

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5289727号
(P5289727)

(45) 発行日 平成25年9月11日 (2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日 (2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/056 (2010.01)	HO 1 M 10/056
CO 7 F 5/02 (2006.01)	CO 7 F 5/02 C S P C
HO 1 M 6/16 (2006.01)	CO 7 F 5/02 B
	HO 1 M 6/16 A

請求項の数 17 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2007-121178 (P2007-121178)	(73) 特許権者	304023318
(22) 出願日	平成19年5月1日 (2007.5.1)		国立大学法人静岡大学
(65) 公開番号	特開2008-266273 (P2008-266273A)		静岡県静岡市駿河区大谷836
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(73) 特許権者	000003207
審査請求日	平成21年12月22日 (2009.12.22)		トヨタ自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-76191 (P2007-76191)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(32) 優先日	平成19年3月23日 (2007.3.23)	(74) 代理人	100101203
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	藤波 達雄
			静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立 大学法人静岡大学工学部内

最終頁に続く

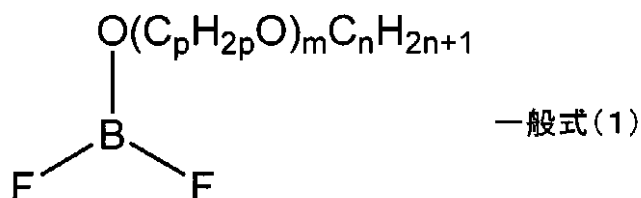
(54) 【発明の名称】 ポレート系化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されることを特徴とするポレート系化合物と、支持塩とを含有することを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【化1】

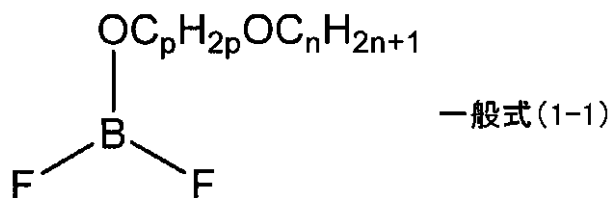


(一般式(1)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。)

【請求項2】

前記ポレート系化合物が、下記一般式(1-1)で表されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化 2】



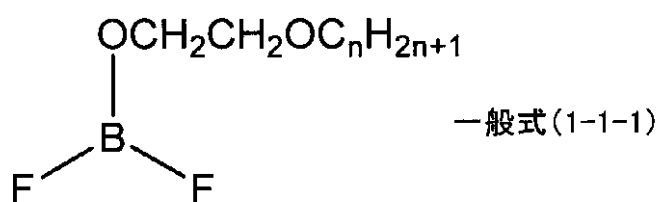
(一般式(1-1)中、pは1～5の整数であり、nは1～3の整数である。)

10

【請求項 3】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(1-1-1)で表されることを特徴とする請求項2に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化 3】



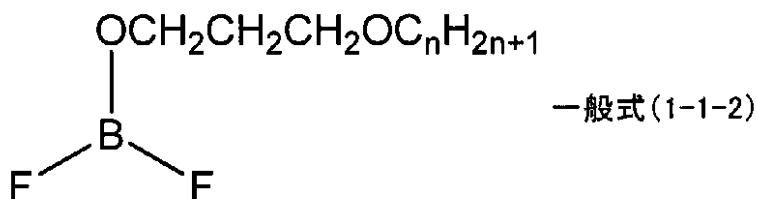
20

(一般式(1-1-1)中、nは1～3の整数である。)

【請求項 4】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(1-1-2)で表されることを特徴とする請求項2に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化 4】



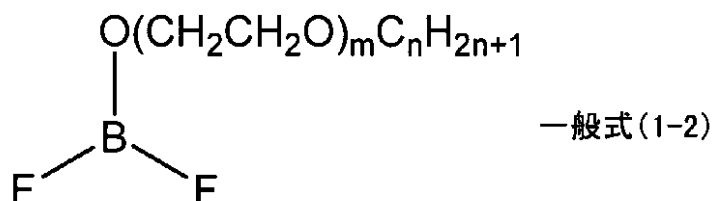
30

(一般式(1-1-2)中、nは1～3の整数である。)

【請求項 5】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(1-2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化 5】



40

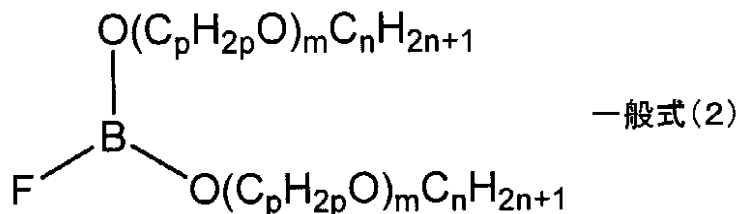
(一般式(1-2)中、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。)

【請求項 6】

50

下記一般式(2)で表されることを特徴とするボレート系化合物と、支持塩とを含有することを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【化6】



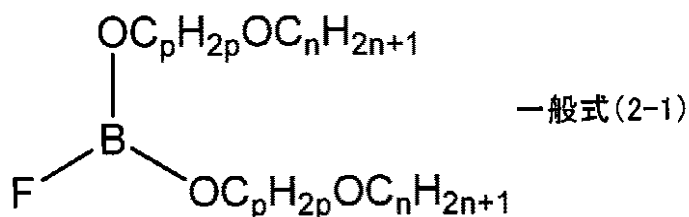
10

(一般式(2)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。)

【請求項7】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(2-1)で表されることを特徴とする請求項6に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化7】



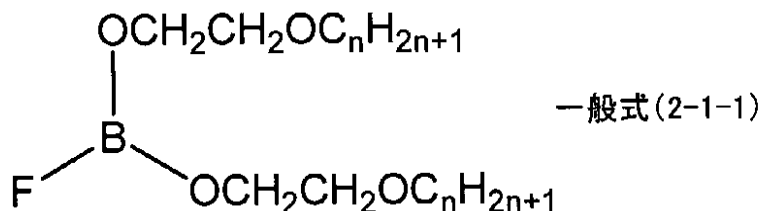
20

(一般式(2-1)中、pは1～5の整数であり、nは1～3の整数である。)

【請求項8】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(2-1-1)で表されることを特徴とする請求項7に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化8】



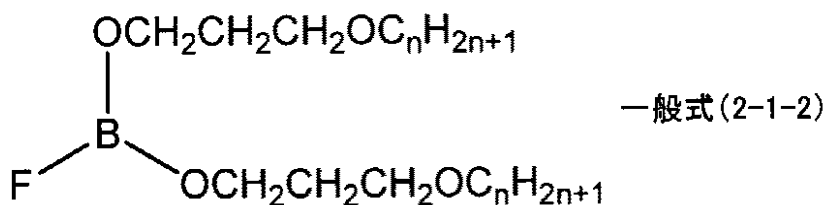
30

(一般式(2-1-1)中、nは1～3の整数である。)

【請求項9】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(2-1-2)で表されることを特徴とする請求項7に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化9】



40

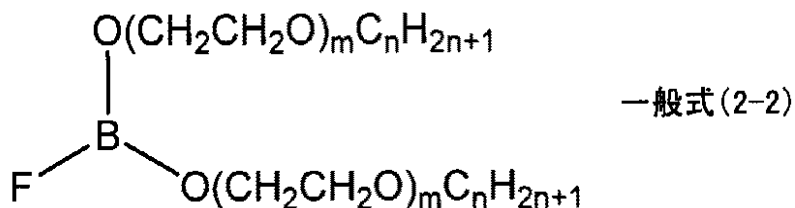
50

(一般式(2-1-2)中、 n は1～3の整数である。)

