

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5134783号
(P5134783)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 A

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-138044 (P2006-138044)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成18年5月17日(2006.5.17)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2007-200832 (P2007-200832A)		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(43) 公開日	平成19年8月9日(2007.8.9)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成21年5月1日(2009.5.1)		弁理士 杉村 憲司
(31) 優先権主張番号	特願2005-372178 (P2005-372178)	(74) 代理人	100072051
(32) 優先日	平成17年12月26日(2005.12.26)		弁理士 杉村 興作
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100119530
			弁理士 富田 和幸
		(72) 発明者	大月 正珠
			東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社 ブリヂストン 技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用非水電解液及びそれを備えた非水電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン部及びアニオン部からなるイオン液体と、支持塩とを含有する電池用非水電解液において、

前記イオン液体のカチオン部がリンと窒素を含有し、

前記イオン液体が、下記一般式(I)：



[式中、R¹は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つのR¹は、下記一般式(II)：



(式中、R²は、それぞれ独立して一価の置換基又は水素で、但し、少なくとも一つのR²は水素ではなく、また、R²は互いに結合して環を形成してもよく；X⁻は一価のアニオンを表す) で表されるイオン性置換基であり；nは3である] で表される

ことを特徴とする電池用非水電解液。

【請求項2】

前記イオン液体及び支持塩のみからなることを特徴とする請求項1に記載の電池用非水電解液。

【請求項3】

更に、非プロトン性有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1に記載の電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記イオン液体を5体積%以上含有することを特徴とする請求項 3 に記載の電池用非水電解液。

【請求項 5】

前記一般式(I)中のR¹は、少なくとも一つが前記一般式(II)で表されるイオン性置換基で、その他がフッ素であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用非水電解液。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用非水電解液及びそれを備えた非水電解液電池に関し、特にカチオン部にリン及び窒素を含むイオン液体を含有し、発火・引火の危険性がなく安全な電池用非水電解液に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として、又は小型電子機器の電源として、軽量且つ長寿命で、高エネルギー密度の電池が求められている。これに対し、リチウムを負極活物質とする非水電解液電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、エネルギー密度の高い電池の一つとして知られており、1次電池・2次電池を問わず多くの種類のものが活発に研究され、一部が実用化し市場に供給されている。例えば、非水電解液1次電池は、カメラ、電子ウォッチ及び各種メモリーバックアップ用電源として用いられている。また、非水電解液2次電池は、ノート型パソコン及び携帯電話等の駆動電源として用いられており、更には、電気自動車や燃料電池自動車の主電源若しくは補助電源として用いることが検討されている。

20

【0003】

これらの非水電解液電池においては、負極活物質のリチウムが水及びアルコール等の活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、該電池に使用される電解液は、エステル化合物及びエーテル化合物等の非プロトン性有機溶媒に限られている。しかしながら、上記非プロトン性有機溶媒は、負極活物質のリチウムとの反応性が低いものの、例えば、電池の短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火を引き起こしたり、短絡時に生じる火花が引火する等の危険性が高い。

30

【0004】

一方、1992年のWilkesらの報告以来、常温で液体であり、イオン伝導性に優れた物質として、イオン液体が注目を集めている。該イオン液体は、陽イオンと陰イオンが静電的引力で結合しており、イオンキャリア数が非常に多く、更には粘度も比較的低いため、イオンの移動度が常温でも高く、従って、イオン伝導性が非常に高いという特性を有する。また、イオン液体は、陽イオンと陰イオンのみで構成されているため、沸点が高く、液体状態を保持できる温度範囲が非常に広い。更に、該イオン液体は、蒸気圧が殆どないため、引火性が低く、熱的安定性も非常に優れている(非特許文献1及び2参照)。これら様々な利点を有するため、イオン液体は、昨今、非水電解液2次電池の電解液への適用が検討されている(特許文献1及び2参照)。

40

【0005】

【特許文献1】特開2004-111294号公報

【特許文献2】特開2004-146346号公報

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3881

【非特許文献2】「イオン性液体の機能創成と応用」, エヌ・ティー・エス, (2004)

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、従来のイオン液体は、引火性が低いものの、常温で液体であるために通常有機基を含むため、燃焼の危険性があり、従来のイオン液体を添加しても、非水電解液の発火・引火の危険性を十分に低減できないことが分った。

【0007】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、発火・引火の危険性がなく安全な電池用非水電解液を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる電解液を備え、安全性が高い、非水電解液電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、カチオン部にリン及び窒素を含むイオン液体を電解液に添加したり或いは該イオン液体と支持塩のみから電解液を構成することで、非水電解液の燃焼の危険性を大幅に低減でき、更に、該電解液を非水電解液電池に適用することで、非水電解液電池の安全性が大幅に改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

即ち、本発明の電池用非水電解液は、カチオン部及びアニオン部からなるイオン液体と、支持塩とを含有し、前記イオン液体のカチオン部がリンと窒素を含有し、前記イオン液体が、下記一般式(I)：

20



[式中、 R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つの R^1 は、下記一般式(II)：



(式中、 R^2 は、それぞれ独立して一価の置換基又は水素で、但し、少なくとも一つの R^2 は水素ではなく、また、 R^2 は互いに結合して環を形成してもよく； X^- は一価のアニオンを表す)で表されるイオン性置換基であり； n は3である]で表されることを特徴とする。

【0010】

本発明の電池用非水電解液の好適例は、前記イオン液体及び支持塩のみからなることが好ましい。

30

【0011】

本発明の電池用非水電解液は、更に、非プロトン性有機溶媒を含有してもよい。ここで、本発明の電池用非水電解液が非プロトン性有機溶媒を含む場合、該電池用非水電解液は、前記イオン液体を5体積%以上含有することが好ましい。

【0012】

また、前記一般式(I)中の R^1 は、少なくとも一つが前記一般式(II)で表されるイオン性置換基で、その他がフッ素であることが好ましい。

【0013】

また、本発明の非水電解液電池は、上記電池用非水電解液と、正極と、負極とを備えることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、カチオン部にリン及び窒素を含み且つ前記一般式(I)で表されるイオン液体を含有し、燃焼の危険性が低い電池用非水電解液を提供することができる。また、かかる電解液を備え、安全性が高い、非水電解液電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

<電池用非水電解液>

50

以下に、本発明の電池用非水電解液を詳細に説明する。本発明の電池用非水電解液は、カチオン部及びアニオン部からなるイオン液体と、支持塩とを含有し、前記イオン液体のカチオン部がリンと窒素を含有し、前記イオン液体が前記一般式(1)で表されることを特徴とする。本発明の電池用非水電解液に含まれるイオン液体のカチオン部は、分解して、窒素ガスやリン酸エステル等を発生するため、発生した窒素ガスの作用によって、電解液が燃焼する危険性が低減されると共に、発生したリン酸エステル等の作用によって、電池を構成する高分子材料の連鎖分解が抑制されるため、電池の発火・引火の危険性を効果的に低減することができる。また、上記イオン液体のカチオン部がハロゲンを含む場合、万が一の燃焼時にはハロゲンが活性ラジカルの捕捉剤として機能し、電解液の燃焼の危険性を低減する。更に、上記イオン液体のカチオン部が有機置換基を含む場合、燃焼時にセパレーター上に炭化物(チャー)を生成するため酸素の遮断効果もある。

10

【0016】

本発明の電池用非水電解液を構成するイオン液体は、少なくとも融点が50 以下であり、融点が20 以下であることが好ましい。また、該イオン液体は、カチオン部及びアニオン部からなり、該カチオン部及びアニオン部が静電的引力で結合している。ここで、該イオン液体は、カチオン部にリン - 窒素間二重結合を有し、上記一般式(1)で表されるイオン性化合物である。

【0017】

上記一般式(1)の化合物は、リン - 窒素間二重結合を複数有する環状ホスファゼン化合物の一種であるため、高い燃焼抑制効果を有すると共に、 R^1 の少なくとも一つが上記式(11)のイオン性置換基であるため、イオン性を有する。

