

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5339542号
(P5339542)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日 (2013.8.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 311/48 (2006.01)

C O 7 C 311/48 C S P

C O 7 C 211/63 (2006.01)

C O 7 C 211/63

C O 7 F 9/6568 (2006.01)

C O 7 F 9/6568

H O 1 M 10/0564 (2010.01)

H O 1 M 10/0564

H O 1 G 11/54 (2013.01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 D

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-511070 (P2010-511070)

(86) (22) 出願日 平成21年5月1日 (2009.5.1)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2009/058579

(87) 国際公開番号 W02009/136608

(87) 国際公開日 平成21年11月12日 (2009.11.12)

審査請求日 平成22年10月15日 (2010.10.15)

(31) 優先権主張番号 特願2008-123623 (P2008-123623)

(32) 優先日 平成20年5月9日 (2008.5.9)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2008-231764 (P2008-231764)

(32) 優先日 平成20年9月10日 (2008.9.10)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用 平成20年11月 5日
社団法人電気化学会発行の「第49回電池討論会 講演
要旨集」に発表

(73) 特許権者 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 110000796

特許業務法人三枝国際特許事務所

(72) 発明者 松本 一

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センタ
ー内

(72) 発明者 寺澤 直弘

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センタ
ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(FTA)アニオンと、以下のい
ずれかのカチオンからなるイオン液体：

5-アゾニアスピロ[4.4]ノナン(AS44)

N,N-ジメチル-ピペリジニウム(PP11)

N-メチル-N-エチル-ピペリジニウム(PP12)

N-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム(PP13)

N-メチル-N-ブチル-ピペリジニウム(PP14)

；または

5-フォスフォニアスピロ[4.4]ノナン(PS44)。

【請求項2】

カチオンがN-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム(PP13)である請求項1に記載のイオン液
体。

【請求項3】

カチオンが5-アゾニアスピロ[4.4]ノナン(AS44)である請求項1に記載のイオン液体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン液体に関し、詳しくは低粘度及び低融点かつ高い導電性を有するイオ

ン液体に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン液体は、リチウム二次電池、色素増感太陽電池、アクチュエータ及び電気二重層キャパシタなどの各種電気化学デバイス用の電解質、反応媒体、有機合成の触媒としての応用可能性のためにここ数年特別な注目を集めてきた。従来の有機液体電解質と比較して、イオン液体の電解質としての主な利点は、不燃性、不揮発性及び高い熱安定性である。現在までに報告されているほとんどのイオン液体において、イオン液体のアニオンとしては、ビストリフルオロメチルスルホニルアミド(※従来はビストリフルオロメチルスルホニルイミド、TFSIと呼ばれているものと同じであるが、近年はアミドと呼ぶことがIUPACより推奨されているため本特許ではアミドとする。)($[(CF_3SO_2)_2N]^-$; [TFSA] $^-$ と略す。)とテトラフルオロボレート(BF_4^-)がその高い電気化学的安定性及び熱安定性のために注目されている(特許文献1, 2)。特に[TFSA] $^-$ 塩は脂肪族四級アンモニウム等の電荷の分散性が低いイオン液体になりにくいカチオン種においても容易にイオン液体を形成し、かつその電気化学安定性が従来のイミダゾリウム塩にくらべて高い(特許文献3)ため、リチウムの電析が可能となる一方、Li/LiCoO₂セル等に適用した場合にあまり高い充放電電流密度での充放電が不可能であった。一方、近年、同じアミド系アニオンである、ビスフルオロメチルスルホニルアミド($[(FSO_2)_2N]^-$; [FSA] $^-$)が優れた基礎物性並びに電池特性を示す事が報告されたが、そのリチウム塩(非特許文献1)やイオン液体の熱安定性が低い(非特許文献2)ことから、より熱分解温度が高く優れた電池特性を示すイオン液体が求められている。

10

20

【0003】

特許文献4には、フルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(FTA)を含む塩が開示されているが、実施例で得られた塩の融点の開示はなく、この塩がイオン液体であることは実証されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-099001号公報

【特許文献2】特開2003-331918号公報

【特許文献3】特許第2981545号

【特許文献4】特開2005-200359号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】K.Kubota, T.Nohira, T.Goto, R.Hagiwara, Electrochem. Commun., 10, (2008) 1886-1888.

【非特許文献2】W.Yadong, K.Zaghib, A.Guerfi, F.F.C.Bazito, R.M.Torresi, J.R.Dahn, Electrtchim. Acta, 52 (2007) 6346.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、低粘度及び低融点、高導電性かつ熱安定性の高いイオン液体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】

【0007】

本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、フルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(FTA)アニオンと特定のカチオンからなるイオン液体が、低粘度、低融点、低温での高い導電性かつ、比較的高い熱安定性を有することを見出した。

【0008】

即ち、本発明は、以下のイオン液体を提供するものである。

30

40

50

項 1. フルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(FTA)アニオンと、以下のいずれかのカチオンからなるイオン液体：

テトラメチルアンモニウム (N1111) ；

エチルトリメチルアンモニウム (N1112) ；

n-プロピルトリメチルアンモニウム (N1113) ；

ジエチルジメチルアンモニウム (N1122) ；

ジn-プロピルジメチルアンモニウム (N1133) ；

トリエチルメチルアンモニウム (N2221) ；

n-ブチルジエチルメチルアンモニウム (N1224) ；

N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム (DEME) ；

10

テトラエチルアンモニウム (N2222) ；

テトラn-プロピルアンモニウム (N3333) ；

テトラn-ブチルアンモニウム (N4444) ；

テトラn-ペンチルアンモニウム (N5555) ；

5-アゾニアスピロ[4.4]ノナン(AS44)

ジメチルイミダゾール(DMI)

プロピルメチルイミダゾール(PMI)

ブチルメチルイミダゾール(BMI)

N,N-ジメチルピロリジニウム(Py11)

N-メチル-N-エチルピロリジニウム(Py12)

20

N-メチル-N-ブチルピロリジニウム(Py14)

N,N-ジメチル-ピペリジニウム(PP11)

N-メチル-N-エチル-ピペリジニウム(PP12)

N-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム(PP13)

N-メチル-N-ブチル-ピペリジニウム(PP14)

テトラエチルホスホニウム (P 2222) ；または

5-フォスフォニアスピロ[4.4]ノナン(PS44)

項 2. カチオンがテトラエチルアンモニウム (N2222) またはトリエチルメチルアンモニウム (N2221) である項 1 に記載のイオン液体。

項 3. カチオンがテトラメチルアンモニウム (N1111)、エチルトリメチルアンモニウム (N1112)、またはn-プロピルトリメチルアンモニウム (N1113) である項 1 に記載のイオン液体。

30

項 4. カチオンがN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム (DEME) である項 1 に記載のイオン液体。

