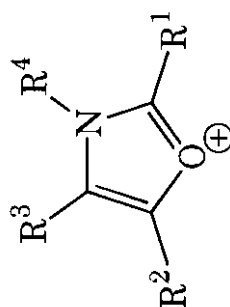
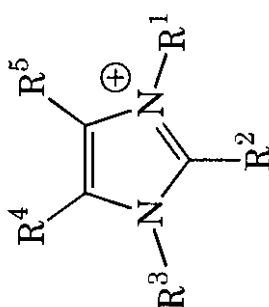
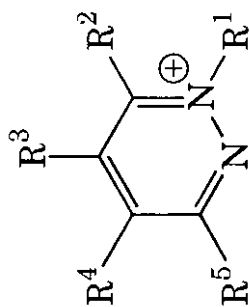
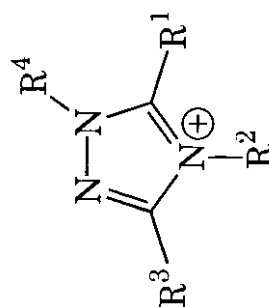
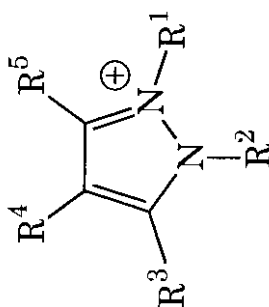
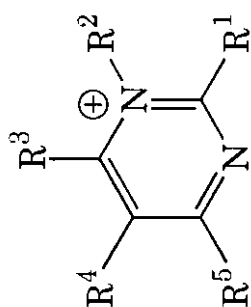
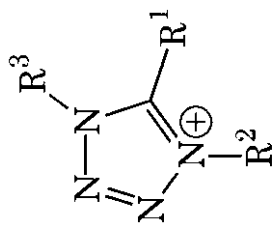
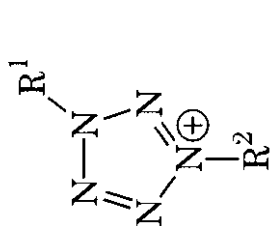
10

20

30

40

(7)



【0042】

で表される11種類の複素環オニウムカチオン。

(2) 下記一般式(8)；

【0043】

【化9】

10

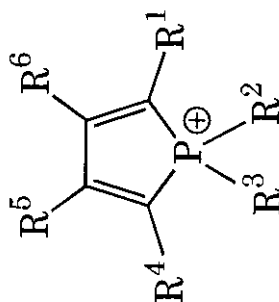
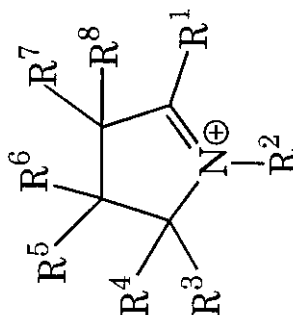
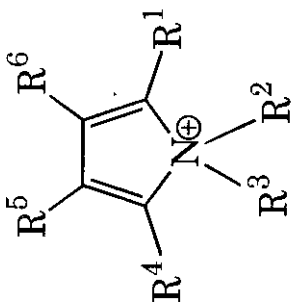
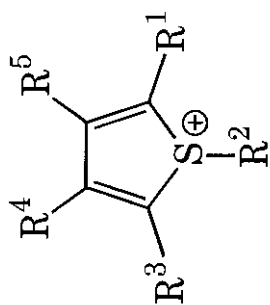
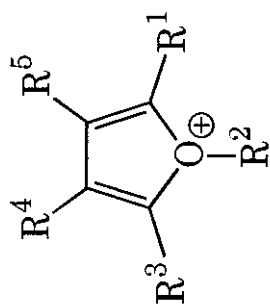
20

30

40

50

(8)