20

【0018】

上記一般式(1)中の R^1 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基であり、但し、少なくとも一つの R^1 は、上記一般式(11)で表されるイオン性置換基である。ここで、 R^1 におけるハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられ、これらの中でも、フッ素が特に好ましい。また、 R^1 における一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、アリーロキシ基、アリール基、カルボキシ基、アシル基等が挙げられる。上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基等や、二重結合を含むアリロキシ基やビニロキシ基等、更にはメトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられ、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、上記アリーロキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基等が挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、上記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。なお、上記一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されていることが好ましく、該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

30

【0019】

上記一般式(1)のnは、原料物質の入手容易性の観点から、3である。

【0020】

上記一般式(11)で表される置換基は、 $-NR^2_3$ とXとが主として静電的引力によって結合してなる。そのため、式(11)のイオン性置換基を有する式(1)の化合物は、イオン性を有する。

40

【0021】

上記一般式(11)中の R^2 は、それぞれ独立して一価の置換基又は水素であり、但し、少なくとも一つの R^2 は水素ではなく、また、 R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。ここで、 R^2 における一価の置換基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、複数の R^2 が互いに結合して環を形成する場合において、3つの R^2 のいずれか2つ

50

が結合して形成する環としては、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等のアザシクロアルカン環や、該アザシクロアルカン環のメチレン基がカルボニル基に置き換わった構造のアザシクロアルカノン環等が挙げられ、3つのR²が結合して形成する環としては、ピリジン環等が挙げられる。なお、上記一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素等で置換されていてもよい。

【0022】

上記一般式(II)中のX⁻は一価のアニオンを表す。式(II)のX⁻における一価のアニオンとしては、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、(C₃F₇SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)N⁻、(CF₃SO₂)(C₃F₇SO₂)N⁻、(C₂F₅SO₂)(C₃F₇SO₂)N⁻等が挙げられる。

10

【0023】

上記式(I)のイオン性化合物において、R¹は、少なくとも一つが上記式(II)のイオン性置換基であるが、イオン性化合物の不燃性の観点から、その他がフッ素であることが好ましい。

【0024】

上記イオン性化合物の製造方法は、特に限定されない。例えば、下記一般式(III)：



[式中、R³は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つのR³は塩素であり；nは3である]で表される環状ホスファゼン化合物と、下記一般式(IV)：

20



[式中、R²は、上記と同義である]で表される1級、2級又は3級のアミンとを反応させることで、下記一般式(V)：



[式中、R⁴は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つのR⁴は、下記一般式(VI)：



(式中、R²は上記と同義である)で表されるイオン性置換基であり；nは上記と同義である]で表されるイオン性化合物(即ち、上記一般式(I)で表され、上記一般式(II)中のX⁻がCl⁻であるイオン性化合物)を生成させることができる。

30

【0025】

更に、上記一般式(V)で表されるイオン性化合物の塩素イオンは、適宜他の一価のアニオンと置換することができ、例えば、上記一般式(V)で表されるイオン性化合物と下記一般式(VII)：



[式中、A⁺は一価の陽イオンを表し、X⁻は一価のアニオンを表す]で表される塩(イオン交換剤)とを反応(イオン交換反応)させることで、上記一般式(I)で表されるイオン性化合物を生成させることができる。

【0026】

40

なお、上記一般式(III)で表される環状ホスファゼン化合物と上記一般式(IV)で表されるアミンとを単に混合するだけでも、上記一般式(V)で表されるイオン性化合物を生成させることができるが、生成した式(V)のイオン性化合物が不安定で単離が難しいことがあるため、水相及び有機相からなる二相系に、上記一般式(III)で表される環状ホスファゼン化合物と、上記一般式(IV)で表されるアミンとを加え、反応させて、上記一般式(V)で表されるイオン性化合物を生成させることが好ましい。この方法では、式(III)の環状ホスファゼン化合物及び式(IV)のアミンは有機相に主として存在し、一方、生成する式(V)の化合物はイオン性を有するため主として水相に存在する。そのため、水相と有機相とを分離した後、水相の水を公知の方法で乾燥させることで、式(V)のイオン性化合物を単離することができ、単離された式(V)のイオン性化合物は、大気下でも安定に存在する。

50

【0027】

上記一般式(III)において、 R^3 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つの R^3 は塩素である。ここで、式(III)中の R^3 が塩素である部分に式(IV)のアミンが付加するため、出発物質である式(III)の環状ホスファゼン化合物の骨格のリンに結合する塩素の数を調整することで、式(V)のイオン性化合物中の式(VI)で表されるイオン性置換基の導入数をコントロールすることができる。

【0028】

上記一般式(III)の R^3 において、ハロゲン元素としては、塩素の他に、フッ素、臭素等が好適に挙げられ、これらの中でも、塩素及びフッ素が好ましい。一方、 R^3 における一価の置換基としては、 R^1 における一価の置換基の項で例示したものを同様に挙げるこ
10

【0029】

上記一般式(III)で表される環状ホスファゼン化合物は、例えば、式(III)中の R^3 が総て塩素である市販のホスファゼン化合物を出発物質として、総ての塩素をフッ素化剤によりフッ素化した後、目的とする塩素置換部位にアルコキシ基やアミン基等を導入した後、 HCl やホスゲン等の塩素化剤により再び塩素化を行う方法や、使用する式(III)中の R^3 が総て塩素である市販のホスファゼン化合物に対して導入するフッ素の当量を計算した上で、必要量のフッ素化剤を添加する方法等で合成することができる。ここで、再塩素化における塩素化剤やフッ素化におけるフッ素化剤の使用量や反応条件を変えることで、式(III)の R^3 における塩素数をコントロールすることができる。
20

【0030】

上記一般式(IV)において、 R^2 は、上記一般式(II)中の R^2 と同義で、それぞれ独立して一価の置換基又は水素であり、但し、少なくとも一つの R^2 は水素ではなく、また、該 R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。式(IV)の R^2 における一価の置換基としては、式(II)の R^2 における一価の置換基の項で例示したものを同様に挙げるこ
30

式(IV)の3つの R^2 のいずれか2つが結合して形成する環及び3つの R^2 が結合して形成する環としては、式(II)の3つの R^2 のいずれか2つが互いに結合して形成する環及び3つの R^2 が結合して形成する環の項で例示したものを同様に挙げるこ
30

式(IV)で表されるアミンとして、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族3級アミン、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン等の環状3級アミン、ジメチルアニリン等のジアルキル置換アニリンやピリジン等の芳香族3級アミン、アニリン等の芳香族1級アミン等が挙げられ、これらの中でも、3級アミンが好ましい。

【0031】

上記一般式(V)において、 R^4 は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基で、少なくとも一つの R^4 は、上記一般式(VI)で表されるイオン性置換基である。 R^4 におけるハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。なお、式(IV)のアミンの使用量等を調整することで、 R^4 の一部を塩素とすることができる。一方、 R^4 における一価の置換基としては、 R^1 における一価の置換基の項で例示したものを同様に挙げるこ
40

【0032】

上記一般式(VI)において、 R^2 は、上記一般式(II)中の R^2 と同義で、それぞれ独立して一価の置換基又は水素であり、但し、少なくとも一つの R^2 は水素ではなく、また、該 R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。式(VI)の R^2 における一価の置換基としては、式(II)の R^2 における一価の置換基の項で例示したものを同様に挙げるこ
40

式(VI)の3つの R^2 のいずれか2つが結合して形成する環及び3つの R^2 が結合して形成する環としては、式(II)の3つの R^2 のいずれか2つが互いに結合して形成する環及び3つの R^2 が結合して形成する環の項で例示したものを同様に挙げるこ
40

【0033】

式(V)のイオン性化合物の製造にあたって、式(IV)のアミンの使用量は、目的とするア
50

ミンの導入量に応じて適宜選択でき、例えば、式(III)の環状ホスファゼン化合物中の R^3 における塩素1molあたり、1~2.4molの範囲が好ましい。

【0034】

また、式(III)の環状ホスファゼン化合物と式(IV)のアミンとの反応における反応温度は、特に制限されるものではないが、20 ~ 80 の範囲が好ましく、室温でも十分に反応が進行する。また、反応圧力も特に限定されず、大気圧下で実施することができる。