項 5. カチオンがテトラエチルホスホニウム (P 2222) である項 1 に記載のイオン液体。

項 6. カチオンがN-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム (PP13) である項 1 に記載のイオン液体。

項 7. カチオンが5-アゾニアスピロ[4.4]ノナン(AS44)である項 1 に記載のイオン液体。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明のイオン液体は、リチウム二次電池、燃料電池、色素増感太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。

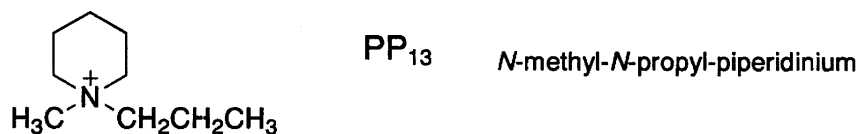
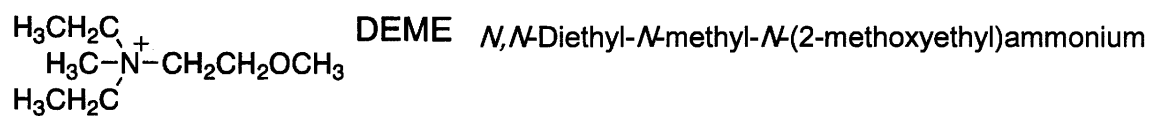
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

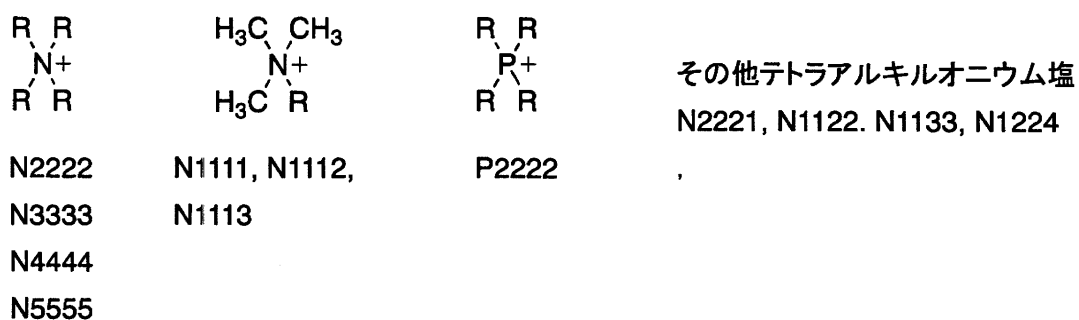
本発明で使用するカチオンの構造を概略的に以下に示す：

【 0 0 1 1 】

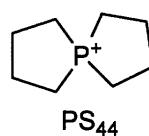
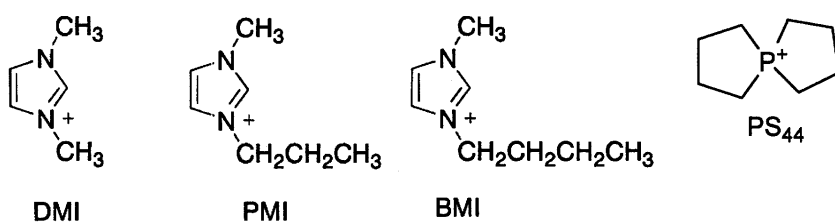
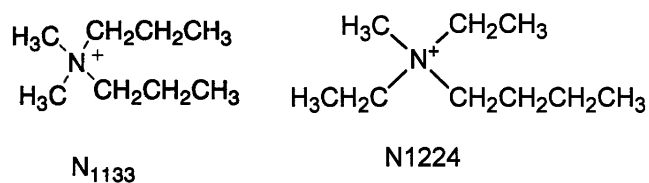
【化 1】



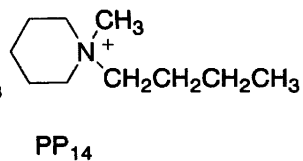
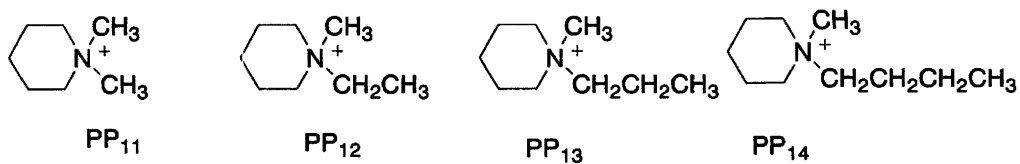
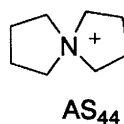
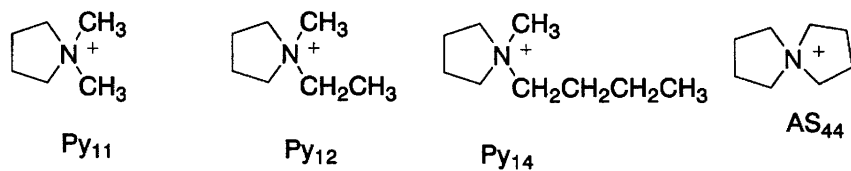
10



20



30



40

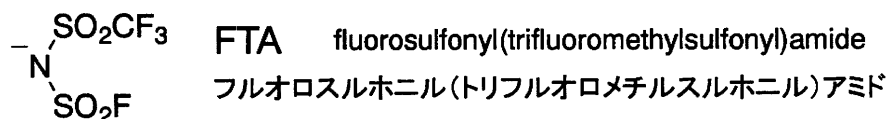
【0012】

本発明で使用するアニオンと比較対照のアニオンの構造を以下に示す。

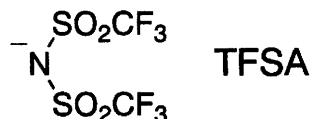
【0013】

【化 2】

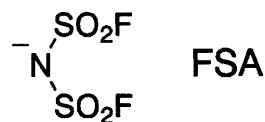
本発明で使用するアニオン



比較対象



10



【0014】

本発明により提供されるイオン液体の融点は、120℃以下、好ましくは80℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは25℃以下、特に好ましくは0℃以下、最も好ましくは−20℃以下である。例えば燃料電池に使用する場合には80℃以下のイオン液体を広く使用することができる。一方、太陽電池、リチウム電池、キャパシタなどのエネルギーデバイス、エレクトロクロミックデバイス、電気化学センサーなどの電気化学デバイスではイオン液体の融点は室温（25℃）以下が好ましく、特に0℃以下であるのがさらに好ましい。

20

【0015】

なお、本発明で使用するイオン液体において、融点を明確に観測できない場合であっても、ガラス転移温度が、−70℃以下、好ましくは−80℃以下、より好ましくは−90℃以下、更に好ましくは−100℃以下であれば、該イオン液体は同温度の融点を示すイオン液体と同様に扱う事ができるものである。