【請求項10】

前記ボレート系化合物が、下記一般式(2-2)で表されることを特徴とする請求項6に記載の電気化学デバイス用電解液。

【化10】



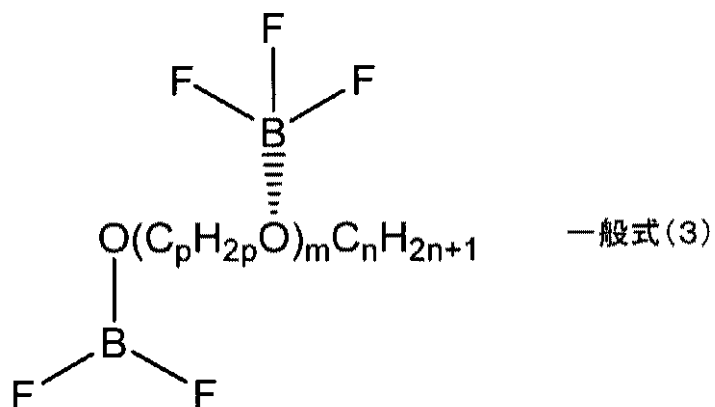
10

(一般式(2-2)中、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【請求項11】

下記一般式(3)で表されることを特徴とするボレート系化合物。

【化11】



20

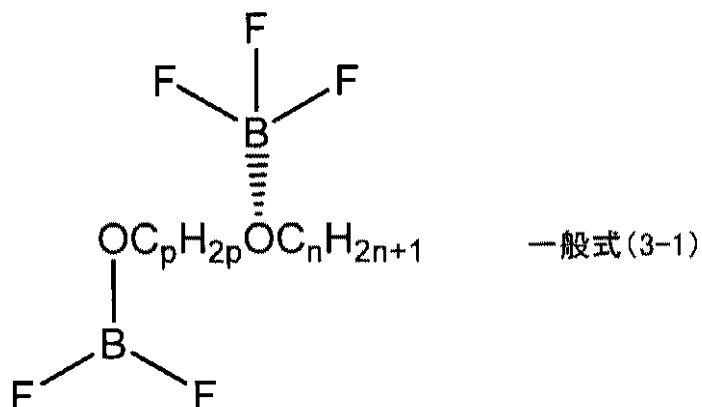
30

(一般式(3)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【請求項12】

下記一般式(3-1)で表されることを特徴とする請求項11に記載のボレート系化合物。

【化12】



40

50

(一般式(3-1)中、 p は1～5の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【請求項13】

請求項11または請求項12に記載のボレート系化合物と、支持塩とを含有することを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項14】

正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸された電解液とを有するリチウム二次電池であって、

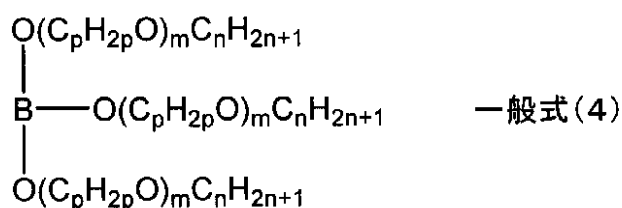
前記電解液が、請求項1～10、13のいずれかの請求項に記載の電気化学デバイス用電解液であることを特徴とするリチウム二次電池。

10

【請求項15】

下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、

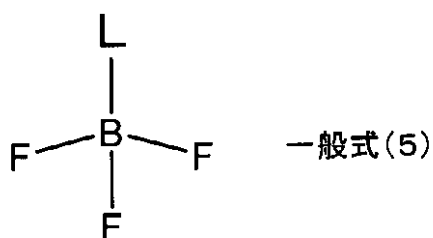
【化13】



20

(一般式(4)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【化14】

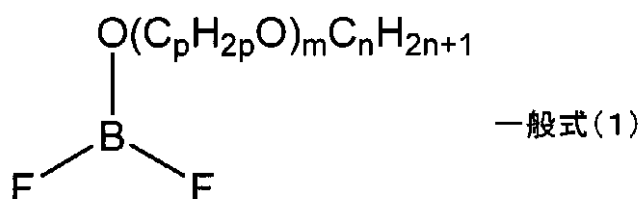


30

(一般式(5)中、 L はホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

前記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、前記 BF_3 錯体を2.0モル～2.4モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(1)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法。

【化15】



40

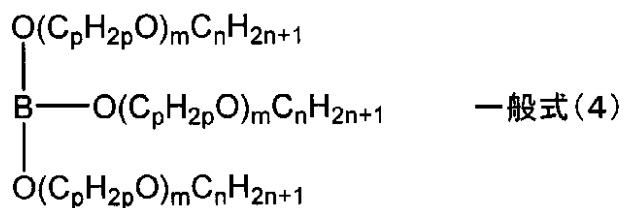
(一般式(1)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

50

【請求項 16】

下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、

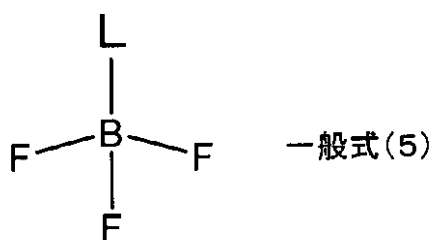
【化 16】



10

(一般式(4)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【化 17】

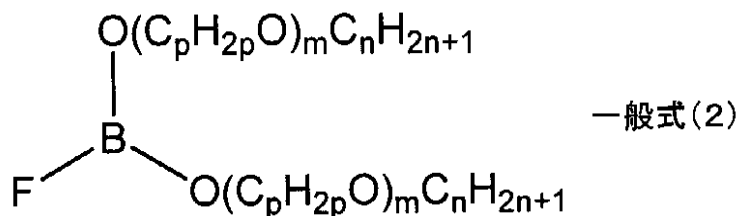


20

(一般式(5)中、 L はホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

前記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、前記 BF_3 錯体を0.4モル～0.6モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(2)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法。

【化 18】



30

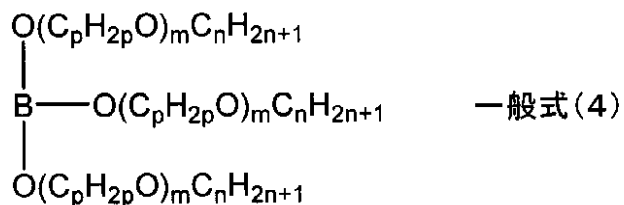
(一般式(2)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

40

【請求項 17】

下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、

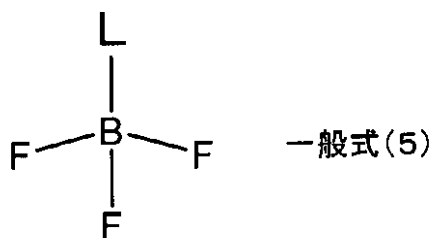
【化 1 9】



10

(一般式(4)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【化 2 0】

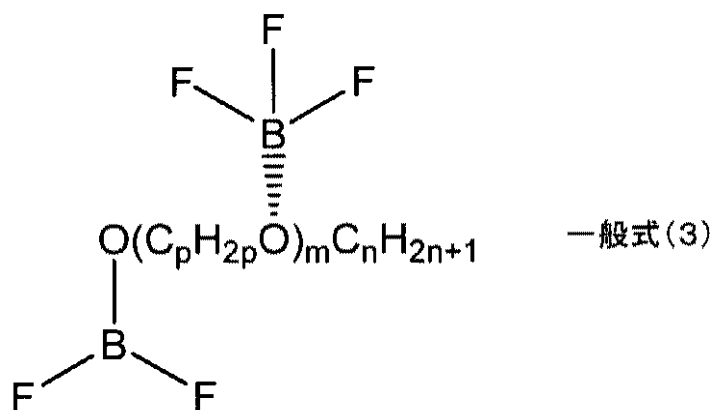


20

(一般式(5)中、 L はホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

前記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、前記 BF_3 錯体を3.0モル～6.0モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(3)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法。