【0035】

上記水相及び有機相からなる二相系において、有機相に使用する有機溶媒としては、水に対して混和性が無く、式(III)の環状ホスファゼン化合物と式(IV)のアミンを溶解できるものが好ましく、具体的には、クロロホルム、トルエン等の極性の低い溶媒が好ましい。また、上記水相及び有機相の使用量は、特に限定されるものではなく、水相の体積は、式(III)の環状ホスファゼン化合物1mLに対して0.2~5mLの範囲が好ましく、有機相の体積は、式(III)の環状ホスファゼン化合物1mLに対して2~5mLの範囲が好ましい。

【0036】

上記一般式(VII)において、 A^+ は一価の陽イオンを表し、 X^- は一価の陰イオンを表す。式(VII)の A^+ における一価の陽イオンとしては、 Ag^+ 、 Li^+ 等が挙げられる。また、式(VII)の X^- における一価の陰イオンとしては、 Cl^- 以外の一価の陰イオン、具体的には、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ の他、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)N^-$ 等のイミドイオンが挙げられる。ここで、 A^+ が Li^+ である場合、 X^- としてはイミドイオンが好ましい。小さなイオン半径を有する Li^+ とは対照的に、上記イミドイオンは大きなイオン半径を有するため、陽イオンと陰イオンとのイオン半径の違いによる影響(ソフト・ハード塩基・酸の関係)で良好に反応し、置換反応が進むからである。一方、 A^+ が Ag^+ である場合は、ほぼ総ての陰イオンを使用することができる。式(VII)の塩として Ag^+X^- を使用した場合、 $AgCl$ が沈降するため、不純物の除去も簡単に行うことができる。

【0037】

式(I)のイオン性化合物の製造にあたって、式(VII)の塩の使用量は、式(V)のイオン性化合物の塩素イオンの量に応じて適宜選択でき、例えば、式(V)のイオン性化合物の塩素イオン1molあたり、1~1.5molの範囲が好ましい。

【0038】

また、式(V)のイオン性化合物と式(VII)の塩との反応における反応温度は、特に制限されるものではないが、室温~50 の範囲が好ましく、室温でも十分に反応が進行する。また、反応圧力も特に限定されず、大気圧下で実施することができる。

【0039】

上記式(V)のイオン性化合物と式(VII)の塩との反応は、水相で行うことが好ましい。なお、上記式(V)のイオン性化合物と、式(VII)で表され且つ A^+ が Ag^+ である銀塩との反応では、副生成物として塩化銀が生成するが、該塩化銀は、水に対する溶解度が非常に低いため、反応を水相で行う場合、副生成物の分離が容易となる。目的物質である式(I)のイオン性化合物の水相からの単離は、水相の水を公知の方法で蒸発させればよい。上記水相の体積は、特に限定されるものではないが、式(V)のイオン性化合物1mLに対して2~5mLの範囲が好ましい。

【0040】

本発明の電池用非水電解液に用いられる支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩が好ましい。該支持塩としては、特に制限はないが、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 及び $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これら支持塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の電池用非水電解液中の支持塩の濃度としては、0.2~1.5mol/L(M)の範囲が好ましく、0.5~1mol/Lの範囲が更に好ましい。支持塩の濃度が0.2mol/L未満では、電解液の導電性を十分に確保すること

10

20

30

40

50

ができず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがあり、1.5mol/Lを超えると、電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの移動度を十分に確保できないため、前述と同様に電解液の導電性を十分に確保できず、電池の放電特性及び充電特性に支障をきたすことがある。

【0041】

本発明の電池用非水電解液は、前記イオン液体及び支持塩のみからなることが好ましいが、目的に応じて、電池用非水電解液に使用される公知の添加剤等を含むことができる。具体的には、本発明の電池用非水電解液は、非プロトン性有機溶媒を含むことができる。該非プロトン性有機溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルフォルメート(MF)等のエステル類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類が好適に挙げられる。これらの中でも、1次電池の非水電解液用の非プロトン性有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン及び γ -ブチロラクトンが好ましく、一方、2次電池の非水電解液用の非プロトン性有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルフォルメートが好ましい。なお、環状のエステル類は、比誘電率が高く支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル類及び鎖状のエーテル類は、低粘度であるため、電解液の低粘度化の点で好適である。これら非プロトン性有機溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ここで、電解液中の上記イオン液体の含有量は、電解液の安全性の観点から、5体積%以上が好ましい。

【0042】

<非水電解液電池>

次に、本発明の非水電解液電池を詳細に説明する。本発明の非水電解液電池は、上述の電池用非水電解液と、正極と、負極とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備えることができ、1次電池であっても、2次電池であってもよい。

【0043】

本発明の非水電解液電池の正極活物質は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非水電解液1次電池の正極活物質としては、フッ化黒鉛 $[(CF_x)_n]$ 、 MnO_2 (電気化学合成であっても化学合成であってもよい)、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Ag_2CrO_4 、 CuO 、 CuS 、 FeS_2 、 SO_2 、 $SOCl_2$ 、 TiS_2 等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には放電電位が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 MnO_2 、フッ化黒鉛が好ましい。これら正極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0044】

一方、非水電解液2次電池の正極活物質としては、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{(1-x-y)}O_2$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これら正極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】

本発明の非水電解液電池の負極活物質は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非

水電解液 1 次電池の負極活物質としては、リチウム金属自体の他、リチウム合金等が挙げられる。リチウムと合金をつくる金属としては、Sn、Pb、Al、Au、Pt、In、Zn、Cd、Ag、Mg 等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点から Al、Zn、Mg が好ましい。これら負極活物質は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0046】

一方、非水電解液 2 次電池の負極活物質としては、リチウム金属自体、リチウムと Al、In、Sn、Si、Pb 又は Zn 等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高く、電解液の濡れ性に優れる点で、黒鉛等の炭素材料が好ましく、黒鉛が特に好ましい。ここで、黒鉛としては、天然黒鉛、
10
人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等、広くは易黒鉛化カーボンや難黒鉛化カーボンが挙げられる。これら負極活物質は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0047】

上記正極及び負極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等が挙げられる。これらの添加剤は、従来と同様の配合割合で用いることができる。

【0048】

また、上記正極及び負極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0049】

本発明の非水電解液電池に使用できる他の部材としては、非水電解液電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、且つ電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ 20 ~
30
50 μm 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

【0050】

以上に説明した本発明の非水電解液電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極でセパレーターを挟む等して、非水電解液電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、
40
これに、シート状の負極を重ね合わせて巻き上げる等して、非水電解液電池を作製することができる。

【実施例】

【0051】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0052】

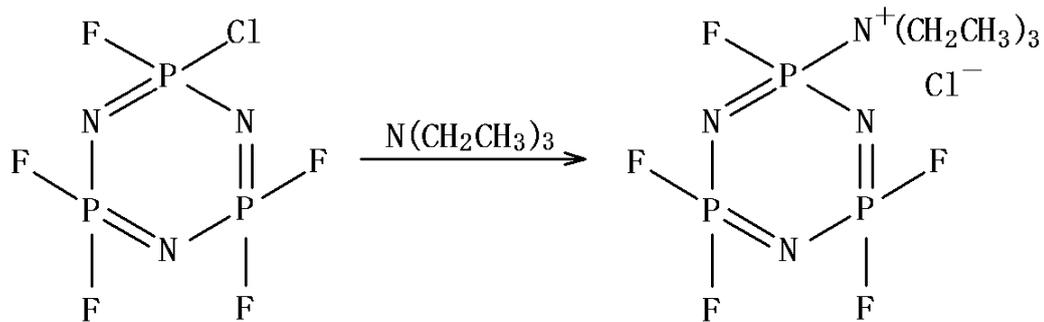
(イオン液体合成例 1)

水 5g とクロロホルム 5g からなる二相系を調製し、該二相系にトリエチルアミン 5mL と、上記一般式 (III) で表され、式中の n が 3 であって、6 つの R^3 のうち 1 つが塩素で且つ
50

5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物 5mLとを順次滴下した。該二相系をスターラーで攪拌すると、反応に伴って発熱が観測された。3分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ白色結晶が生成し、更に減圧乾燥して白色結晶 5.2g (収率 53%) を得た。次に、得られた白色結晶 2g及びA g BF_4 2.2gを水 20mLに溶解させ、30分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ透明の液体が残留し、更に減圧乾燥してイオン液体A 1.8g (収率 79%) を得た。得られたイオン液体Aを重水に溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{31}\text{P-NMR}$ 及び $^{19}\text{F-NMR}$ で分析したところ、該イオン液体Aは、上記一般式(I)で表され、式中のnが3であって、6つの R^1 のうち5つがフッ素で且つ1つが $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{BF}_4^-$ であることを確認した。生成物の $^1\text{H-NMR}$ の結果を図1に、 $^{31}\text{P-NMR}$ の結果を図2に、 $^{19}\text{F-NMR}$ の結果を図3に、反応スキームを下記に示す。