【 0 0 4 4 】

で表される 5 種類の不飽和オニウムカチオン。

(3) 下記一般式 (9) ；

【 0 0 4 5 】

【 化 1 0 】

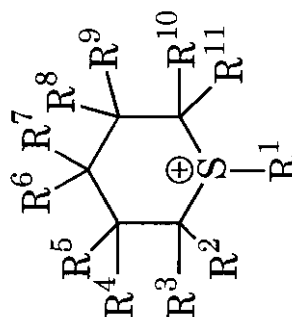
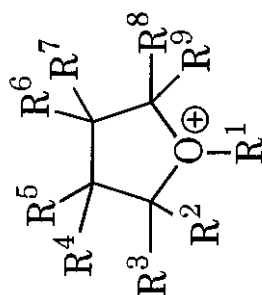
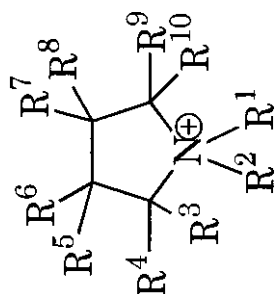
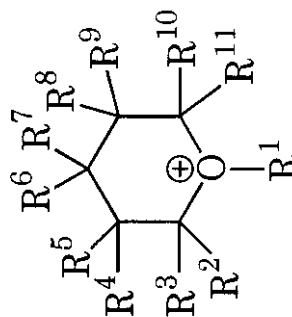
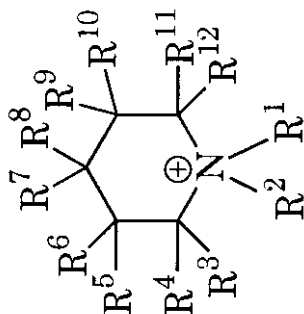
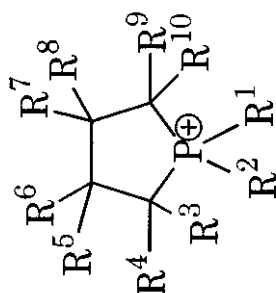
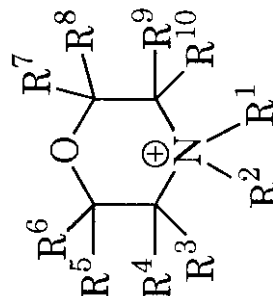
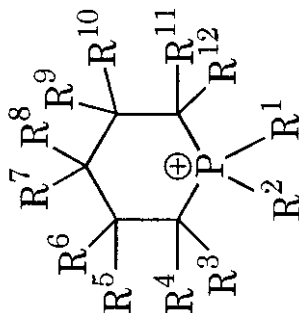
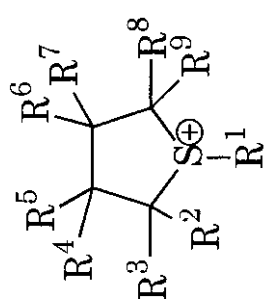
10

20

30

40

(9)



【0046】

で表される9種類の飽和環オニウムカチオン。

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

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

10

20

30

40

50

炭化水素基、炭化フッ素基である。

【0047】

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

【0048】

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

10

【0049】

本発明のイオン伝導性材料は、更に、有機化合物を含んでなることが好ましい。有機化合物としては、1種又は2種以上を用いることができるが、有機溶媒であることが好ましい。有機溶媒を含むと、イオン伝導度がより向上することになり、また、電解液として好適に用いることができるものとなる。

【0050】

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

20

【0051】

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

30

【0052】

本発明のイオン伝導性材料を電解液とする場合、有機溶媒の存在量としては、イオン伝導性材料1質量%に対して、1質量%以上であることが好ましく、また、1000質量%以下であることが好ましい。1質量%未満であると、粘度等の問題で使用上困難となるおそれがあり、1000質量%を超えると、イオン伝導度低下となるおそれがある。より好ましくは、5質量%以上であり、また、500質量%以下である。

40

【0053】

上記有機化合物としては、熔融塩を用いることができる。本発明での熔融塩とは室温から100℃の温度範囲において液体状態を示すものである。本発明における熔融塩のカチオンとしては、上記一般式(5)から一般式(9)で表されるオニウムカチオンが好適である。

【0054】

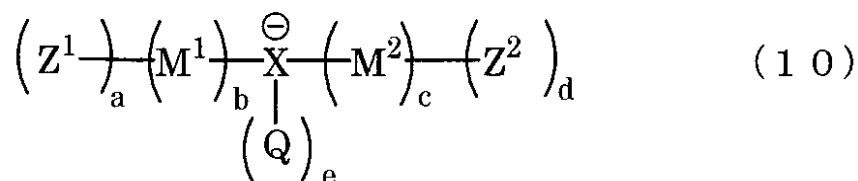
本発明における熔融塩のアニオンとしては、ハロゲンアニオン（フルオロアニオン、クロロアニオン、ブロモアニオン、ヨードアニオン）、4フッ化ホウ酸アニオン、6フッ化リン酸アニオン、6フッ化ヒ酸アニオン、上記一般式(1)で表されるシアノ基含有アニオン、下記一般式(10)で表されるアニオン、有機カルボン酸（酢酸、トリフルオロ酢酸