30

【0016】

本発明は、イオン液体のアニオン成分としてフルオロスルホニル(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(FTA; [(FSO₂)(CF₃SO₂)N][−])を使用する。該アニオンは公知化合物であり、例えば特許文献3に従い製造することができる。

【0017】

イオン液体を製造する場合、FTA([(FSO₂)(CF₃SO₂)N][−])とアルカリ金属イオン(Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺など)、アルカリ土類金属イオン(Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺など)、H⁺, Bu₃Sn⁺などのカチオン成分との塩を本発明の特定のカチオンを含む塩と混合し、本発明のイオン液体を分離することにより製造できる。例えば、イオン交換樹脂を通すことにより得られるFTA([(FSO₂)(CF₃SO₂)N][−])H⁺の塩と、(本発明のいずれかのカチオン)⁺(OH)[−]の塩を混合し、水を除くことにより、FTAと本発明のカチオンからなるイオン液体を好ましく得ることができる。イオン液体を得るための塩交換反応は、所望の溶融塩が抽出可能である場合には、溶媒抽出法により行うことができる。

40

【0018】

本発明のイオン液体のカチオン成分は、以下のカチオンから選ばれる：

テトラメチルアンモニウム (N111)；

エチルトリメチルアンモニウム (N112)；

n-プロピルトリメチルアンモニウム (N113)；

ジエチルジメチルアンモニウム (N1122)；

ジn-プロピルジメチルアンモニウム (N1133)；

50

トリエチルメチルアンモニウム (N2221) ;
 n-ブチルジエチルメチルアンモニウム (N1224) ;
 N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム (DEME) ;
 テトラエチルアンモニウム (N2222) ;
 テトラn-プロピルアンモニウム (N3333) ;
 テトラn-ブチルアンモニウム (N4444) ;
 テトラn-ペンチルアンモニウム (N5555) ;
 5-アゾニアスピロ[4.4]ノナン (AS44)
 ジメチルイミダゾール (DMI)
 プロピルメチルイミダゾール (PMI)
 ブチルメチルイミダゾール (BMI)
 N,N-ジメチルピロリジニウム (Py11)
 N-メチル-N-エチルピロリジニウム (Py12)
 N-メチル-N-ブチルピロリジニウム (Py14)
 N,N-ジメチル-ピペリジニウム (PP11)
 N-メチル-N-エチル-ピペリジニウム (PP12)
 N-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム (PP13)
 N-メチル-N-ブチル-ピペリジニウム (PP14)
 テトラエチルホスホニウム (P2222) ; または
 5-フォスフォニアスピロ[4.4]ノナン (PS44)。

10

20

【0019】

これらのカチオンは、すべて公知であり、公知の方法によって製造でき、または入手可能である。

【0020】

本発明で使用するアニオンであるFTAの分子量は、対称構造を有するアニオンであるTFS A ($[(CF_3SO_2)_2N]^-$) と FSA ($[(FSO_2)_2N]^-$) の中間であるので、粘度や伝導率、拡散係数等も、TFSAとFSAの中間的な物性を有すると予測されるが、融点に関しては、FTAアニオンは非対称構造を有するためより劇的に低下することが期待され、特に本発明による特定のカチオンと組み合わせた場合では予想以上に低くなり、さらに導電率は、TFSAとFSAの間よりもFSA塩に近い値となり、さらにFSAの欠点であった熱安定性についても、概ねFSAよりも高い熱安定性を兼ね備えたイオン液体になることが、本発明により見出された。

30

【0021】

本発明で使用するFTAアニオンは従来アニオンに匹敵する高い電気化学安定性を備えている事を、本発明者は確認した。高い対称性を有しその塩が一般的に高い融点を示すN2222, AS44, 及びPS44を含むイオン液体は、本発明により初めて得られており、このように従来イオン液体の製造が不可能であったカチオン (N2222) で液体になることは、これまででもっとも高い酸化安定性を示すアミド塩であることを示すものである。

【0022】

本発明で使用する25種のカチオン成分 (N1111、N1112、N1113、N1122、N1133、N2221、N1224、DEME、N2222、N3333、N4444、N5555、AS44、DMI、PMI、BMI、Py11、Py12、Py14、PP11、PP12、PP13、PP14、P2222、PS44) は、1種のみを使用してもよいが、2種以上のカチオンを組み合わせることで、さらにイオン液体の融点を低下させ、さらに粘度を下げる事が可能である。

40

【0023】

また、イオン液体のアニオンとしては、FTAを使用するが、FTAが主成分である限り、他のアニオンを配合することもできる。

【実施例】

【0024】

以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

【実施例1】

50

【0025】

方法

化合物の同定について、JEOL ECA-500 FT-NMRスペクトロメータを用いて、 ^1H NMR (500.2MHz), ^{19}F NMR (470.6 MHz)及び ^{11}B NMR (160.5MHz)スペクトルを測定した。JEOL JMS-HX110/110A スペクトロメータを用いて、FAB-MSスペクトルを測定した。

密度：イオン液体の密度は、25℃で1.0 mL のイオン液体の重量を3回測定することにより決定した。

比導電率：ニート(無溶媒)のイオン液体のイオン導電率(κ)は、密閉導電セル中で、導電率計(Radiometer Analytical, model CDM230)を用いて測定した。

粘度：粘度は、25℃で0.6 mLのサンプルを使用して粘度計(Brookfield model DV-III+)を用いて測定した。

熱重量分析(TGA)：TGAは熱分析システム(Seiko Instruments, TG/DTA 6200)を用いて行った。5mgの平均重量サンプルをプラチナパンに配置し、窒素気流下に10℃/minの割合で約40～600℃に加熱した。分解の開始は、分解温度(T_d)として定義した。

示差走査型熱量計(DSC)：DSCは熱分析システム(Perkin/Elmer Pyris 1)に液体窒素冷却装置を接続し、-150℃から250℃の範囲内で、ヘリウム気流中10℃/minにて測定し、最も相転移温度を融点とした。室温以上の融点の場合は測定温度近辺での融解現象を目視にて確認した。

合成

使用するすべての原材料は、市販品であり、さらに精製することなく使用した。化合物の合成は、参考文献1～3に記載の方法に従って行った。

K[CF₃SO₂NH]の合成

無水MeOH (250 ml)中のCF₃SO₂NH₂ (49.3 g, 0.33 mol) の攪拌溶液に、無水MeOH (150 ml)中のKO^tBu (36.9 g, 0.33 mol)の溶液を滴下した。反応混合物を50℃で2時間攪拌した。0.02 Torrで24時間エバポレーション後、白色固体を得た(60.53 g, 96.4 %)。 ^{19}F NMR (D₂O, CFCI₃, 470.6 MHz) δ -78.0 (s, 3F); MS m/z (%) 149 (100) [CF₃SO₂NH]⁻; Anal Calcd. for CF₃O₂SNK: C, 6.4; H, 0.5; N, 7.5; Found : C, 6.3; H, 0.7; N, 7.7.