【化 2 1】



30

(一般式(3)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばリチウム二次電池等に用いられる電解液の溶媒または添加剤として有用なボレート系化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池等に用いられる電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解した

50

電解液が使用されている。さらに、非水溶媒としては、例えば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等の混合溶媒が一般的に使用されている。

【0003】

上記のカーボネート系溶媒は、非水溶媒として一般的に使用されているものの、耐酸化性が十分でないという問題があった。そのため、リチウム二次電池等の性能向上の観点から、より酸化され難い電解液が望まれていた。一般的には、電解液は酸化および還元を受け難いことが好ましく、言い換えると、電位窓が広い電解液が望まれている。

【0004】

一方、電解液に BF_3 錯体を添加したリチウム二次電池等が知られている。例えば特許文献1においては、容量減衰率抑制添加剤として BF_3 錯体を用いた非水系リチウム電池が開示されている。特許文献1は、添加剤として BF_3 錯体を用いることにより、長期使用に伴うリチウム二次電池等の容量低下の防止を図るものであった。また、特許文献2においては、三フッ化ホウ素のウェルナー型錯体を含む非水電解質二次電池が開示されている。特許文献2は、添加剤として BF_3 錯体を用いることにより、 LiF 等のハロゲンリチウムの被膜が負極表面に生じることを防止し、電池インピーダンスの増加を抑制することを目的とするものであった。また、特許文献3には、電極活物質に、さらに BF_3 錯体等の両性化合物を含むリチウム二次電池用電極活物質が開示されている。

【0005】

このような BF_3 錯体は、一般的に耐酸化性に優れているため、電解液の広電位窓化を図る可能性を有しているものの、 BF_3 錯体単体は通常、支持塩を溶解しないため、他の溶剤と混合する必要があり、結果として十分に広電位窓化を図ることは困難であった。

【0006】

また、特許文献4および5においては、 $\text{B}(\text{OR})_3$ (R はアルキル基である。)で表されるボレート系化合物が開示されている。これらのボレート系化合物は低粘度で広い温度範囲にわたって液状であり、 Li 二次電池等の電解液溶媒として有用である。しかしながら、これらのボレート系化合物は、上記の BF_3 錯体のように、電気陰性度の高いフッ素を有していないため、ルイス酸性が低く酸化分解され易いという問題があった。

【0007】

また、特許文献6においては、 $\text{B}(\text{OR})_2\text{X}$ (R はアルキル基であり、 X はハロゲンである。)で表されるボレート系化合物を溶媒として用いた電解液が開示されている。しかしながら、実際に合成したボレート系化合物は、 R がアルキル基である場合しか開示されていなかった。

【特許文献1】特開平11-149943号公報

【特許文献2】特開2000-138072号公報

【特許文献3】特表2005-510017号公報

【特許文献4】特表2001-519589号公報

【特許文献5】特開平11-3728号公報

【特許文献6】特表平11-514790号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、リチウム塩等に対する溶解性が良好であり、かつ耐酸化性に優れた電解液用溶媒等として有用な新規ボレート系化合物を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明においては、下記一般式(1)で表されることを特徴とするボレート系化合物を提供する。本発明によれば、ボレート系化合物が分子中にF原子を2個有していることから、対酸化性に優れており、例えば電気化学的安定性に優れた溶媒として有用なボレート系化合物とすることができる。なお、一般式(1)中、 p は

10

20

30

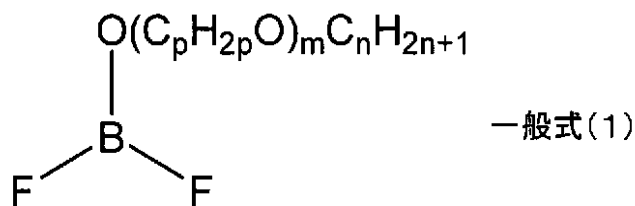
40

50

1 ~ 5 の整数であり、m は 1 ~ 15 の整数であり、n は 1 ~ 3 の整数である。

【0010】

【化1】



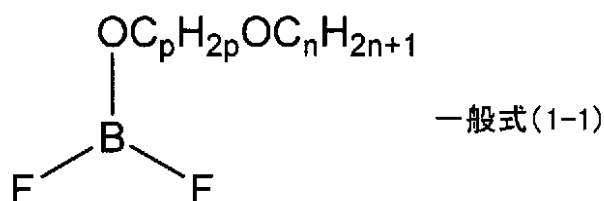
10

【0011】

上記発明においては、下記一般式(1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1)におけるmを1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(1-1)中、pは1~5の整数であり、nは1~3の整数である。

【0012】

【化2】



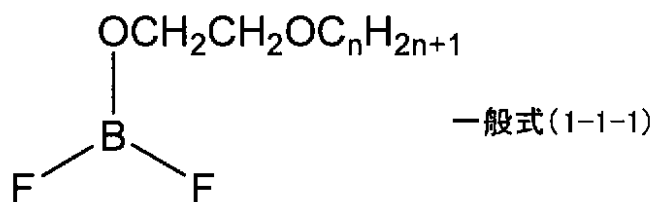
20

【0013】

上記発明においては、下記一般式(1-1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1-1)におけるpを2とすることにより、電気化学デバイス用電解液の溶媒等としてさらに有用なボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(1-1-1)中、nは1~3の整数である。

【0014】

【化3】



30

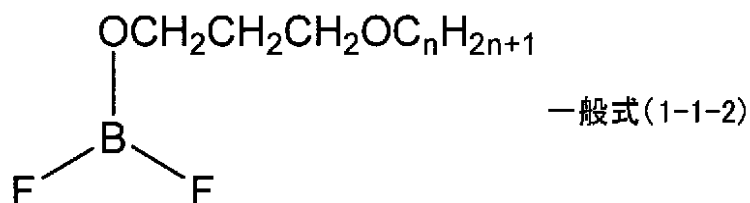
【0015】

上記発明においては、下記一般式(1-1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1-1)におけるpを3とすることにより、さらに粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(1-1-2)中、nは1~3の整数である。

40

【0016】

【化4】



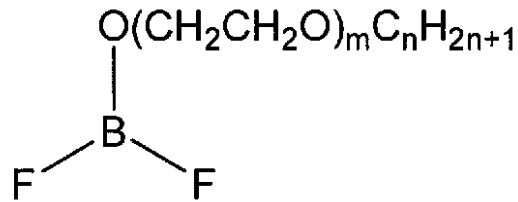
【0017】

50

上記発明においては、下記一般式(1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1)におけるpを2とすることにより、エーテル結合を適度な間隔で配置でき、化学的安定性に優れたボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(1-2)中、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。

【0018】

【化5】



一般式(1-2)

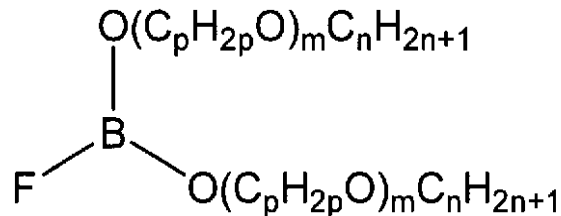
10

【0019】

また、本発明においては、下記一般式(2)で表されることを特徴とするボレート系化合物を提供する。本発明によれば、ボレート系化合物が分子中にF原子を1個有していることから、対酸化性に優れており、例えば電気化学的安定性に優れた溶媒として有用なボレート系化合物とすることができる。なお、一般式(2)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。

【0020】

【化6】



一般式(2)