50

、フタル酸、マレイン酸、安息香酸等のアニオン) が好適である。

【0055】

【化11】



10

【0056】

上記一般式(10)中、Xは、B、C、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表す。M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表す。Z¹及びZ²は、それぞれ同一若しくは異なって、シアノ基又はフッ化アルキル基を表す。Qは、有機基を表す。aは、1以上の整数であり、b、c、d及びeは、0以上の整数である。

【0057】

上記Xは、B、C、N、O、Al、Si、P、S、As及びSeから選ばれる少なくとも1種の元素を表すが、C、N又はSが好ましい。より好ましくは、C又はNである。

20

上記M¹及びM²は、それぞれ同一若しくは異なって、有機連結基を表すが、それぞれ独立に、-S-、-O-、-SO₂-、-CO-から選ばれる連結基であり、好ましくは、-SO₂-、-CO-である。また、aは、1以上の整数であり、b、c、d及びeは、0以上の整数であるが、a、d及びeは、元素Xの価数によって決まることになり、例えば、XがSの場合、a=1、d=0、e=0となり、XがNの場合、(1) a=2、d=0、e=0、(2) a=1、d=1、e=0、又は、(3) a=1、d=0、e=1のいずれかとなる。

【0058】

上記Z¹及びZ²は、それぞれ同一若しくは異なって、シアノ基又はフッ化アルキル基を表すが、フッ化アルキル基としては、下記一般式(11)；

30

【0059】

【化12】



【0060】

(式中、hは、1以上の整数である。)で表される基であることが好適でありこれらの中でも、hが、1～8であるフッ化アルキル基が好ましい。

上記Qは、有機基を表すが、水素原子、ハロゲン原子、C_pF_(2p+1-q)H_q、O C_pF_(2p+1-q)H_q、SO₂C_pF_(2p+1-q)H_q、CO₂C_pF_(2p+1-q)H_q、SO₃C₆F_{5-r}H_r、NO₂(式中、1≤p≤6、0<q≤13、0<r≤5である)等が好ましい。より好ましくは、フッ素原子、塩素原子、C_pF_(2p+1-q)H_q、SO₂C_pF_(2p+1-q)H_qである。

40

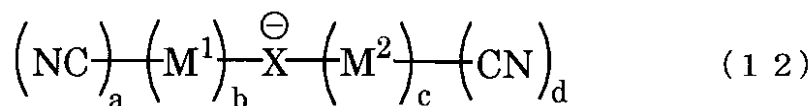
【0061】

上記一般式(10)で表されるアニオンとしては、一般式(10)においてZ¹及びZ²がシアノ基であり、eが0である下記一般式(12)で表されるアニオンが好ましく、より好ましくは、トリシアノメチリドアニオン、ジシアノアミドアニオン、チオシアネートアニオンである。

【0062】

50

【化 1 3】



【0063】

本発明のイオン伝導性材料中における溶融塩の存在量としては、イオン伝導性材料1質量%に対して、該溶融塩が1質量%以上であることが好ましく、また、1000質量%以下が好ましい。より好ましくは、5質量%以上であり、また、500質量%以下である。

10

【0064】

本発明のイオン伝導性材料は、本発明の作用効果を奏する限り、上記以外の構成要素を1種又は2種以上含んでいてもよく、例えば、各種無機酸化物微粒子を含有していてもよい。

上記無機酸化物微粒子としては、非電子伝導性、電気化学的に安定なものが好適であり、またイオン伝導性を有するものがより好ましい。このような微粒子としては、 α 、 β 、 γ -アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、チタン酸バリウム、酸化チタン、ハイドロタルサイト等のイオン伝導性又は非電導性セラミックス微粒子が好適である。

【0065】

20

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

【0066】

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

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

30

【0067】

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

【0068】

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

40

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

【0069】

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

【0070】

50

上記イオン伝導性材料を用いて電気化学デバイスを構成する場合、電気化学デバイスの好ましい形態としては、基本構成要素として、イオン伝導体、負極、正極、集電体、セパレータ及び容器を有するものである。