K[CF₃SO₂NSO₂F]の合成

無水 Et₂O (980 ml)中のK[CF₃SO₂NH] (60.0 g, 0.32 mol)の攪拌溶液に(FSO₂)₂O¹⁾ (69.5 g, 0.38 mol)を-20℃で30分かけて滴下した。

混合物を-20℃で3時間攪拌を続け、ろ過した。

粗生成物(21.5 g)をMeOHで洗浄してろ過した。溶媒を真空中で除去し、アセトン/CHCl₃から再結晶して生成物を得た。 ^{19}F NMR (CD₃OD, CFCI₃, 470.6 MHz) δ 56.8 (s, 1F), -78.0 (s, 3F); MS m/z (%) 230 (100) [CF₃SO₂NSO₂F]⁻; Anal Calcd. for CF₄O₄S₂NK: C, 4.5; N, 5.2; Found : C, 4.3; N, 5.4.

上記のFTAのカリウム塩と、各種のアンモニウムの臭化物を、当モル量混合することにより生じる水に不要なFTAイオン液体をジクロロメタンで抽出、数度の水洗浄の後、ジクロロメタンを留去することによって得た。

DEME[FTA](0.65 g, 80.3 %)

^1H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.33 (m, 6H), 3.04 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.43 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 3.51 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.78 (m, 2H); ^{19}F NMR (CD₃OD, CFCI₃, 470.6 MHz) δ 56.6 (s, F), -78.2 (s, 3F); MS m/z (%) 146 (100) [DEME]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₂₀N₂F₄O₅S₂: C, 28.7; H, 5.4; N, 7.4; F, 20.2; Found : C, 28.8; H, 5.1; N, 7.5; F, 20.2;

PP13[FTA] (2.30 g, 88.2 %)

^1H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.62-1.76 (m 2H), 1.77-1.84 (m 2H), 1.90 (m, 4H), 3.04 (s, 3H), 3.27-3.31(m, 2H), 3.35 (t, J = 5.8 Hz, 4H); ^{19}F NMR (CD₃OD, CFCI₃, 470.6 MHz) δ 56.9 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (

10

20

30

40

50

%) 142 (100) [PP13]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₂₀N₂F₄O₄S₂: C, 32.3; H, 5.4; N, 7.5; F, 20.4; Found : C, 32.4; H, 5.2; N, 7.6; F, 20.4

N1111[FTA]

CH₃CN(10 ml)中のK[CF₃SO₂NSO₂F](0.94 g, 3.5 mmol)の攪拌溶液にN1111Br (0.54 g, 3.5 mmol)を室温に加えた。混合物をさらに3時間攪拌した。溶媒を留去後、白色固体をCH₂Cl₂に溶かし、濾別した。溶媒を真空下で除去した。得られた液体を80℃、0.02 Torrで24時間乾燥した。(1.06 g, 99.5 %)

¹H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 3.19 (s, 12H); ¹⁹F NMR (CD₃OD, CFCl₃, 470.6 MHz) δ 56.6 (s, F), -78.2 (s, 3F); MS m/z (%) 74 (100) [N1111]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₅H₁₂N₂F₄O₄S₂: C, 19.7; H, 4.0; N, 9.2; F, 25.0; Found : C, 19.9; H, 3.9; N, 9.3; F, 24.8.

10

N2221[FTA]

MS m/z (%) 116 (100) [N2221]⁺, 230 (100) [FTA]⁻ Anal Calcd. for C₈H₁₈N₂F₄O₄S₂: C, 27.7; H, 5.2; N, 8.1; F, 21.9; Found : C, 27.8; H, 5.2; N, 8.2; F, 21.9.

N1112[FTA] (0.51 g, 22.3 %)

¹H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.39 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 3.10 (s, 9H), 3.41 (q, J = 7.2 Hz, 2H); ¹⁹F NMR (CD₃OD, CFCl₃, 470.6 MHz) δ 56.6 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (%) 88 (100) [N1112]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₆H₁₄N₂F₄O₄S₂: C, 22.6; H, 4.4; N, 8.8; F, 23.9; Found : C, 22.4; H, 4.4; N, 8.9; F, 24.0

20

N1113[FTA] (1.46 g, 62.9 %)

¹H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.78-1.86 (m, 2H), 3.12 (s, 9H), 3.26-3.32 (m, 2H); ¹⁹F NMR (CD₃OD, CFCl₃, 470.6 MHz) δ 56.8 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (%) 102 (100) [N1113]⁺, 230 (100) [CF₃SO₂NSO₂F]⁻; Anal Calcd. for C₇H₁₆N₂F₄O₄S₂: C, 25.3; H, 4.9; N, 8.4; F, 22.9; Found : C, 25.5; H, 4.8; N, 8.5; F, 22.7.

30

N2222[FTA] (2.13 g, 84.4 %)

¹H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.29 (t, J = 7.5 Hz, 12H), 3.29 (q, J = 7.2 Hz, 8H); ¹⁹F NMR (CD₃OD, CFCl₃, 470.6 MHz) δ 56.7 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (%) 130 (100) [N2222]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₂₀N₂F₄O₄S₂: C, 30.0; H, 5.6; N, 7.8; F, 21.1; Found : C, 29.8; H, 5.5; N, 7.8; F, 21.1.

P2222[FTA] (2.38 g, 90.1 %)

¹H NMR (CD₃OD, TMS, 500.2 MHz) δ 1.22-1.28 (m, 12H), 2.21-2.28 (m, 8H); ¹⁹F NMR (CD₃OD, CFCl₃, 470.6 MHz) δ 56.6 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (%) 147 (100) [P2222]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₂₀NPF₄O₄S₂: C, 28.7; H, 5.3; N, 3.7; F, 20.1; Found : C, 28.7; H, 5.2; N, 3.7; F, 19.7.

40

【比較例 1】

【0026】

FTAに代えてTFSAまたはFSAを用いた他は上記と同様にして、対応する化合物を合成した。

【比較例 2】

【0027】

FTAとEMI (1-エチル-3-メチルイミダゾリウム) の塩からなるイオン液体を上記と同様にして作製した。

【実施例 2】

50

【 0 0 2 8 】

以下のイオン液体を製造した。使用した全ての原材料は市販されており、さらに精製することなく用いた。化合物の合成は、参考文献1-7に記載の方法に準じて行った。

Py13[FTA] (2.17 g, 86.5 %)

^1H NMR (CD_3OD , TMS, 500.2 MHz) δ 1.02 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.80-1.87 (m 2H), 2.22 (s 4H), 3.05 (s, 3H), 3.28-3.32 (m, 2H), 3.47-3.56 (m, 4H); ^{19}F NMR (CD_3OD , CFCl_3 , 470.6 MHz) δ 56.8 (s, F), -78.1 (s, 3F); MS m/z (%) 128 (100) $[\text{Py13}]^+$, 230 (100) $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{S}_2$: C, 30.2; H, 5.1; N, 7.8; F, 21.2; Found : C, 30.1; H, 4.9; N, 7.7; F, 21.2

10

DEME[FSA]

MS m/z (%) 146 (100) $[\text{DEME}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_5\text{S}_2$: C, 29.4; H, 6.2; N, 8.6; F, 11.6; Found : C, 29.4; H, 6.2; N, 8.5; F, 11.6.