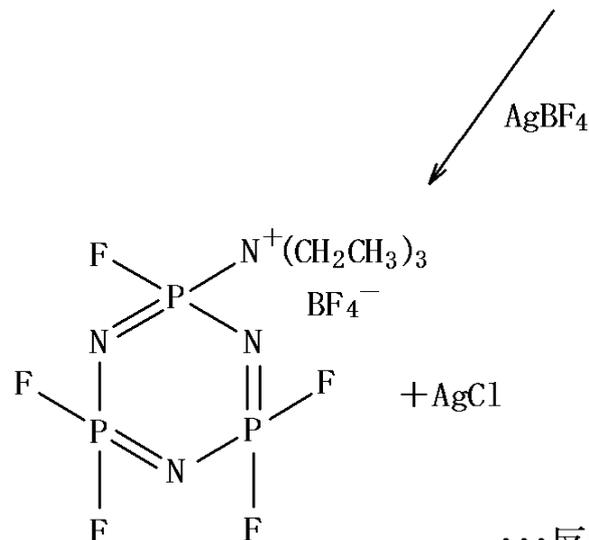
【0053】

【化1】



10

20



30

…反応スキーム1

【0054】

(イオン液体合成例2)

水 5gとクロロホルム 5gからなる二相系を調製し、該二相系にN-メチル-2-ピロリドン 5mLと、上記一般式(III)で表され、式中のnが3であって、6つの R^3 のうち1つが塩素で且つ5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物 5mLとを順次滴下した。該二相系をスターラーで攪拌すると、反応に伴って発熱が観測された。3分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ白色結晶が生成し、更に減圧乾燥して白色結晶 3.6g (収率 35.7%) を得た。次に、得られた白色結晶 2g及びA g BF_4 2.3gを水 20mLに溶解させ、30分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ透明の液体が残留し、更に減圧乾燥してイオン液体B 1.21g (収率 53.3%) を得た。得られたイオン液体Bを重水に溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、該イオン液体Bは、上記一般式(I)で表され、式中のnが3であって、6つの R^1 のうち5つがフッ素で且つ1つが上記一般式(II

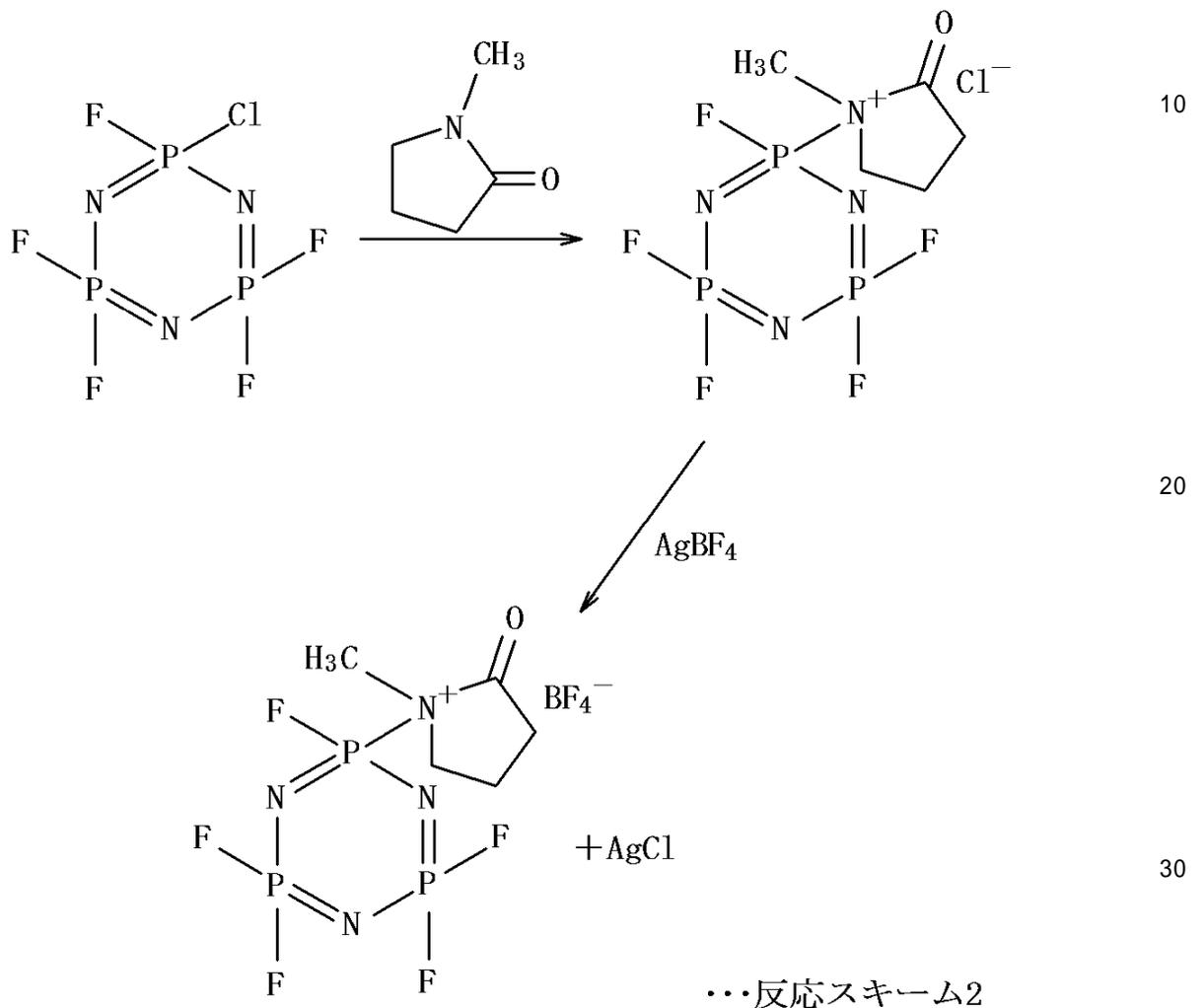
40

50

)で表されるイオン性置換基で、式(II)中の X^- が BF_4^- で、 R^2 の一つがメチル基で、他の二つの R^2 が互いに結合して窒素原子と共に2-アザシクロペンタノン環を形成しているイオン性化合物であることを確認した。生成物の ^1H-NMR の結果を図4に、 $^{31}P-NMR$ の結果を図5に、反応スキームを下記に示す。

【0055】

【化2】



【0056】

(イオン液体合成例3)