上記イオン伝導性材料を用いた電気化学デバイスの評価方法としては、電気化学的な安定性を評価するサイクリックボルタンメトリーによる測定が好適である。

【0071】

飽和Nカチオンとしてピロリジニウムカチオンを用いた本発明のイオン性化合物をリチウム（イオン）二次電池のイオン伝導性材料として用いた場合、0V付近で分解が起きないため、電気化学的な安定性が向上し、電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適なものとなる。

10

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

【0072】

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

20

【0073】

本発明のイオン伝導性材料が有機溶媒を含有する形態である場合、その製造方法としては、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩と有機溶媒とを含む電解質溶液を調製し、これに上記一般式(1)で表されるアニオンを必須とする化合物を添加して溶解させることにより製造することが好ましい。このような製造方法は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

30

【0074】

上記イオン伝導性材料における電解質濃度としては、 0.01mol/dm^3 以上が好ましく、また、飽和濃度以下が好ましい。 0.01mol/dm^3 未満であると、イオン伝導度が低いため好ましくない。より好ましくは、 0.1mol/dm^3 以上、また、 2.0mol/dm^3 以下である。

【0075】

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

40

【0076】

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

50

【0077】

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

【0078】

（１）リチウム二次電池

リチウム二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータ及び本発明のイオン伝導性材料を用いてなるイオン伝導体を基本構成要素として構成されるものである。この場合、本発明のイオン伝導性材料には電解質としてリチウム塩が含有されていることになる。このようなリチウム二次電池としては、水電解質以外のリチウム二次電池である非水電解質リチウム二次電池であることが好ましい。リチウム二次電池の一形態の断面模式図を図１に示す。このリチウム二次電池は、後述する負極活物質としてコークスを用い、正極活物質として Co を含有する化合物を用いたものであるが、このようなリチウム二次電池において、充電時には、負極において $\text{C}_6\text{Li} \rightarrow 6\text{C} + \text{Li} + \text{e}$ の反応が起こり、負極表面で発生した電子（ e ）は、電解液中をイオン伝導して正極表面に移動し、正極表面では、 $\text{CoO}_2 + \text{Li} + \text{e} \rightarrow \text{LiCoO}_2$ の反応が起こり、負極から正極へ電流が流れることになる。放電時には、充電時の逆反応が起こり、正極から負極へ電流が流れることになる。このように、イオンによる化学反応により電気を蓄えたり、供給したりすることとなる。

10

【0079】

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

20

【0080】

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

30

【0081】

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

40

【0082】

上記負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデ

50

ン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルピロリドン及びその共重合体等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルピロリドン及びその共重合体がより好ましい。

10

【0083】

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

20

【0084】

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

【0085】

上記正極活物質としては、金属Li、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{J}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{J}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{J}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ； MnO_2 、 V_gO_h 、 Cr_gO_h （ g 及び h は、1以上の整数）等のリチウムを含まない酸化物等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

30

【0086】

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

40

【0087】

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

50

好ましい。

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

上記セパレータは、大きなイオン透過度と、所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔性薄膜であることが好ましく、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を有するものであることが好ましい。材質としては、耐有機溶剤性と疎水性の点から、ポリエチレン、ポリプロピレン等ポリオレフィン系ポリマーの多孔性合成樹脂フィルム、ポリプロピレン、フッ素化ポリオレフィン等の有機材料からなる織布もしくは不織布、ガラス繊維、無機材料からなる織布もしくは不織布等が好適である。セパレータが有する細孔の孔径としては、電極から脱離した正極活物質や負極活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。セパレータの厚さとしては、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、であることが好ましく、より好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、空隙率としては、 $30 \sim 80\%$ であることが好ましい。

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

(2) 電解コンデンサ

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

【0095】

(3) 電気二重層キャパシタ

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

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

上記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバー等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる

。これらの中でも、少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックがより好ましい。導電剤の配合量としては、活性炭の嵩密度等によっても異なるが、活性炭を100質量%とすると、5～50質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。

【0103】

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

10

【0104】

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

【0105】

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

20

【0106】

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

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

30

【0107】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0108】

〔不純物の測定方法〕

Inductively coupled plasma (ICP) (銀イオン測定)

機器：ICP発光分光分析装置 SPS4000 (セイコー電子工業社製)

方法：サンプル0.3gをジメチルスルホキシドで10倍に希釈し、その溶液を測定

40

〔水分量の測定方法〕

機器：カールフィッシャー水分計 AQ-7 (商品名、平沼産業社製)