N2221[FSA]

MS m/z (%) 116 (100) $[\text{N2221}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 28.4; H, 6.1; N, 9.5; F, 12.8; Found : C, 28.2; H, 6.0; N, 9.4; F, 12.7.

N1113[FSA]

MS m/z (%) 102 (100) $[\text{N1113}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 25.5; H, 5.7; N, 9.9; F, 13.5; Found : C, 25.5; H, 5.6; N, 10.0; F, 13.5.

20

N1112[FSA]

MS m/z (%) 88 (100) $[\text{N1112}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 22.4; H, 5.3; N, 10.4; F, 14.2; Found : C, 22.3; H, 5.2; N, 10.4; F, 14.0.

N2222[FSA]

MS m/z (%) 130 (100) $[\text{N2222}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 31.0; H, 6.5; N, 9.0; F, 12.2; Found : C, 30.8; H, 6.4; N, 9.0; F, 12.2.

30

N1111[FSA]

MS m/z (%) 74 (100) $[\text{N1111}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 18.9; H, 4.8; N, 11.0; F, 14.9; Found : C, 18.8; H, 4.7; N, 11.0; F, 14.9.

P2222[TFSA]

MS m/z (%) 147 (100) $[\text{P2222}]^+$, 280 (100) $[\text{TFSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NPF}_6\text{O}_4\text{S}_2$: C, 28.1; H, 4.7; N, 3.3; F, 26.7; Found : C, 28.0; H, 4.6; N, 3.2; F, 25.6

P2222[FSA]

MS m/z (%) 147 (100) $[\text{P2222}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NPF}_6\text{O}_4\text{S}_2$: C, 29.4; H, 6.2; N, 4.3; F, 11.6; Found : C, 29.2; H, 6.1; N, 4.1; F, 11.4.

40

PP14[FTA]

MS m/z (%) 156 (100) $[\text{PP14}]^+$, 230 (100) $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{S}_2$: C, 34.2; H, 5.7; N, 7.3; F, 19.7; Found : C, 33.9; H, 5.7; N, 7.1; F, 19.7.

PP14[FSA]

MS m/z (%) 156 (100) $[\text{PP14}]^+$, 180 (100) $[\text{FSA}]^-$; Anal Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C, 35.7; H, 6.6; N, 8.3; F, 11.3; Found : C, 35.6; H, 6.6; N, 8.3; F, 11.4.

50

PP14[TFSA]

MS m/z (%) 156 (100) [PP14]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₂H₂₂N₂F₆O₄S₂: C, 33.02; H, 5.08; N, 6.42; F, 26.12; Found : C, 32.7; H, 5.0; N, 6.2; F, 26.3.

PP11[FTA]

MS m/z (%) 114 (100) [PP11]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₆N₂F₄O₄S₂: C, 27.9; H, 4.7; N, 8.1; F, 22.1; Found : C, 27.7; H, 4.5; N, 8.2; F, 22.1.

PP11[FSA]

MS m/z (%) 114 (100) [PP11]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₇H₁₆N₂F₂O₄S₂: C, 28.6; H, 5.5; N, 9.5; F, 12.9; Found : C, 28.4; H, 5.3; N, 9.6; F, 12.9.

10

N5555[FSA]

MS m/z (%) 298 (100) [N5555]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₂₀H₄₄N₂F₂O₄S₂: C, 50.2; H, 9.3; N, 5.9; F, 7.9; Found : C, 50.0; H, 9.3; N, 5.8; F, 7.9.

N4444[FSA]

MS m/z (%) 242 (100) [N4444]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₆H₃₆N₂F₂O₄S₂: C, 45.5; H, 8.6; N, 6.6; F, 9.0; Found : C, 45.2; H, 8.7; N, 6.6; F, 9.1.

N3333[FSA]

MS m/z (%) 186 (100) [N3333]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₂H₂₈N₂F₂O₄S₂: C, 39.3; H, 7.7; N, 7.6; F, 10.4; Found : C, 39.2; H, 7.5; N, 7.8; F, 10.4.

20

PMI[FSA]

MS m/z (%) 125 (100) [PMI]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₇H₁₃N₃F₂O₄S₂: C, 27.5; H, 4.3; N, 13.8; F, 12.4; Found : C, 27.7; H, 4.2; N, 13.7; F, 12.5.

PMI[TFSA]

MS m/z (%) 125 (100) [PMI]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₁₃N₃F₆O₄S₂: C, 26.7; H, 3.3; N, 10.4; F, 28.1; Found : C, 26.7; H, 3.2; N, 10.5; F, 27.9.

30

N1224[TFSA]

MS m/z (%) 144 (100) [N1224]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₁H₂₂N₂F₆O₄S₂: C, 31.1; H, 5.2; N, 6.6; F, 26.9; Found : C, 31.0; H, 5.0; N, 6.6; F, 26.9.

DMI[TFSA]

MS m/z (%) 97 (100) [DMI]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₇H₉N₃F₆O₄S₂: C, 22.3; H, 2.4; N, 11.1; F, 30.2; Found : C, 22.1; H, 2.5; N, 11.4; F, 30.0.

DMI[FSA]

MS m/z (%) 97 (100) [DMI]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₅H₉N₃F₂O₄S₂: C, 21.7; H, 3.3; N, 15.2; F, 13.7; Found : C, 21.7; H, 3.3; N, 15.2; F, 13.7.

40

N1224[FSA]

MS m/z (%) 144 (100) [N1224]⁺, 280 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₂₂N₂F₂O₄S₂: C, 33.3; H, 6.8; N, 8.6; F, 11.7; Found : C, 33.3; H, 6.6; N, 8.8; F, 11.9.

N1133[FSA]

MS m/z (%) 130 (100) [N1133]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₂₀N₂F₂O₄S₂: C, 31.0; H, 6.5; N, 9.0; F, 12.2; Found : C, 30.7; H, 6.2; N, 9.0; F, 12.2.

50

N1133[TFSA]

MS m/z (%) 130 (100) [N1133]⁺, 280 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₂₀N₂F₆O₄S₂: C, 29.3; H, 4.9; N, 6.8; F, 27.8; Found : C, 29.1; H, 4.6; N, 6.8; F, 27.6.

N1224[FTA]

MS m/z (%) 144 (100) [N1224]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₂₂N₂F₄O₄S₂: C, 32.1; H, 5.9; N, 7.5; F, 20.3; Found : C, 32.2; H, 5.7; N, 7.6; F, 20.3.