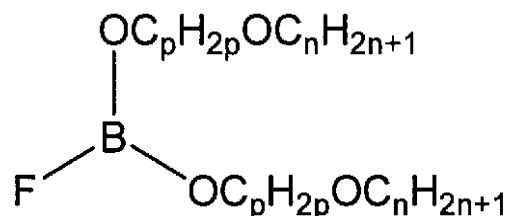
20

【0021】

上記発明においては、下記一般式(2-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2)におけるmを1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(2-1)中、pは1～5の整数であり、nは1～3の整数である。

【0022】

【化7】



一般式(2-1)

30

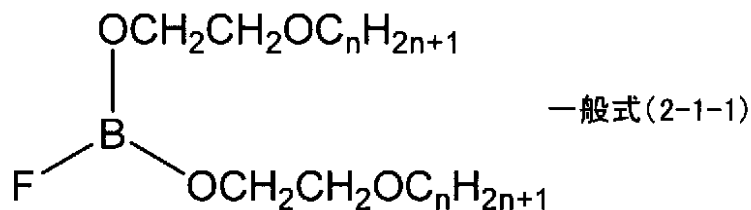
40

【0023】

上記発明においては、下記一般式(2-1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2-1)におけるpを2とすることにより、電気化学デバイス用電解液の溶媒等としてさらに有用なボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(2-1-1)中、nは1～3の整数である。

【0024】

【化 8】



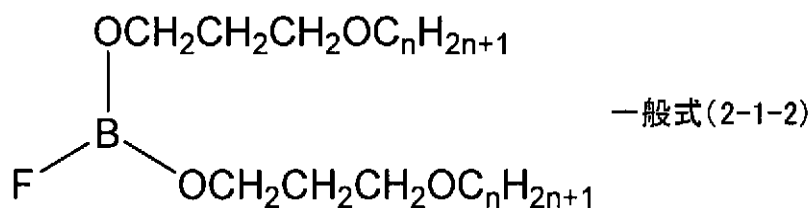
【0025】

上記発明においては、下記一般式(2-1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2-1)におけるpを3とすることにより、さらに粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(2-1-2)中、nは1～3の整数である。

10

【0026】

【化 9】



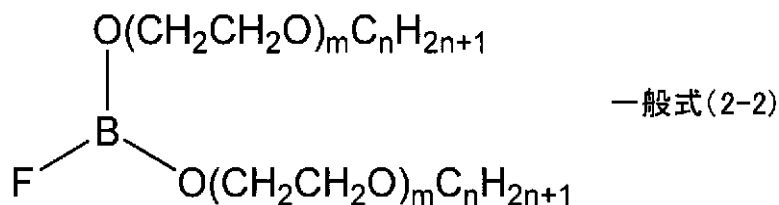
20

【0027】

上記発明においては、下記一般式(2-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2)におけるpを2とすることにより、エーテル結合を適度な間隔で配置でき、化学的安定性に優れたボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(2-2)中、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。

【0028】

【化 10】



30

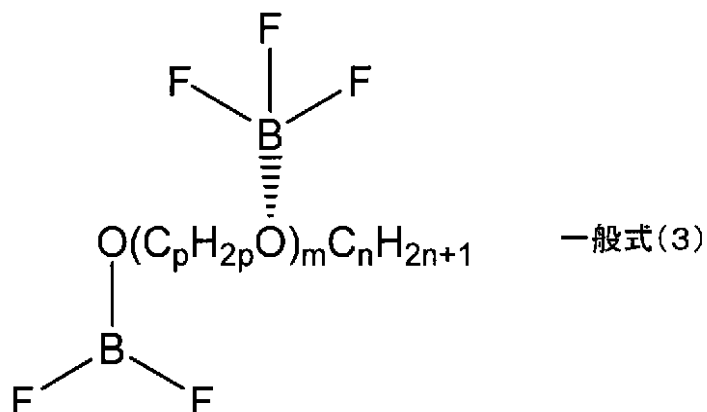
【0029】

また、本発明においては、下記一般式(3)で表されることを特徴とするボレート系化合物を提供する。本発明によれば、エーテル酸素にBF₃が配位していることから、分子間の配位結合による多量体化が起こり難くなるため、粘度が下がり、リチウムイオン等の伝導度が向上するという利点を有する。なお、一般式(3)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。

40

【0030】

【化 1 1】



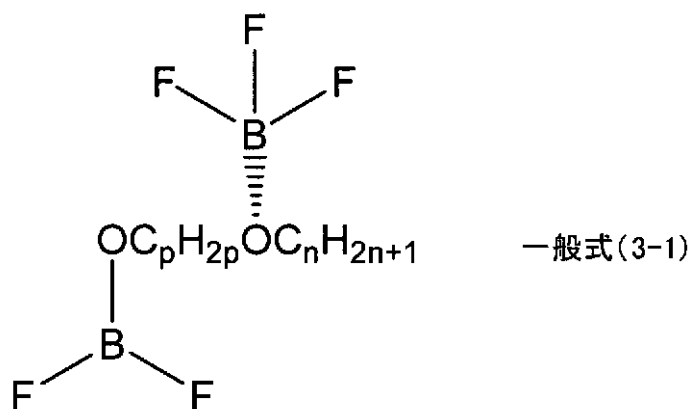
10

【0 0 3 1】

上記発明においては、下記一般式(3-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(3)における m を1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。なお、一般式(3-1)中、 p は1～5の整数であり、 n は1～3の整数である。

【0 0 3 2】

【化 1 2】



20

30

【0 0 3 3】

また、本発明においては、上述したボレート系化合物と、支持塩とを含有することを特徴とする電気化学デバイス用電解液を提供する。

【0 0 3 4】

本発明によれば、上記ボレート系化合物を用いることにより、電位窓の広い電気化学デバイス用電解液を得ることができる。

【0 0 3 5】

また、本発明においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液とを有するリチウム二次電池であって、上記電解液が、上述した電気化学デバイス用電解液であることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

40

【0 0 3 6】

本発明によれば、上記ボレート系化合物を含有する電解液を用いることにより、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

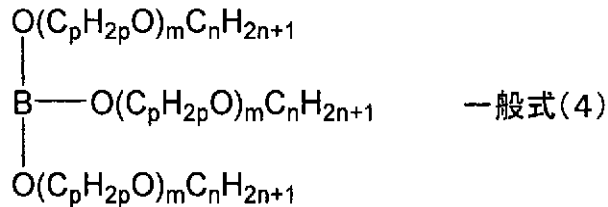
【0 0 3 7】

また、本発明においては、下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、

【0 0 3 8】

50

【化 1 3】

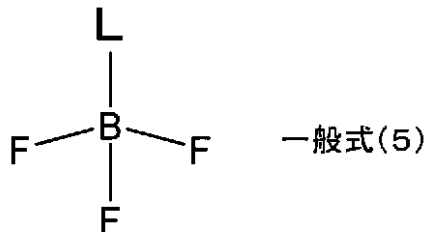


【0 0 3 9】

(一般式(4)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

【0 0 4 0】

【化 1 4】



20

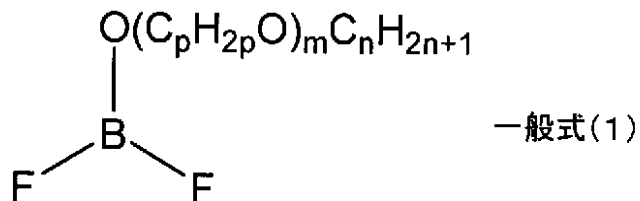
【0 0 4 1】

(一般式(5)中、 L はホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、2.0モル～2.4モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(1)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法を提供する。

【0 0 4 2】

【化 1 5】



30

【0 0 4 3】

(一般式(1)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

本発明によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記 BF_3 錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式(1)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