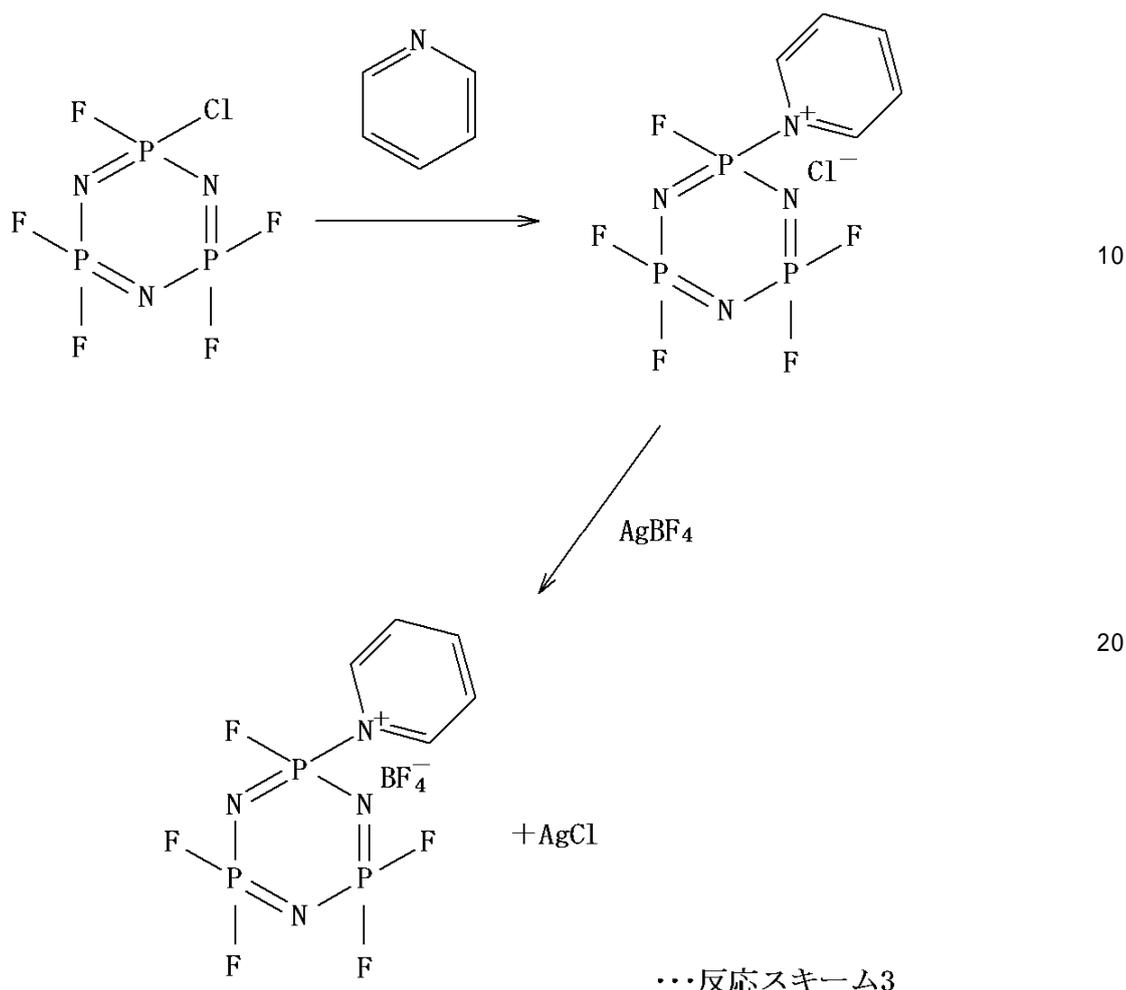
水 15mLとクロロホルム 15mLからなる二相系を調製し、該二相系にピリジン5mLと、上記一般式(III)で表され、式中の n が3であって、6つの R^3 のうち1つが塩素で且つ5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物 5mLとを順次滴下した。その後、該二相系を冷却しながら攪拌すると、クロロホルム相に白色結晶が沈殿した。常温に戻して攪拌すると該白色結晶は消えた。なお、クロロホルム相は、反応前は無色であったが、反応後は白濁した。ピペットを用いて水相を採取し、エバポレートした後、真空ポンプを用いて水を留去したところ、白色結晶 5.2g (収率 57%)を得た。次に、得られた白色結晶 2g及び $AgBF_4$ 2.3gを水 20mLに溶解させ、30分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ透明の液体が残留し、更に減圧乾燥してイオン液体C 1.4g (収率 60%)を得た。得られたイオン液体Cを重水に溶解させて、 ^1H-NMR で分析したところ、該イオン液体Cは、上記一般式(I)で表され、式中の n が3であって、6つの R^1 のうち5つがフッ素で且つ一つが $-N^+C_5H_5BF_4^-$ であることを確認した。生成物の ^1H-NMR の結果を図6に、 $^{31}P-NMR$ の結果を図7に、反応スキームを下記に示す。

40

50

【 0 0 5 7 】

【 化 3 】



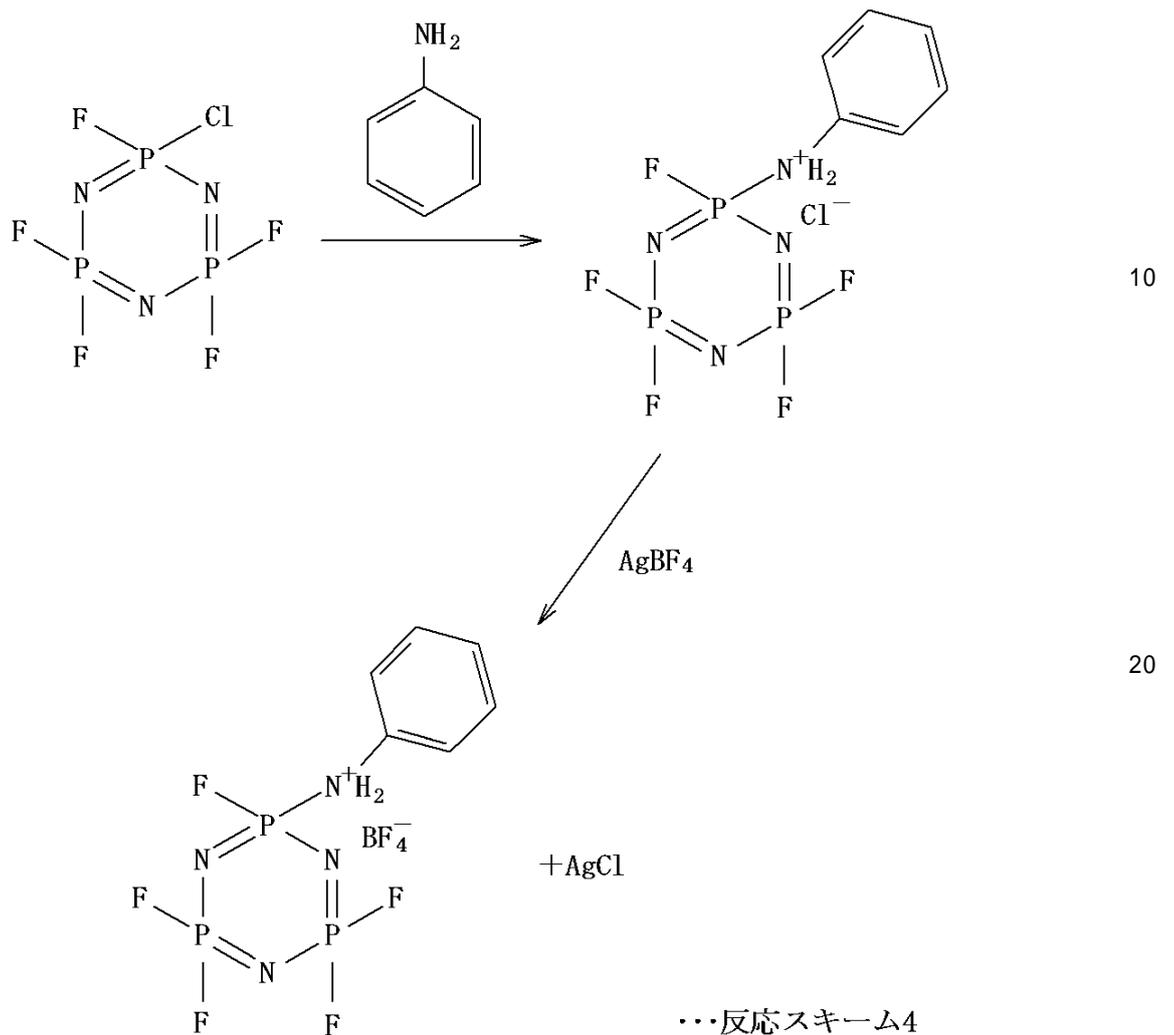
【 0 0 5 8 】

(イオン液体合成例4)