方法：露点-80℃以下のグローボックス中で測定サンプル0.25g、脱水アセトニトリル0.75gを混合する。グローボックス中で充分乾燥したテルモシリンジ (商品名、2.5ml) で混合溶液0.5gを採取し、カールフィッシャー水分計にて測定

〔熱分解開始温度〕

測定条件：昇温速度 5℃/min、測定温度 25～500℃

測定機器：Thermo plus TG8120 (理学電機社製)

50

【0109】

〔実施例1〕

温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、攪拌装置、及び、滴下漏斗を備えたフラスコに、メチルピロリジン85g(1.0mol)と2-ブタノン(以下、MEKと記す)400gを仕込み、窒素気流下で50℃に保ちながら、n-ブチルブロマイド205.5g(1.5mol)を2時間かけて滴下し、さらに、2時間、80℃を保ち、反応を終了した。次いで、反応液をろ過して、やや黄白色結晶の1-メチル-1-ブチルピロリジニウムブロマイド(以下、MBPyBrと記す)を得た。その後、この結晶をMEKで2回洗浄して白色のMBPyBr187g(収率90%)を得た。〔工程1〕

次いで、カリウムトリシアノメチド(ステムケミカルズ社製)25.8g(0.2mol)をイオン交換水に溶解させ、ろ過して不溶分を除去した後、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、攪拌装置、及び、滴下漏斗1Lのセパラブルフラスコに仕込み、25℃で攪拌させた。次いで、硝酸銀34g(0.2mol)をイオン交換水100gに溶解させ、この水溶液を1時間かけて滴下した。この時、系内の温度は40℃以下に保持した。滴下終了後、更に3時間攪拌した後、吸引ろ過によりやや茶色がかったケーキ状の白色物を得た。更に、このケーキ状物をイオン交換水に分散させ、その後、吸引ろ過を行った。この作業を3回行い、ケーキ状のトリシアノメチド銀(以下、AgTCMと記す)を得た。このAgTCMは固形分80%であった。〔工程2〕

次いで、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管、及び、攪拌装置を備えたフラスコに、上記、ケーキ状AgTCM50g(0.2mol)、及び、イオン交換水200gを加え、室温で分散させた。次いで、MBPyBr31.2g(0.15mol)をイオン交換水200gに溶解させ、上記、AgTCM分散水溶液に2時間かけて滴下した。この時、系内は30℃以下に保持した。滴下終了後、更に24時間、室温で攪拌した。その後、吸引ろ過(フィルター：メンブランセルロース混合エステルタイプ孔径0.2μm)で沈殿物を除去し、そのろ液からロータリーエバポレーターを用いて、50℃、10~200mmHgで揮発分を除去した。次いで、60℃、3日間、減圧下で乾燥させ、1-メチル-1-ブチルピロリジニウムトリシアノメチド(以下、MBPyTCMと記す)を得た。〔工程3〕

このMBPyTCMは薄黄色の低粘性の透明液であり、銀イオン濃度は100ppm以下、水分は20ppm以下、熱分解開始温度は270℃であった。

【0110】

〔実施例2〕

リチウムトリシアノメチドの合成

300mlのオートクレーブ中に、カリウムトリシアノメチド25.8g(0.2mol)、塩化リチウム6.0g(0.14mol)、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す)140gを仕込み、系内をスターラーで攪拌しながら、該オートクレーブを、温度110℃の油浴に48時間浸漬させた。次いで、THF不溶部をろ過分離し、ロータリーエバポレーターを用いて、揮発分を除去した後、残渣を110℃、減圧下で5時間乾燥させ、リチウムトリシアノメチドを得た。その後、精製のため、アセトニトリルを用いて再結晶を行い、白色の板状結晶が得られ、120℃、10時間、減圧下で乾燥させた。

【0111】

〔実施例3, 4〕

表1の記載の配合割合で、実施例1の合成物、及び、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(以下、LiTFSIと記す)を脱水テトラヒドロフラン中で攪拌混合することで均一の溶液を得た後、テトラヒドロフランを減圧除去することによって電解質を得た。

更に、表1に電解質の温度の変化させた時のイオン伝導度(S/cm)の評価結果を示す。なお、イオン伝導度の評価はSUS電極を用いてインピーダンスアナライザーHP4294Aを用いて複素インピーダンス法により行った。