N3333[FTA]

10

MS m/z (%) 186 (100) [N3333]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₁₃H₂₈N₂F₄O₄S₂: C, 37.5; H, 6.8; N, 6.7; F, 18.3; Found : C, 37.4; H, 6.5; N, 6.8; F, 18.3.

N4444[FTA]

MS m/z (%) 242 (100) [N4444]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₁₇H₃₆N₂F₄O₄S₂: C, 43.2; H, 7.7; N, 5.9; F, 16.1; Found : C, 43.3; H, 7.5; N, 6.0; F, 15.9.

N5555[FTA]

MS m/z (%) 296 (100) [N5555]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₂₁H₄₄N₂F₄O₄S₂: C, 47.7; H, 8.4; N, 5.3; F, 14.4; Found : C, 47.3; H, 8.5; N, 5.3; F, 14.2.

20

PP12[FSA]

MS m/z (%) 128 (100) [PP12]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₈N₂F₂O₄S₂: C, 31.2; H, 5.9; N, 9.1; F, 12.3; Found : C, 30.9; H, 5.6; N, 9.1; F, 12.3.

Py12[FTA]

MS m/z (%) 114 (100) [Py12]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₆N₂F₄O₄S₂: C, 27.9; H, 4.7; N, 8.1; F, 22.1; Found : C, 27.9; H, 4.7; N, 8.3; F, 21.9.

Py14[FTA]

30

MS m/z (%) 142 (100) [Py14]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₂₀N₂F₄O₄S₂: C, 32.25; H, 5.41; N, 7.52; F, 20.41; Found : C, 32.11; H, 5.16; N, 7.61; F, 20.43.

Py14[FSA]

MS m/z (%) 142 (100) [Py14]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₂₀N₂F₂O₄S₂: C, 33.53; H, 6.25; N, 8.69; F, 11.79; Found : C, 33.29; H, 6.00; N, 8.80; F, 11.78.

BMI[FTA]

40

MS m/z (%) 139 (100) [BMI]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₁₅N₃F₄O₄S₂: C, 29.3; H, 4.1; N, 11.4; F, 20.6; Found : C, 29.1; H, 4.1; N, 11.4; F, 20.4.

PMI[FTA]

MS m/z (%) 125 (100) [PMI]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₃N₃F₄O₄S₂: C, 27.0; H, 3.7; N, 11.8; F, 21.4; Found : C, 27.1; H, 3.6; N, 11.9; F, 21.3.

DMI[FTA]

MS m/z (%) 97 (100) [DMI]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₆H₉N₃F₄O₄S₂: C, 22.0; H, 2.8; N, 12.8; F, 22.3; Found : C, 22.1; H, 2.8; N, 13.1; F, 23.3.

50

BMI[FTA]

MS m/z (%) 139 (100) [BMI]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₁₅N₃F₄O₄S₂: C, 29.3; H, 4.1; N, 11.4; F, 20.6; Found : C, 29.1; H, 4.1; N, 11.4; F, 20.4.

Py12[FSA] MS m/z (%) 114 (100) [Py12]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₇H₁₆N₂F₂O₄S₂: C, 28.6; H, 5.5; N, 9.5; F, 12.9; Found : C, 28.4; H, 5.3; N, 9.6; F, 12.9.

AS44[FTA]

10

MS m/z (%) 126 (100) [AS44]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₁₆N₂F₄O₄S₂: C, 30.3; H, 4.5; N, 7.9; F, 21.3; Found : C, 30.1; H, 4.5; N, 7.7; F, 21.2.

AS44[TFSA]

MS m/z (%) 126 (100) [AS44]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₁₆N₂F₆O₄S₂: C, 29.6; H, 4.0; N, 6.9; F, 28.1; Found : C, 29.1; H, 3.9; N, 6.8; F, 28.1.

AS44[FSA]

MS m/z (%) 126 (100) [AS44]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₆N₂F₂O₄S₂: C, 31.4; H, 5.3; N, 9.1; F, 12.4; Found : C, 31.0; H, 9.2; N, 12.4; F, 31.1.

20

PS44[FTA]

MS m/z (%) 143 (100) [PS44]⁺, 230 (100) [FTA]⁻; Anal Calcd. for C₉H₁₆NPF₄O₄S₂: C, 29.0; H, 4.3; N, 3.8; F, 20.0; Found : C, 39.2; H, 4.1; N, 3.9; F, 19.6.

PS44[FSA]

MS m/z (%) 143 (100) [PS44]⁺, 180 (100) [FSA]⁻; Anal Calcd. for C₈H₁₆NPF₂O₄S₂: C, 29.7; H, 5.0; N, 4.4; F, 11.8; Found : C, 29.7; H, 4.8; N, 4.3; F, 11.5.

PS44[TFSA]

MS m/z (%) 143 (100) [PS44]⁺, 280 (100) [TFSA]⁻; Anal Calcd. for C₁₀H₁₆NPF₆O₄S₂: C, 28.4; H, 3.8; N, 3.3; F, 26.5; Found : C, 28.5; H, 3.7; N, 3.4; F, 26.9.

30

【試験例 1】

【0029】

上記実施例、比較例で得られた化合物の融点、導電率、ガラス転移点、熱分解温度、粘度、密度を表 1～表 6 に示す。

【0030】

【表 1】

融点 / °C	FTA	FSA	TFSA
N1111	117	>300	133
N1112	63	263	110
N1113	-28	42	19
N1122	-13	200	98
N1133	Tg のみ	6	39
N2221	3.6	130	97
N1224	Tg のみ	-16	9.4
DEME	Tg のみ	-22	Tg のみ
N2222	8.5	40	96
N3333	105	142	106
N4444	60	99	89
N5555	18	96	28
AS44	21	195	114
PS44	-18.5	67.2	95.9
DMI	9.9	57	23
PMI	Tg のみ	Tg のみ	Tg のみ
BMI	-16.5	Tg のみ	-2
P2222	44	73	115
Py11	118	230	134
Py12	-12	203	88
Py14	Tg のみ	-16	-18
PP11	95	277	124
PP12	-8.1	152	86
PP13	Tg のみ	3	12
PP14	Tg のみ	Tg のみ	Tg のみ

10

20

【 0 0 3 1 】

30

【表 2】

導電率(25℃) mS/cm			
	FTA	FSA	TFSA
N1111	固体	固体	固体
N1112	固体	固体	固体
N1113	5.4	固体	2.9
N1122	固体	固体	固体
N1133	3.7	5.6	固体
N2221	4.3	固体	固体
N1224	2.8	4.5	1.6
DEME	4.1	5.6	2.6
N2222	3.3	固体	固体
N3333	固体	固体	固体
N4444	固体	固体	固体
N5555	0.16	固体	0.15
AS44	7.0	固体	固体
PS44	5.0	固体	固体
DMI	12.1	固体	9.0
PMI	8.0	10.6	5.5
BMI	6.0	7.8	4.2
P2222	固体	固体	固体
Py11	固体	固体	固体
Py12	3.4	固体	固体
Py14	4.6	6.2	2.6
PP11	固体	固体	固体
PP12	3.4	固体	固体
PP13	2.6	3.7	1.5
PP14	2.1	2.7	1.1