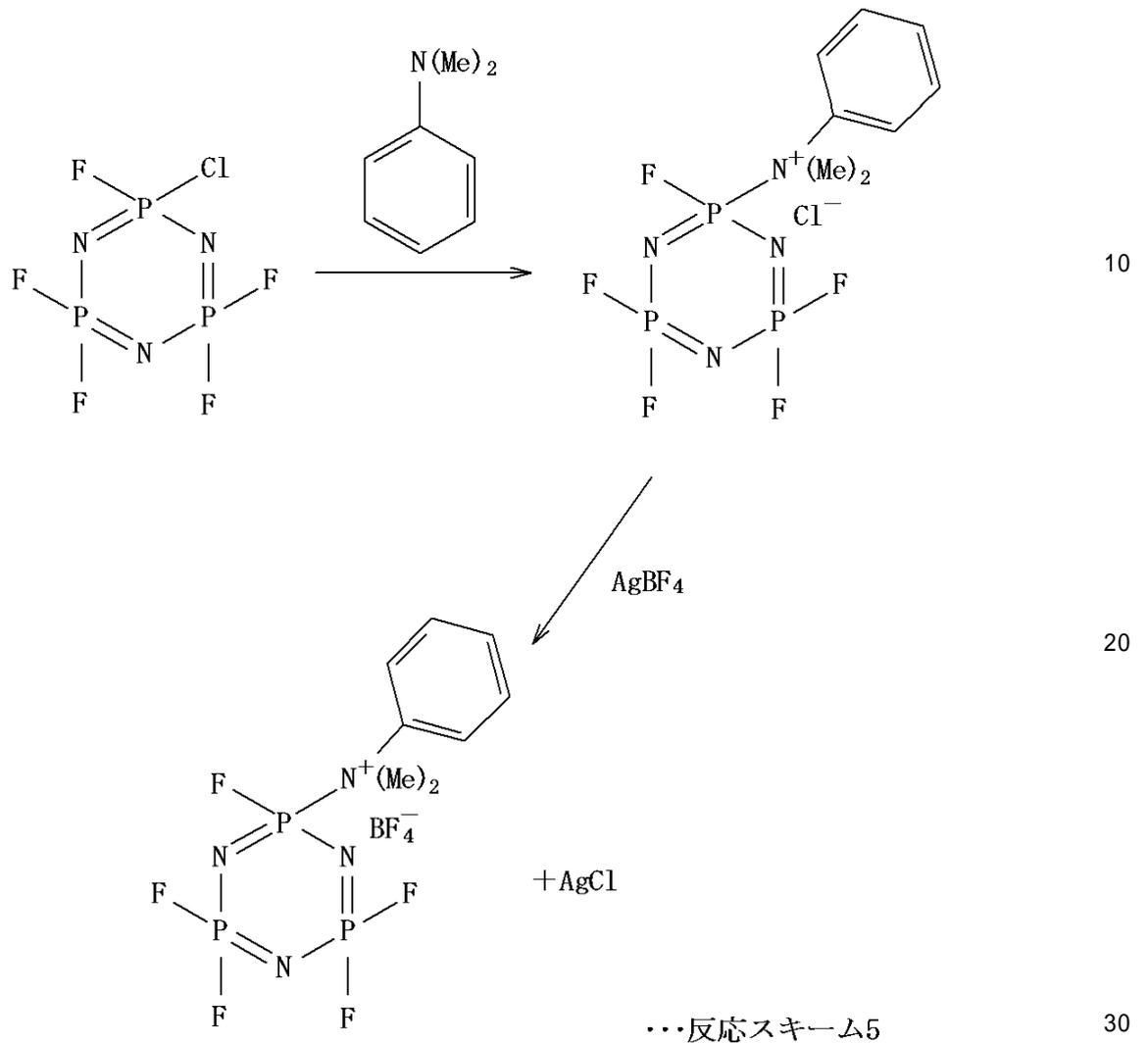
水 15mLとクロロホルム 15mLからなる二相系を調製し、該二相系にアニリン5mLと、上記一般式(III)で表され、式中のnが3であって、6つのR³のうち1つが塩素で且つ5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物 5mLとを順次滴下した。その後、該二相系を冷却しながら攪拌すると、クロロホルム相に白色結晶が沈殿した。常温に戻して攪拌すると該白色結晶は消えた。なお、クロロホルム相は、反応前は無色であったが、反応後は白濁した。ピペットを用いて水相を採取し、エバポレートした後、真空ポンプを用いて水を留去したところ、白色結晶 4.8g (収率 54%)を得た。次に、得られた白色結晶 2g及びAgBF₄ 2.3gを水 20mLに溶解させ、30分間の攪拌の後に、水相を採取し、水を蒸発させたところ透明の液体が残留し、更に減圧乾燥してイオン液体D 1.6g (収率 72%)を得た。得られたイオン液体Dを重水に溶解させて、¹H-NMRで分析したところ、該イオン液体Dは、上記一般式(I)で表され、式中のnが3であって、6つのR¹のうち5つがフッ素で且つ一つが-N⁺H₂C₆H₅BF₄⁻であることを確認した。生成物の¹H-NMRの結果を図8に、³¹P-NMRの結果を図9に、反応スキームを下記に示す。

【 0 0 5 9 】

【化4】



【化5】



【0062】

(イオン液体合成例6)

上記イオン液体合成例1と同様にして合成した、トリエチルアミンと、上記一般式(III)で表され、式中のnが3であって、6つのR³のうち1つが塩素で且つ5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物との反応物2gにLiCF₃SO₃を1.5g反応させ、更に1g反応させた後、ろ過してイオン液体F[上記一般式(I)で表され、式中のnが3であって、6つのR¹のうち5つがフッ素で且つ1つが-N⁺(CH₂CH₂)₃・CF₃SO₃⁻であるイオン液体]1.54g(収率61%)を得た。

40

【0063】

(イオン液体合成例7)

AgBF₄の代わりにAgPF₆を用いる以外は上記イオン液体合成例1と同様にして、イオン液体Gを得た。得られたイオン液体Gを¹H-NMRで分析し、上記一般式(I)で表され、式中のnが3であって、6つのR¹のうち5つがフッ素で且つ1つが-N⁺(CH₂CH₂)₃PF₆⁻である化合物であることを確認した。

【0064】

(イオン液体合成例8)

AgBF₄の代わりにAgPF₆を用いる以外は上記イオン液体合成例4と同様にして、イオン液体Hを得た。得られたイオン液体Hを¹H-NMRで分析し、上記一般式(I)で表

50

され、式中の n が 3 であって、6 つの R^1 のうち 5 つがフッ素で且つ 1 つが $-N^+H_2C_6H_5PF_6^-$ である化合物であることを確認した。

【0065】

(イオン液体合成例 9)

$AgBF_4$ の代わりに $AgPF_6$ を用いる以外は上記イオン液体合成例 5 と同様にして、イオン液体 I を得た。得られたイオン液体 I を ^1H-NMR で分析し、上記一般式 (I) で表され、式中の n が 3 であって、6 つの R^1 のうち 5 つがフッ素で且つ 1 つが $-N^+(CH_3)_2C_6H_5PF_6^-$ である化合物であることを確認した。

【0066】

(実施例 1)

上記のようにして合成したイオン液体 A に、 $LiPF_6$ (支持塩) を $1mol/L$ (M) になるように溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、下記の方法で安全性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0067】

(1) 電解液の安全性

UL (アンダーライティングラボラトリー) 規格の UL 94 HB 法をアレンジした方法で、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動から電解液の安全性を評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL 試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに電解液 1.0mL を染み込ませて、 $127mm \times 12.7mm$ の試験片を作製して行った。ここで、試験炎が試験片に着火しない場合 (燃焼長: 0mm) を「不燃性」、着火した炎が 25mm ラインまで到達せず且つ落下物にも着火が認められない場合を「難燃性」、着火した炎が 25~100mm ラインで消火し且つ落下物にも着火が認められない場合を「自己消火性」、着火した炎が 100mm ラインを超えた場合を「燃焼性」と評価した。

【0068】

<リチウム二次電池の作製>

次に、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$) 又はリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$) を用い、該複合酸化物と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるフッ素樹脂とを、質量比で 90:5:5 で混合し、これを N-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、正極集電体としてのアルミニウム箔に塗布・乾燥した後、16mm の円板状に打ち抜いて、正極を作製した。一方、負極としては、リチウム箔 (厚さ 0.5mm) を 16mm に打ち抜いたものを負極とした。次いで、正極端子を兼ねたステンレスケース内に、正極と負極とを、電解液を含浸したセパレーター (微孔性フィルム: ポリプロピレン製) を介して重ねて収容し、ポリプロピレン製ガasket を介して負極端子を兼ねるステンレス製封口板で密封して、容量が 4mAh の CR 2016 型のコイン型電池 (リチウム二次電池) を作製した。得られた電池の初期放電容量、10 サイクル後の放電容量を下記の方法で測定し、表 1 に示す結果を得た。