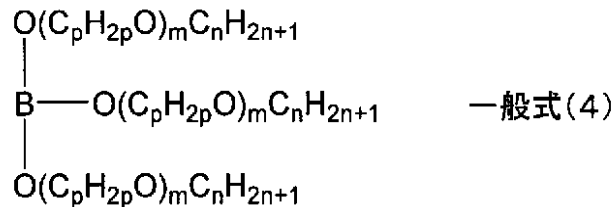
【0 0 4 4】

また、本発明においては、下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、

40

【0 0 4 5】

【化 1 6】

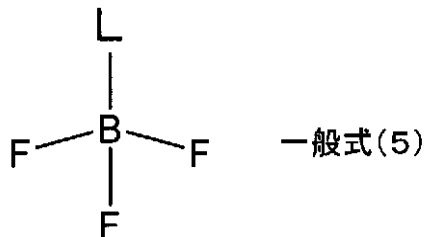


【 0 0 4 6】

(一般式(4)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。)

【 0 0 4 7】

【化 1 7】



20

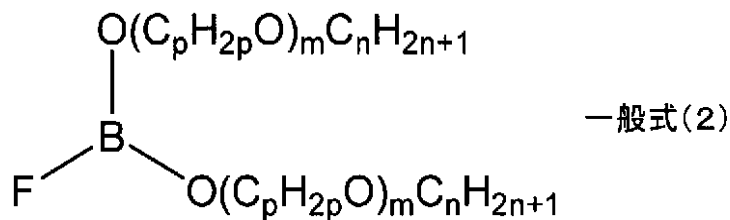
【 0 0 4 8】

(一般式(5)中、Lはホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、0.4モル～0.6モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(2)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法を提供する。

【 0 0 4 9】

【化 1 8】



30

【 0 0 5 0】

(一般式(2)中、pは1～5の整数であり、mは1～15の整数であり、nは1～3の整数である。)

本発明によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記BF₃錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式(2)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

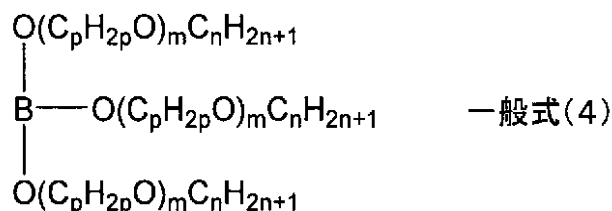
40

【 0 0 5 1】

また、本発明においては、下記一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、下記一般式(5)で表されるBF₃錯体とを用意し、

【 0 0 5 2】

【化 1 9】



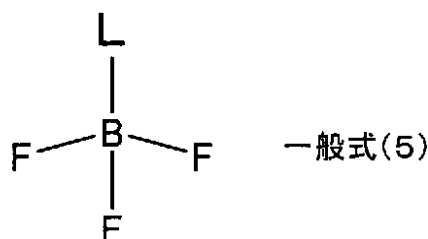
【 0 0 5 3】

(一般式(4)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

10

【 0 0 5 4】

【化 2 0】



【 0 0 5 5】

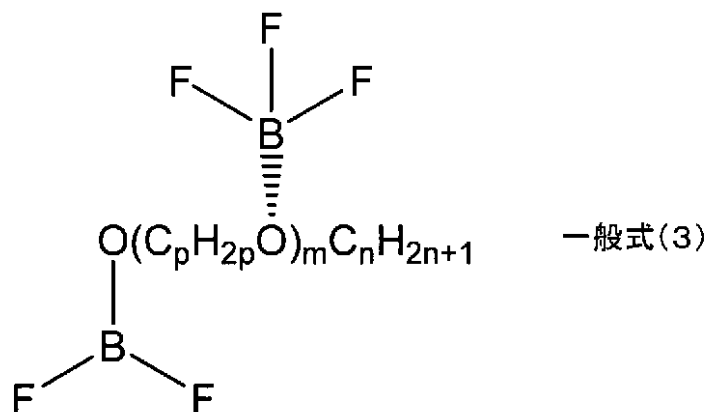
20

(一般式(5)中、 L はホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。)

上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、上記 BF_3 錯体を3.0モル～6.0モルの範囲内で添加し反応させることにより、下記一般式(3)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするボレート系化合物の製造方法を提供する。

【 0 0 5 6】

【化 2 1】



30

【 0 0 5 7】

(一般式(3)中、 p は1～5の整数であり、 m は1～15の整数であり、 n は1～3の整数である。)

40

本発明によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記 BF_3 錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式(3)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

【発明の効果】

【 0 0 5 8】

本発明においては、リチウム塩等に対する溶解性が良好であり、かつ耐酸化性に優れた電解液用溶媒等として有用な新規ボレート系化合物を提供することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 5 9 】

以下、本発明のボレート系化合物およびその製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 6 0 】

A . ボレート系化合物

まず、本発明のボレート系化合物について説明する。本発明のリチウム塩は、一般式 (1) で表されるボレート系化合物 (第一実施態様) と、一般式 (2) で表されるボレート系化合物 (第二実施態様) と、一般式 (3) で表されるボレート系化合物 (第三実施態様) と、に大別することができる。以下、本発明のボレート系化合物について、実施態様ごとに説明する。

【 0 0 6 1 】

10

1 . 第一実施態様

まず、本発明のボレート系化合物の第一実施態様について説明する。本実施態様のボレート系化合物は、上述した一般式 (1) で表されることを特徴とするものである。

【 0 0 6 2 】

本実施態様によれば、ボレート系化合物が分子中に F 原子を 2 個有していることから、対酸化性に優れており、例えば電気化学的安定性に優れた溶媒として有用なボレート系化合物とすることができる。さらに、本実施態様のボレート系化合物は、リチウム塩等を溶解することができるため、例えば電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として用いることができる。また、本実施態様のボレート系化合物は、アルキル鎖 $C_p H_{2p}$ とアルキル基 $C_n H_{2n+1}$ との間にエーテル結合を有することから、電子供与性が下がり $B O - C_p H_{2p}$ 間の結合が安定化する。そのため、水との反応性が低くなり、大気中で白煙を発して分解しなくなるという利点を有する。その結果、本実施態様のボレート系化合物を大気中で扱うことが可能となり、電池製造が容易となるという利点も有する。

20

【 0 0 6 3 】

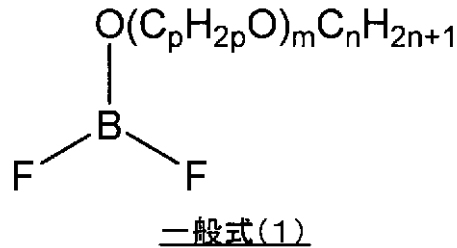
(1) ボレート系化合物の構造

本実施態様のボレート系化合物の構造について説明する。一般式 (1) において、 p は、通常 1 ~ 5 の整数であり、中でも 2 ~ 4 の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $p = 2$ または $p = 3$ であることが好ましい。 m は、通常 1 ~ 15 の整数であり、中でも 1 ~ 6 の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $m = 1$ であることが好ましい。 n は、通常 1 ~ 3 の整数であり、中でも 1 ~ 2 の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $n = 1$ であることが好ましい。下記に本実施態様のボレート系化合物を例示する。

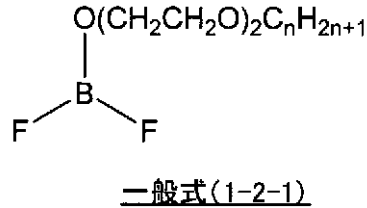
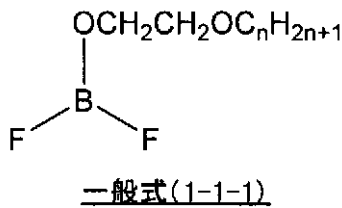
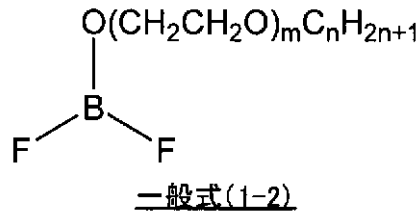
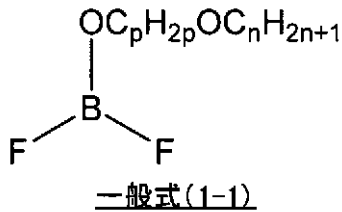
30