10

20

【0 0 3 2】

30

【表 3】

ガラス転移点 / °C

	FTA	FSA	TFSA
N1111	-	-	-
N1112	-	-	-
N1113	-103	-	-
N1122	-	-	-
N1133	-101	-	-
N2221	-	-	-
N1224	-110	-113	-92
DEME	-107	-112	-94.6
N2222	-	-	-
N3333	-	-	-
N4444	-	-	-
N5555	-	-	-69
AS44	-	-	-
PS44	-93	-	-
DMI	-	-	-
PMI	-104	-103	-90
BMI	-101	-100	-89
P2222	-	-	-
Py11	-	-	-
Py12	-	-	-
Py14	-106	-	-88
PP11	-	-	-
PP12	-	-	-
PP13	-94	-	-
PP14	-92	-94	-78

10

20

【 0 0 3 3 】

30

【表 4】

粘度(25°C) cP	FTA	FSA	TFSA
N1111	固体	固体	固体
N1112	固体	固体	固体
N1113	47	固体	82
N1122	固体	固体	固体
N1133	64	58	固体
N2221	57	固体	固体
N1224	81	80	129
DEME	53	46	70
N2222	80	固体	固体
N3333	固体	固体	固体
N4444	固体	固体	固体
N5555	632	固体	554
AS44	44.0	固体	固体
PS44	57.1	固体	固体
DMI	26	固体	39
PMI	34	30	46
BMI	38	34	52
P2222	固体	固体	固体
Py11	固体	固体	固体
Py12	77	固体	固体
Py14	55	56	76
PP11	固体	固体	固体
PP12	77	固体	固体
PP13	96	95	150
PP14	117	123	182

10

20

【 0 0 3 4 】

30

【表 5】

熱分解温度 / °C	FTA	FSA	TFSA
N1111	291	289	420
N1112	317	331	410
N1113	326	310	405
N1122	297	323	407
N1133	259	292	403
N2221	314	297	394
N1224	274	298	398
DEME	299	293	380
N2222	305	312	400
N3333	252	289	376
N4444	350	292	375
N5555	354	297	371
AS44	304	308	437
PS44	306	333	423
DMI	306	308	428
PMI	329	323	416
BMI	311	272	424
P2222	350	316	415
Py11	291	293	414
Py12	361	294	417
Py14	370	299	423
PP11	275	294	421
PP12	321	313	418
PP13	366	291	424
PP14	365	291	420

10

20

【 0 0 3 5 】

30

【表 6】

密度 (25°C)/ g/mL			
	FTA	FSA	TFSA
N1111	固体	固体	固体
N1112	固体	固体	固体
N1113	1.41	固体	1.43
N1122	固体	固体	固体
N1133	1.34	1.28	固体
N2221	1.37	固体	固体
N1224	1.31	1.24	1.36
DEME	1.37	1.27	1.42
N2222	1.38	固体	固体
N3333	固体	固体	固体
N4444	固体	固体	固体
N5555	1.14	固体	1.16
AS44	1.46	固体	固体
PS44	1.48	固体	固体
DMI	1.51	固体	1.56
PMI	1.38	1.40	1.49
BMI	1.43	1.33	1.46
P2222	固体	固体	固体
Py11	固体	固体	固体
Py12	1.42	固体	固体
Py14	1.38	1.32	1.41
PP11	固体	固体	固体
PP12	1.42	固体	固体
PP13	1.39	1.34	1.41
PP14	1.39	1.30	1.39

10

20

【試験例 2】

30

【0036】

実施例及び比較例の各種イオン液体について、還元リミット電位、酸化リミット電位、電位窓を測定し、表 7 及び図 1 に示した。なお、表 7 の「*」で示されている値は、引用文献*に記載された値をそのまま記載した。

引用文献 * 松本一ら、Journal of Power Sources, 160巻,2号,2006年, 1308-1313頁、電位窓測定結果

25 °C

走査速度：50mV/s

作用電極：グラッシーカーボン電極

対極：白金

40

参照電極：EMI[TFSA]に60mMテトラプロピルアンモニウムヨウ化物と15mMのヨウ素を含有させたヨウ素レドックスを先端をポーラスバイコールガラスで閉じたガラス管に入れ、白金線を含浸させたもの。

(各イオン液体中でのフェロセンの酸化還元電位を測定し内部標準とした)

N2222[FTA]、N122.102 [FTA]、EMI[FTA]、AS44[FTA]の電位窓の測定結果を図 1 に示す。

【0037】

なお、N122.102[FTA]は、DEME[FTA]のことである。

【0038】

また、表 7 の還元リミット電位、酸化リミット電位は、1mA/cm²における電位とした。

50

【0039】

【表7】

	還元リミット電位 /V vs Fc/Fc+	酸化リミット電位 /V vs Fc/Fc+	電位窓 /V	
PP13[TFSA]	-3.4	2.5	5.9	*
PP13[FSA]	-3.2	2.4	5.6	*
N2222[FTA]	-3.2	2.6	5.8	
N122.102[TFSA]	-3.3	2.3	5.6	
N122.102[FTA]	-3.2	2.3	5.5	
EMI[TFSA]	-2.5	2.1	4.6	*
EMI[FSA]	-2.5	2.0	4.5	*
EMI[FTA]	-2.5	2.0	4.5	

【0040】

これらの結果から、FTAアニオンは、従来のTFSAやFSAに匹敵する高い電気化学安定性を有する事が明らかである。

【0041】

特に、カチオン種にN2222を用いる事が可能であり、酸化リミット電位は、従来のアミドアニオン系ではもっとも正電位である。

【試験例3】

【0042】

EMI[FTA]、AS44[FTA]及び濃度1MのLi-PF₆を含むエチレンカーボネート+ジメチルカーボネート(EC+DMC)溶液それぞれを用いて、Li/LiCoO₂セルを参考文献8と同じ方法にて作製し、レート試験後に4.2Vで充電したときの交流インピーダンスを測定した。

【0043】

また、AS44[FTA]、EMI[FTA]、EMI[FSA]、EMI[TFSA]、Py13[TFSA]及びPy13 [FSA]それぞれのLi/LiCoO₂セルの放電容量とCレートとの関係を測定した。各測定結果を図2及び図3に示す。なお、リチウム電解液は、各イオン液体にリチウム塩Li-TFSA (0.5M)を溶解させて調製した。セル構成は、参考文献9を参照して作成した。