【0069】

(2) 初期及び 10 サイクル後の放電容量

20 の環境下で、上限電圧 4.2V、下限電圧 3.0V、放電電流 50mA、充電電流 50mA の条件で充放電を行い、この時の放電容量を既知の電極重量で除することにより初期放電容量 (mAh/g) を求めた。更に、同様の充放電条件で 10 サイクルまで充放電を繰り返して、10 サイクル後の放電容量を求めた。

【0070】

(実施例 2~6)

上記のようにして合成したイオン液体 B~F に、 $LiPF_6$ (支持塩) を $1mol/L$ (M) になるように溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。また、該非水電解液を用いて、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、初期及び 10 サイクル後の放電容量を測定した。結果を表 1 に示す。

【0071】

10

20

30

40

50

(比較例1)

エチレンカーボネート(EC) 50体積%と、ジエチルカーボネート(DEC) 50体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/Lになるように溶解させて非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。また、該非水電解液を用いて、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、初期及び10サイクル後の放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

	電解液の溶媒	電解液の安全性	正極に LiCoO ₂ を使用した電池		正極に LiMn ₂ O ₄ を使用した電池	
			初期放電容量 (mAh/g)	10 サイクル後の放電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	10 サイクル後の放電容量 (mAh/g)
実施例1	イオン液体A	不燃性	140	137	109	105
実施例2	イオン液体B	不燃性	138	132	108	102
実施例3	イオン液体C	不燃性	140	131	108	101
実施例4	イオン液体D	不燃性	140	131	107	100
実施例5	イオン液体E	不燃性	139	136	107	100
実施例6	イオン液体F	不燃性	140	135	108	101
比較例1	EC/DEC	燃焼性	142	110	110	98

【0073】

表1から明らかなように、カチオン部にリン及び窒素を含み且つ前記一般式(1)で表されるイオン液体と支持塩からなる電解液は、安全性が非常に高く、更に、該電解液をリチウム二次電池に用いることで、電池のサイクル特性を改善できることが分る。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

(実施例 7 ~ 1 6 及び比較例 2)

表 2 に示す配合の溶媒に、 LiPF_6 を 1mol/L になるように溶解させて、非水電解液を調製した。なお、表 2 中、 EC/PC/DMC は、エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 $1/1/3$ で含む混合有機溶媒を示す。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。また、該非水電解液を用いて、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、初期及び 20 サイクル後の放電容量を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

	電解液の溶媒		電解液の 安全性	正極に LiCoO ₂ を使用した電池		正極に LiMn ₂ O ₄ を使用した電池	
	イオン液体種類 (量:体積%)	EC/PC/DMC の量(体積%)		初期放電容量 (mAh/g)	20 サイクル後 の放電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	20 サイクル後 の放電容量 (mAh/g)
実施例7	イオン液体F (10 体積%)	90 体積%	不燃性	141	135	110	105
実施例8	イオン液体G (5 体積%)	95 体積%	不燃性	140	136	110	105
実施例9	イオン液体G (10 体積%)	90 体積%	不燃性	138	136	110	104
実施例10	イオン液体H (5 体積%)	95 体積%	不燃性	137	135	109	105
実施例11	イオン液体H (10 体積%)	90 体積%	不燃性	137	135	109	105
実施例12	イオン液体I (10 体積%)	90 体積%	不燃性	136	135	110	103
実施例13	イオン液体G (1 体積%)	99 体積%	燃焼性	140	135	112	107
実施例14	イオン液体G (3 体積%)	97 体積%	燃焼性	140	135	110	105
実施例15	イオン液体H (3 体積%)	97 体積%	燃焼性	140	138	112	105
実施例16	イオン液体I (3 体積%)	97 体積%	燃焼性	140	137	110	104
比較例2	なし	100 体積%	燃焼性	139	135	112	105

【 0 0 7 6 】

表 2 から、非プロトン性有機溶媒を含む場合、イオン液体の含有量が5体積%以上で電

10

20

30

40

50

解液の安全性が非常に高くなることが分る。

【0077】

(実施例17)

上記のようにして合成したイオン液体Aに、 LiBF_4 (支持塩) を1mol/L (M) になるように溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。結果を表3に示す。

【0078】

<リチウム1次電池の作製>

MnO_2 (正極活物質) と、アセチレンブラック (導電剤) と、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) とを8:1:1の割合 (質量比) で混合・混練し、該混練物をドクターブレードで塗工した後、熱風乾燥 (100~120) して得たものを、16mm打ち抜き機で切り出すことにより正極を作製した。なお、正極の質量は20mgである。また、負極には、リチウム箔 (厚さ0.5mm) を16mmに打ち抜いたものを使用し、集電体にはニッケル箔を使用した。セルロースセパレーター [日本高度紙工業社製TF4030] を介して上記正負極を対座させ、上記電解液を注入して封口し、CR2016型のリチウム1次電池 (非水電解液1次電池) を作製した。得られた電池に対して、25 の環境下、下限電圧1.5Vで、0.2C放電を行い、放電容量を測定した。また、上記と同様にして作製した電池を120 で60時間保存し、保存後の常温放電容量を上記と同様に測定した。更に、120 で60時間保存した後の常温放電容量を製造直後の常温放電容量で除して、高温保存後の放電容量残存率を計算した。結果を表2に示す。

10

20

【0079】

(実施例18~21)

上記のようにして合成したイオン液体B~Eに、 LiBF_4 (支持塩) を1mol/L (M) になるように溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。また、該非水電解液を用いて、実施例17と同様にしてリチウム1次電池を作製し、製造直後及び高温保存後の放電容量を測定し、更に高温保存後の放電容量残存率を計算した。結果を表3に示す。

【0080】

(比較例3)

プロピレンカーボネート (PC) 50体積%と、1,2-ジメトキシエタン (DME) 50体積%からなる混合溶媒に、 LiBF_4 を1mol/Lになるように溶解させて非水電解液を調製した。得られた非水電解液に対して、上記の方法で安全性を評価した。また、該非水電解液を用いて、実施例17と同様にしてリチウム1次電池を作製し、製造直後及び高温保存後の放電容量を測定し、更に高温保存後の放電容量残存率を計算した。結果を表3に示す。

30

【0081】

【表 3】

	電解液の溶媒	電解液の安全性	製造直後の放電容量 (mAh/g)	高温保存後の放電容量 (mAh/g)	高温保存後の放電容量残存率 (%)
実施例17	イオン液体A	不燃性	265	235	88.7
実施例18	イオン液体B	不燃性	260	221	85.0
実施例19	イオン液体C	不燃性	260	220	84.6
実施例20	イオン液体D	不燃性	262	210	80.2
実施例21	イオン液体E	不燃性	262	230	87.8
比較例3	PC/DME	可燃性	273	170	62.3

【0082】

表3から明らかなように、カチオン部にリン及び窒素を含み且つ前記一般式(1)で表されるイオン液体及び支持塩からなる電解液は、安全性が非常に高く、更に、該電解液をリチウム1次電池に用いることで、電池の高温保存後の常温放電容量が向上し、電池の高温保存特性を改善できることが分る。