【 0 0 6 4 】

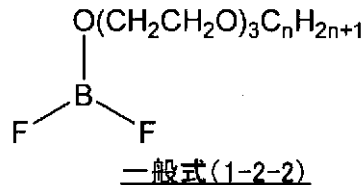
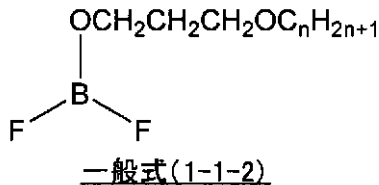
【化 2 2】



10



20



30

【0065】

本実施態様においては、一般式(1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1)におけるmを1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。

【0066】

本実施態様においては、一般式(1-1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1-1)におけるpを2とすることにより、電気化学デバイス用電解液の溶媒等としてさらに有用なボレート系化合物を得ることができるからである。

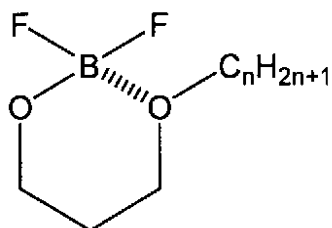
【0067】

本実施態様においては、一般式(1-1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1-1)におけるpを3とすることにより、さらに粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。一般式(1-1-2)で表されるボレート系化合物は、上述した一般式(1-1-1)で表されるボレート系化合物と比較して、アルキル鎖の炭素数が増加し、分子量が増加しているため、通常であれば粘度が上昇すると考えられる。しかしながら、アルキル鎖の炭素数(C_pH_{2p} に相当する部分)を3にすることにより、6員環の安定な自己錯体となることができ、多量体化が起こり難くなるため、粘度が下がり、リチウムイオン等の伝導度が向上する。

40

【0068】

【化 2 3】



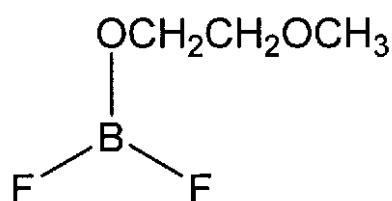
【0069】

10

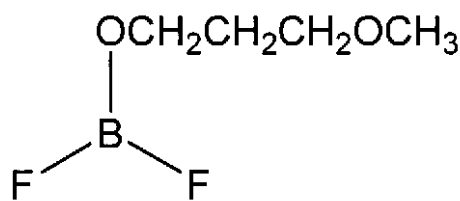
特に、本実施態様においては、下記構造式(1-1-1a)または下記構造式(1-1-2a)で表されるボレート系化合物が好ましい。

【0070】

【化 2 4】



構造式(1-1-1a)



構造式(1-1-2a)

20

【0071】

本実施態様においては、一般式(1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(1)におけるpを2とすることにより、エーテル結合を適度な間隔で配置でき、化学的安定性に優れたボレート系化合物を得ることができるからである。また、本実施態様においては、一般式(1-2-1)または一般式(1-2-2)で表されるボレート系化合物であることが好ましい。

【0072】

本実施態様のボレート系化合物は、赤外分光(IR)法、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{11}B -NMR、および ^{19}F -NMR等により同定することができる。

30

【0073】

(2) ボレート系化合物の用途

次に、本実施態様のボレート系化合物の用途について説明する。本実施態様のボレート系化合物は通常液体であり、一般的なりチウム二次電池等に用いられるリチウム塩(支持塩)を溶解させることができる。そのため、例えば、電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として有用である。すなわち、本実施態様においては、一般式(1)で表されることを特徴とする電気化学デバイス用電解液の溶媒を提供することができる。

【0074】

また、本実施態様においては、一般式(1)で表されるボレート系化合物と、支持塩とを含有する電気化学デバイス用電解液を提供することができる。本実施態様によれば、上記ボレート系化合物を用いることにより、電位窓の広い電気化学デバイス用電解液を得ることができる。

40

【0075】

上記支持塩としては、電解液の用途により異なるものであるが、例えば、Li塩、Na塩および四級アンモニウム塩等を挙げることができ、中でもLi塩が好ましい。二次電池として有用なりチウム二次電池に用いることができるからである。さらに上記リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSIと称する場合がある。)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LiBETIと称する場合がある。)、 LiPF_6 、 LiBF_4 および LiClO_4 等を挙げることができ、中でもLiTFSIおよび LiPF_6 が

50

好ましい。

【0076】

一般式(1)で表されるボレート系化合物は、電気化学デバイス用電解液の溶媒全体に対して、例えば1重量%～100重量%の範囲内で含有されていることが好ましい。電解液の広電位窓化を図るという観点からは、一般式(1)で表されるボレート系化合物の割合が高いことが好ましく、具体的には5重量%以上、中でも10重量%以上、特に30重量%以上であることが好ましい。

【0077】

一般式(1)とともに用いられる電解液用溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、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、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフラン等を挙げることができる。上記電解液用溶媒は単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

【0078】

本実施態様の電解液を用いることができる電気化学デバイスとしては、具体的には、一次電池、二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、センサ等を挙げることができる。中でも、本実施態様の電気化学デバイス用電解液を二次電池または電気二重層キャパシタに用いることが好ましく、特に、リチウム二次電池に用いることが好ましい。

【0079】

すなわち、本実施態様においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液とを有するリチウム二次電池であって、上記電解液が、上記の電気化学デバイス用電解液であることを特徴とするリチウム二次電池を提供することができる。本実施態様によれば、上記ボレート系化合物を含有する電解液を用いることにより、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池を得ることができる。さらに、上記リチウム二次電池は、角型、円筒型、ラミネート型、コイン型のいずれであっても良い。

【0080】

2. 第二実施態様

次に、本発明のボレート系化合物の第二実施態様について説明する。本実施態様のボレート系化合物は、上述した一般式(2)で表されることを特徴とするものである。

【0081】

本実施態様によれば、ボレート系化合物が分子中にF原子を1個有していることから、対酸化性に優れており、例えば電気化学的安定性に優れた溶媒として有用なボレート系化合物とすることができる。さらに、本実施態様のボレート系化合物は、リチウム塩等を溶解することができるため、例えば電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として用いることができる。また、本実施態様のボレート系化合物は、上述した一般式(1)で表されるボレート系化合物と比較して粘度が低いため、例えば低温特性に優れた電気化学デバイス用電解液を得ることができるという利点を有する。

【0082】

本実施態様のボレート系化合物の粘度が、上述した一般式(1)で表されるボレート系化合物粘度と比較して低い理由は、よりルイス酸性が低い点が考えられる。ルイス酸性が低くなることにより、分子間の配位結合による多量体化が起こり難くなり、その結果、粘度が低下していると考えられる。また、リチウムイオン等の伝導度の向上も期待できる。エーテル結合における回転自由度が向上すること、粘度の低下やリチウムイオン等の伝導度の向上に寄与すると考えられる。