【0112】

【表 1】

	実施例3	実施例4
実施例1	100部	100部
LiTFSI		10部
イオン伝導度 $\times 10^3$		
25°C	12.0	9.2
0°C	5.1	3.0
-20°C	1.5	0.8

10

【0113】

〔比較例1〕

実施例1におけるMBPyBr31.2gを1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド（以下、EMI_mBrと記す）26.9gに変更した以外、実施例1と同様の操作を行い、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメチド（以下、EMI_mTCMと記す）を得た。

【0114】

〔実施例5〕

20

電解液材料1の調製

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

【0115】

30

〔比較例2〕

電解液材料2の調製

実施例5におけるMBPyTCMをEMI_mTCMに変更した以外は、実施例5と同様の操作を行い、電解液材料2を得た。この電解液材料2について実施例5と同様のセルを作成し、作用極をLi/Li⁺に対して2.0～5.0Vの範囲で2mV/sの速度で電位の掃引を行い、そのときの電位に対する電流量を測定した。本電解液材料2は2.5V付近より大きな電流が流れ始め、この電位範囲で電気化学的に不安定であることがわかった。

【0116】

【発明の効果】

40

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

【図面の簡単な説明】

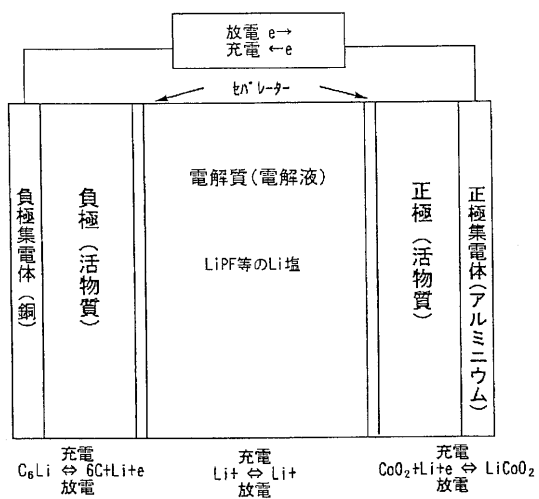
【図1】 リチウム二次電池の一形態を示す断面模式図である。

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

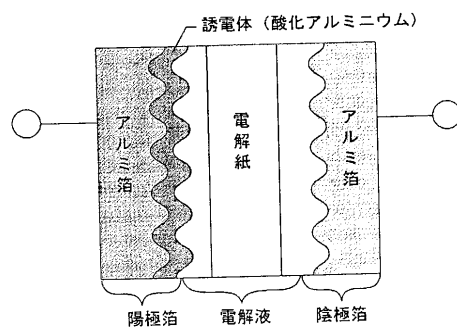
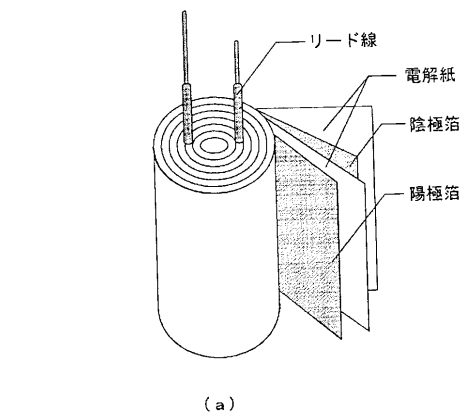
50

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

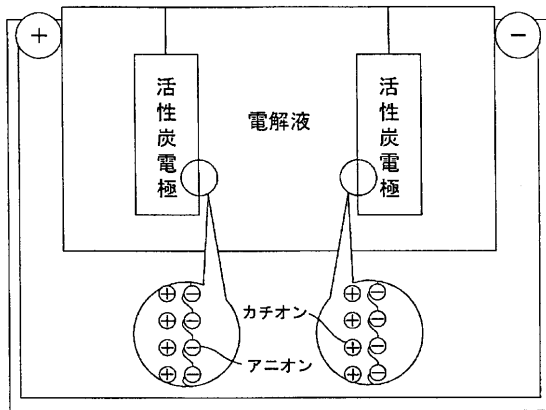
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/40 (2006.01) H 0 1 M 10/40 A

(56)参考文献 特表2000-508677 (JP, A)
特表2002-523879 (JP, A)
特開昭55-102549 (JP, A)
Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1979年, Vol.15, No.12, p.2441-2445

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/02

C07C 255/10

CA(STN)

REGISTRY(STN)