10

20

30

40

50

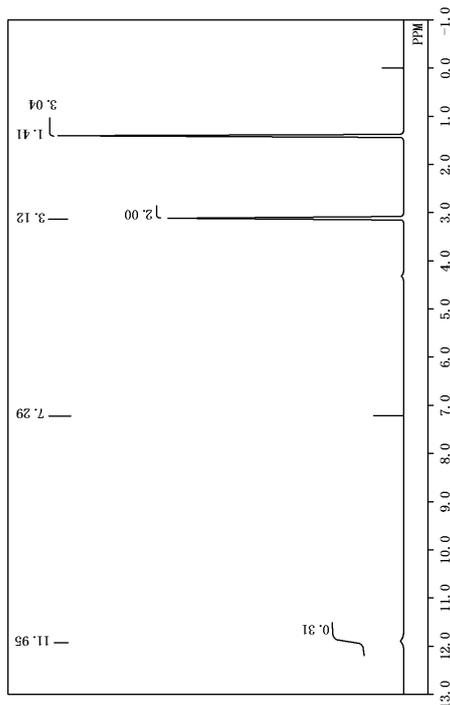
【図面の簡単な説明】

【0083】

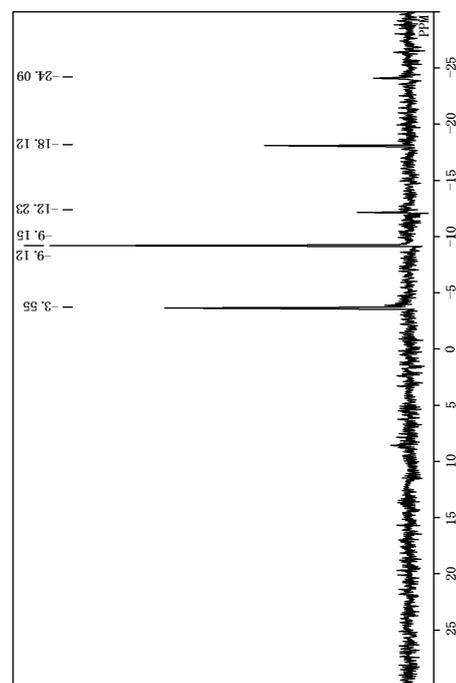
- 【図1】イオン液体合成例1で得られた生成物の ^1H -NMRの結果である。
 【図2】イオン液体合成例1で得られた生成物の ^{31}P -NMRの結果である。
 【図3】イオン液体合成例1で得られた生成物の ^{19}F -NMRの結果である。
 【図4】イオン液体合成例2で得られた生成物の ^1H -NMRの結果である。
 【図5】イオン液体合成例2で得られた生成物の ^{31}P -NMRの結果である。
 【図6】イオン液体合成例3で得られた生成物の ^1H -NMRの結果である。
 【図7】イオン液体合成例3で得られた生成物の ^{31}P -NMRの結果である。
 【図8】イオン液体合成例4で得られた生成物の ^1H -NMRの結果である。
 【図9】イオン液体合成例4で得られた生成物の ^{31}P -NMRの結果である。
 【図10】イオン液体合成例5で得られた生成物の ^1H -NMRの結果である。
 【図11】イオン液体合成例5で得られた生成物の ^{31}P -NMRの結果である。

10

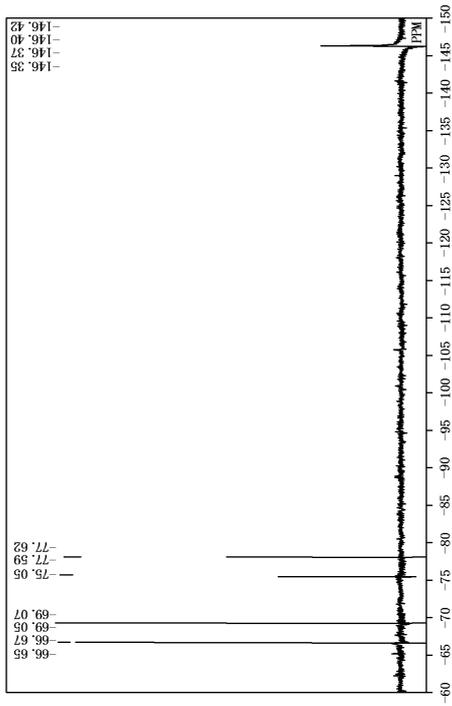
【図1】



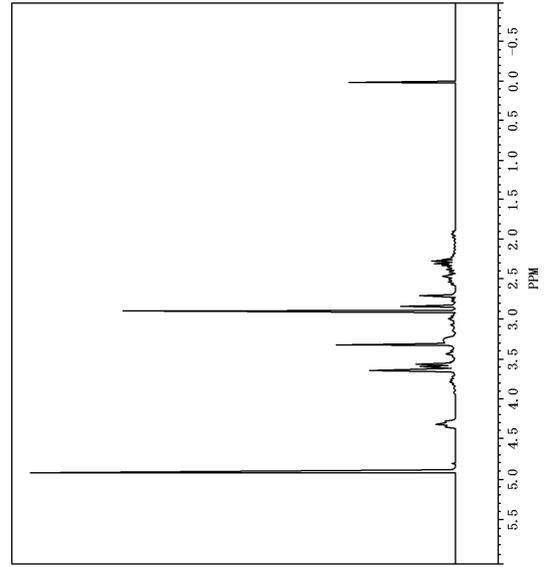
【図2】



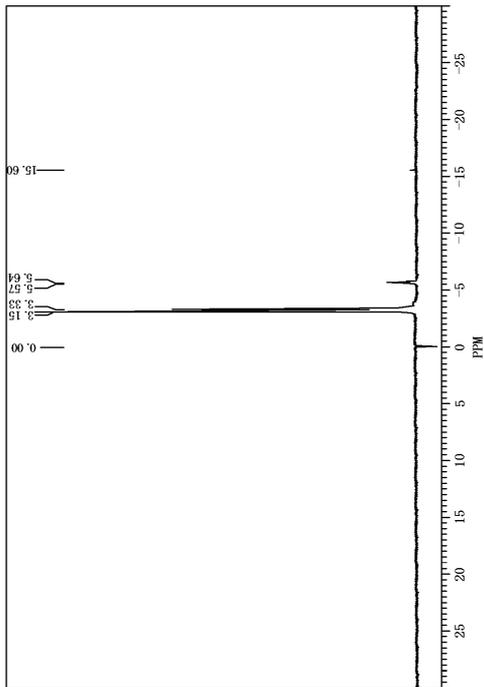
【 3 】



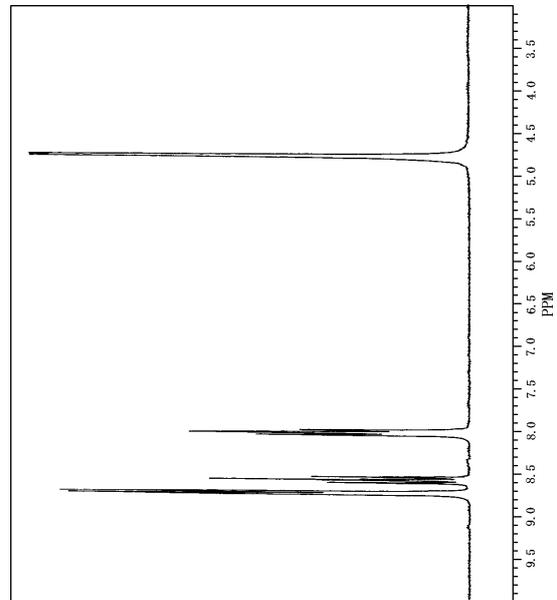
【 4 】



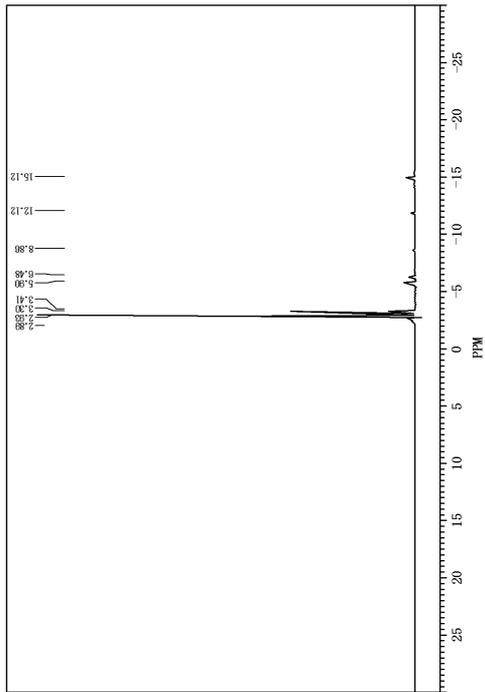
【 5 】



【 6 】



【 1 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 菅野 裕士

東京都小平市小川東町3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内

審査官 吉田 安子

(56)参考文献 特開2007 - 153868 (JP, A)

国際公開第2004 / 001882 (WO, A1)

特表2001 - 527505 (JP, A)

特開2002 - 249670 (JP, A)

特開2006 - 036709 (JP, A)

特開2005 - 203363 (JP, A)

国際公開第2006 / 117872 (WO, A1)

Russian Journal of General Chemistry, 1998年, Vol.68, p.24 - 27

Inorganic Chemistry, 1970年, Vol.9, p.1401 - 1405

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10 / 0568

H01M 6 / 16

H01M 10 / 0569

H01M 10 / 052