【0083】

(1) ボレート系化合物の構造

本実施態様のボレート系化合物の構造について説明する。一般式(2)において、pは、通常1～5の整数であり、中でも2～4の整数であることが好ましい。特に、本実施態

10

20

30

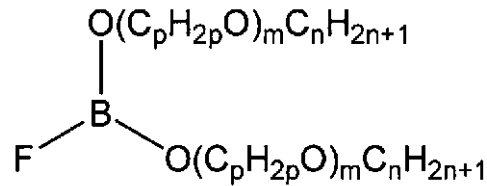
40

50

様においては、 $p = 2$ または $p = 3$ であることが好ましい。 m は、通常 $1 \sim 15$ の整数であり、中でも $1 \sim 6$ の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $m = 1$ であることが好ましい。 n は、通常 $1 \sim 3$ の整数であり、中でも $1 \sim 2$ の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $n = 1$ であることが好ましい。下記に本実施態様のボレート系化合物を例示する。

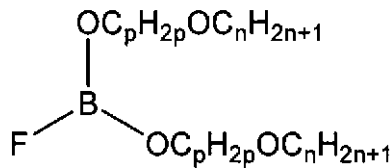
【 0 0 8 4 】

【 化 2 5 】

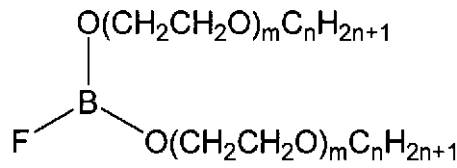


一般式(2)

10

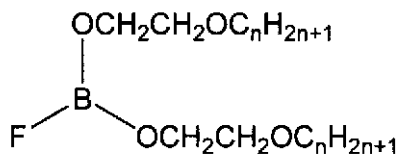


一般式(2-1)

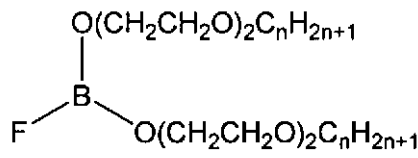


一般式(2-2)

20

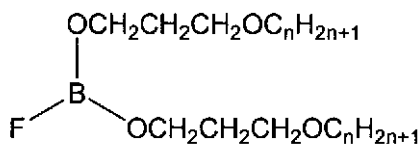


一般式(2-1-1)

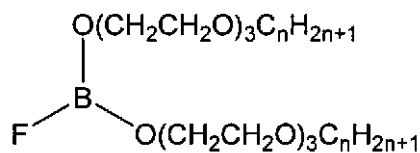


一般式(2-2-1)

30



一般式(2-1-2)



一般式(2-2-2)

【 0 0 8 5 】

本実施態様においては、一般式(2-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2)における m を1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。

40

【 0 0 8 6 】

本実施態様においては、一般式(2-1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2-1)における p を2とすることにより、電気化学デバイス用電解液の溶媒等としてさらに有用なボレート系化合物を得ることができるからである。

【 0 0 8 7 】

本実施態様においては、一般式(2-1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2-1)における p を3とすることにより、さらに粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。

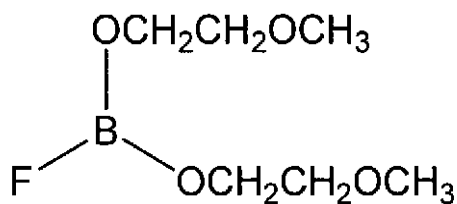
50

【0088】

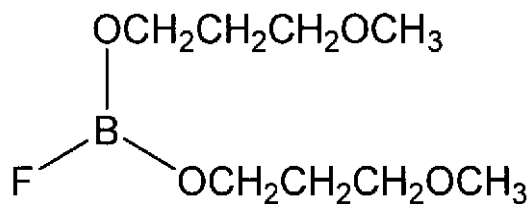
特に、本実施態様においては、下記構造式(2-1-1a)または下記構造式(2-1-2a)で表されるボレート系化合物が好ましい。

【0089】

【化26】



構造式(2-1-1a)



構造式(2-1-2a)

10

【0090】

本実施態様においては、一般式(2-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(2)におけるpを2とすることにより、エーテル結合を適度な間隔で配置でき、化学的安定性に優れたボレート系化合物を得ることができるからである。また、本実施態様においては、一般式(2-2-1)または一般式(2-2-2)で表されるボレート系化合物であることが好ましい。

【0091】

本実施態様のボレート系化合物は、赤外分光(IR)法、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{11}B -NMR、および ^{19}F -NMR等により同定することができる。

20

【0092】

(2) ボレート系化合物の用途

次に、本実施態様のボレート系化合物の用途について説明する。本実施態様のボレート系化合物は通常液体であり、一般的なリチウム二次電池等に用いられるリチウム塩(支持塩)を溶解させることができる。そのため、例えば、電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として有用である。すなわち、本実施態様においては、一般式(2)で表されることを特徴とする電気化学デバイス用電解液の溶媒を提供することができる。また、本実施態様においては、一般式(2)で表されるボレート系化合物と、支持塩とを含有する電気化学デバイス用電解液を提供することができる。さらに、本実施態様においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液とを有するリチウム二次電池であって、上記電解液が、上記の電気化学デバイス用電解液であることを特徴とするリチウム二次電池を提供することができる。これらの詳細については、上記「1. 第一実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

30

【0093】

3. 第三実施態様

次に、本発明のボレート系化合物の第三実施態様について説明する。本実施態様のボレート系化合物は、上述した一般式(3)で表されることを特徴とするものである。

40

【0094】

本実施態様によれば、エーテル酸素に BF_3 が配位していることから、分子間の配位結合による多量体化が起こり難くなるため、粘度が下がり、リチウムイオン等の伝導度が向上するという利点を有する。さらに、本実施態様のボレート系化合物は、リチウム塩等を溶解することができるため、例えば電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として用いることができる。

【0095】

(1) ボレート系化合物の構造

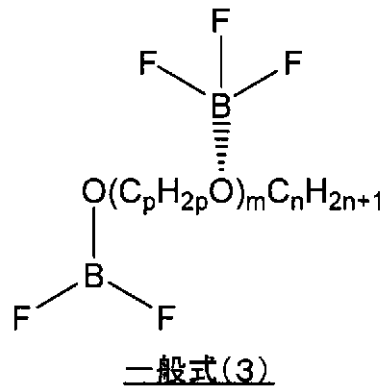
本実施態様のボレート系化合物の構造について説明する。一般式(3)において、pは、通常1~5の整数であり、中でも2~4の整数であることが好ましい。特に、本実施態

50

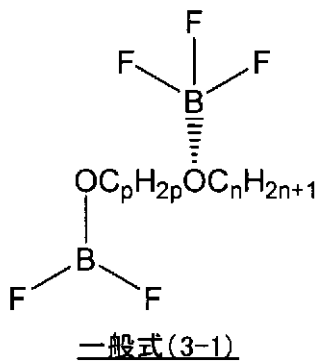
様においては、 $p = 2$ または $p = 3$ であることが好ましい。 m は、通常 $1 \sim 15$ の整数であり、中でも $1 \sim 6$ の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $m = 1$ であることが好ましい。 n は、通常 $1 \sim 3$ の整数であり、中でも $1 \sim 2$ の整数であることが好ましい。特に、本実施態様においては、 $n = 1$ であることが好ましい。下記に本実施態様のボレート系化合物を例示する。

【0096】

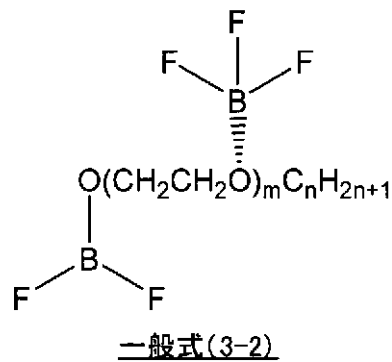
【化27】



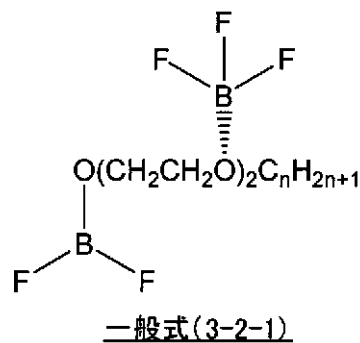
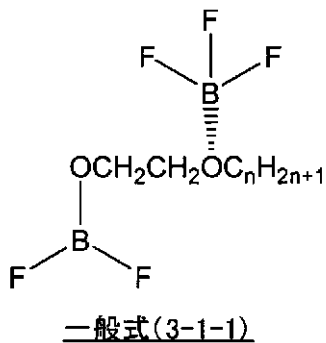
10