【0044】

図2の測定結果より、EMI-FTAの界面抵抗はEC+DMCと比べてもそれほど小さくなく、界面抵抗は比較的小さいことがわかった。また、図3の測定結果より、EMI[FTA]を用いたセルではEMI[FSA]とほぼ同等、AS44[FTA]を用いたセルでは、より粘性が低いPy13[FSA]と同等の性能を示し、TFSAでは如何に粘性の低い系を用いても不可能であった1C(0.2mA/cm²)以上での充放電が可能になることが分かった。交流インピーダンス測定による見かけの界面電荷移動抵抗は、FTA系はFSA系に近い低い値を示すことからアニオン中での-FSO₂基の存在が界面抵抗の低下の原因であることが示唆され、これが高いレート特性を示す原因と考えられる。

【0045】

AS₄₄[FTA]を用いたLi/LiCoO₂セルの充放電レート特性(25℃)に及ぼすセパレータ厚みおよびLi塩濃度による影響を検討し、最適化を行った結果図4に示すように、従来の有機溶媒電解液並みの高い充放電レート特性を発揮することが分かった。リチウム塩濃度を高くすることで、正負電極界面電荷移動抵抗がより小さくなる一方、従来のTFSAイオン液体では1M程度のリチウム塩添加によって粘度が七倍以上と著しく高くなるのにたいし、図5に示すようにFTAでは、FSAと同様に粘度があまり変化しないことも相まってこのような高い性能が発揮されたものと考えられる。

参考文献1) S. Kongpricha, W. C. Preusse, R. Schwarer, J. K. Ruff, Inorganic Syntheses 8, 151-155.

参考文献2) Z. B. Zhou, M. Takeda, M. Ue, J Fluorine Chem. 2003, 123, 127-131.

参考文献3) Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Chem.Eur. J.2004, 10, 6581-6591.

参考文献4) Zhi-bin Zhou, Hajime Matsumoto, Kuniaki Tatsumi, Chem. Eur. J., 2005, 11, 752-766.

参考文献5) Zhi-bin Zhou, Hajime Matsumoto, Kuniaki Tatsumi, Chem. Eur. J., 2006, 12, 2196-2212.

参考文献6) V. Braun, Chemische Berichte, 1916, 49, 970.

10

参考文献7) N. Ya Derkach, A. V. Kirsanov, Zhurnal Obshchei Khimii 1968, 38(2), 331-7.

参考文献8) H. Sakaebe et al., Electrochim. Acta 53 (2007) 1048.

参考文献9) H. Sakaebe, H. Matsumoto, Electrochem. Commun., 5(7),594 (2003).

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】 N2222[FTA]、DEME[FTA]、EMI[FTA]およびAS44[FTA]の25℃でのリニアスイープボルタモグラムの測定結果を示す。

【図2】 電解液として、EMI[FTA]、AS44[FTA]におよそ0.5MのLi[TFSA]を添加したもの、1 M Li-PF₆を含むEC+DMC(1:1)溶液を用いた場合のLi/LiCoO₂セルのレート試験後、4.2Vで充電後のセルの交流インピーダンス測定結果 (Cole-Cole plot) を示す。

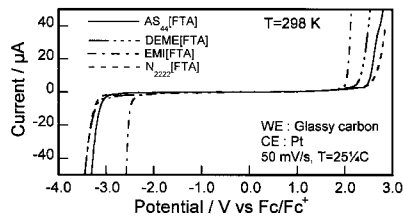
20

【図3】 EMI[FTA]、AS44[FTA]、EMI[FSA]及びEMI[TFSA]のLi/LiCoO₂セルの放電容量とCレートとの関係を示す。

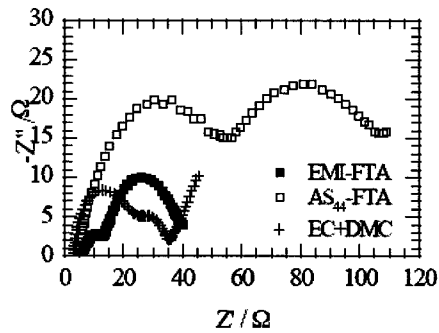
【図4】 AS44[FTA]を電解質に用いたLi/LiCoO₂セルのレート特性に及ぼすLi塩濃度とセパレータ厚みの効果。

【図5】 イオン液体の粘度に及ぼす共存Li塩濃度依存性。

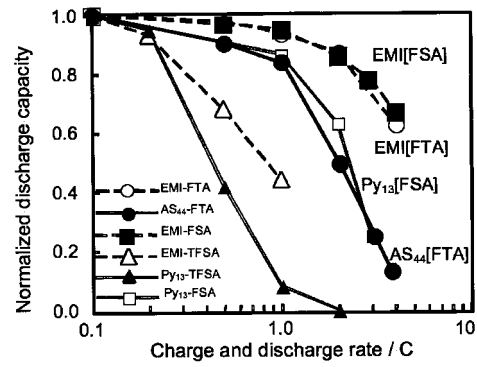
【図 1】



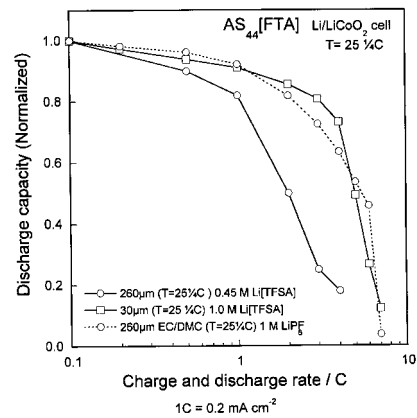
【図 2】



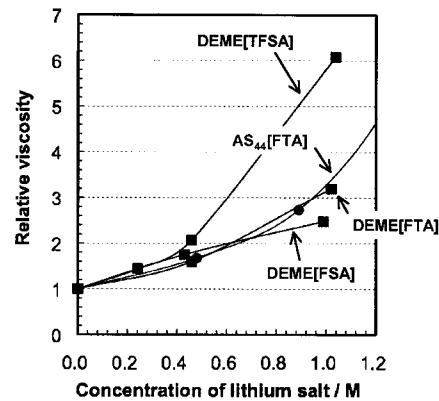
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 14/00	(2006.01)	H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 M 8/02	(2006.01)	H 0 1 M 8/02	M

前置審査

(72)発明者 栄部 比夏里
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 都築 誠二
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開2005-200359 (JP, A)
Chemistry Letters, 2008年, Vol.37, No.10, p.1020-1, Published on the web:2008.08.30

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 1 1 / 6 3
C 0 7 C 2 1 7 / 0 6
C 0 7 C 3 1 1 / 4 8
C 0 7 F 9 / 5 4
C 0 7 F 9 / 6 5 6 8
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)
JSTPlus (JDreamIII)
JST7580 (JDreamIII)