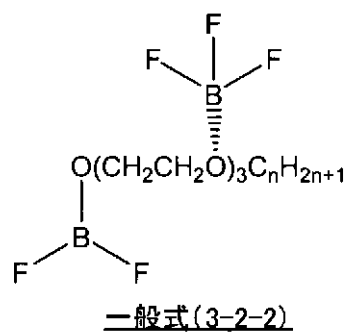
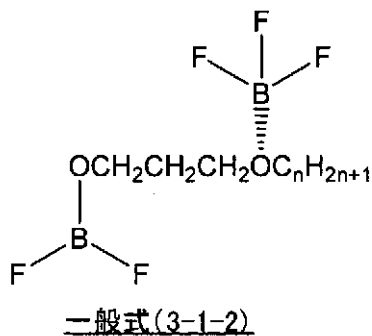
20



30



40



50

【 0 0 9 7 】

本実施態様においては、一般式(3-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(3)における m を1とすることにより、分子量が低くなり、粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。

【 0 0 9 8 】

本実施態様においては、一般式(3-1-1)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(3-1)における p を2とすることにより、電気化学デバイス用電解液の溶媒等としてさらに有用なボレート系化合物を得ることができるからである。

【 0 0 9 9 】

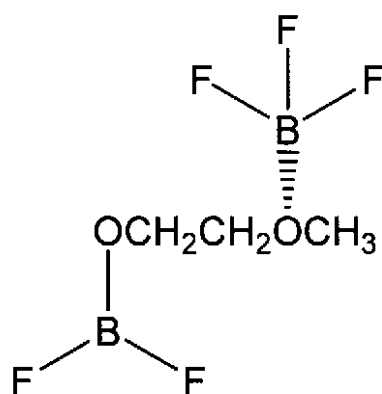
本実施態様においては、一般式(3-1-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(3-1)における p を3とすることにより、さらに粘度の低いボレート系化合物を得ることができるからである。

【 0 1 0 0 】

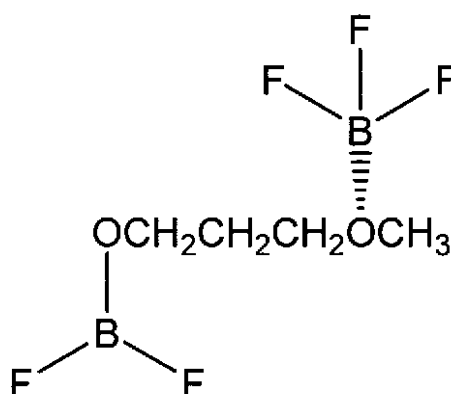
特に、本実施態様においては、下記構造式(3-1-1a)または下記構造式(3-1-2a)で表されるボレート系化合物が好ましい。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 8 】



構造式(3-1-1a)



構造式(3-1-2a)

【 0 1 0 2 】

本実施態様においては、一般式(3-2)で表されるボレート系化合物が好ましい。上記一般式(3)における p を2とすることにより、エーテル結合を適度な間隔で配置でき、化学的安定性に優れたボレート系化合物を得ることができるからである。なお、本実施態様のボレート系化合物が複数のエーテル結合を有している場合は、そのエーテル結合の少なくとも一つに BF_3 が配位していれば良い。また、本実施態様においては、一般式(3-2-1)または一般式(3-2-2)で表されるボレート系化合物であることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

本実施態様のボレート系化合物は、赤外分光(IR)法、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{11}B -NMR、および ^{19}F -NMR等により同定することができる。

【 0 1 0 4 】

(2) ボレート系化合物の用途

次に、本実施態様のボレート系化合物の用途について説明する。本実施態様のボレート系化合物は通常液体であり、一般的なりチウム二次電池等に用いられるリチウム塩(支持塩)を溶解させることができる。そのため、例えば、電気化学デバイス用電解液の溶媒または添加剤として有用である。すなわち、本実施態様においては、一般式(3)で表されることを特徴とする電気化学デバイス用電解液の溶媒を提供することができる。また、本実施態様においては、一般式(3)で表されるボレート系化合物と、支持塩とを含有する電気化学デバイス用電解液を提供することができる。さらに、本実施態様においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負

10

20

30

40

50

極層の間に設置されたセパレータと、少なくとも上記セパレータに含浸された電解液とを有するリチウム二次電池であって、上記電解液が、上記の電気化学デバイス用電解液であることを特徴とするリチウム二次電池を提供することができる。これらの詳細については、上記「１．第一実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【 0 1 0 5 】

B．ボレート系化合物の製造方法

次に、本発明のボレート系化合物の製造方法について説明する。本発明のボレート系化合物の製造方法は、一般式（１）で表されるボレート系化合物を製造する態様（第四実施態様）と、一般式（２）で表されるボレート系化合物を製造する態様（第五実施態様）と、一般式（３）で表されるボレート系化合物を製造する態様（第六実施態様）とに大別することができる。以下、本発明のボレート系化合物の製造方法について、実施態様ごとに説明する。

10

【 0 1 0 6 】

１．第四実施態様

まず、本発明のボレート系化合物の製造方法の第四実施態様について説明する。本実施態様のボレート系化合物の製造方法は、上述した一般式（４）で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式（５）で表される BF_3 錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料 1 モルに対して、2.0 モル～2.4 モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式（１）で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするものである。

20

【 0 1 0 7 】

本実施態様によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記 BF_3 錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式（１）で表されるボレート系化合物を得ることができる。また、本実施態様により得られるボレート系化合物とは構成が異なるものの、一般式 BF_2OR または $\text{BF}(\text{OR})_2$ （それぞれ R はアルキル基である。）を得る方法として、 $\text{B}(\text{OR})_3$ の溶液に BF_3 ガスを吹き込んで飽和させて合成する方法が知られている（J.inorg.nucl.Chem., Vol.29, pp943-949(1967)）。しかしながら、この BF_3 ガスを用いる方法では、反応のコントロールが困難であるという問題、および BF_3 ガスそのものが毒性の高い物質であり、安全上好ましくないという問題があった。これに対して、本実施態様においては、取扱いの容易な BF_3 錯体（例えば $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ）を出発原料とすることで、反応を厳密にコントロールでき、目的のボレート系化合物を安全に得ることができるという利点を有する。

30

【 0 1 0 8 】

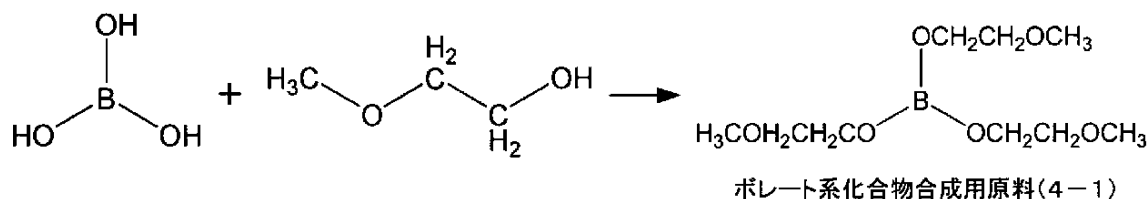
次に、本実施態様のボレート系化合物の製造方法の一例について、下記の反応スキーム A を用いて説明する。

【 0 1 0 9 】

【化 2 9】

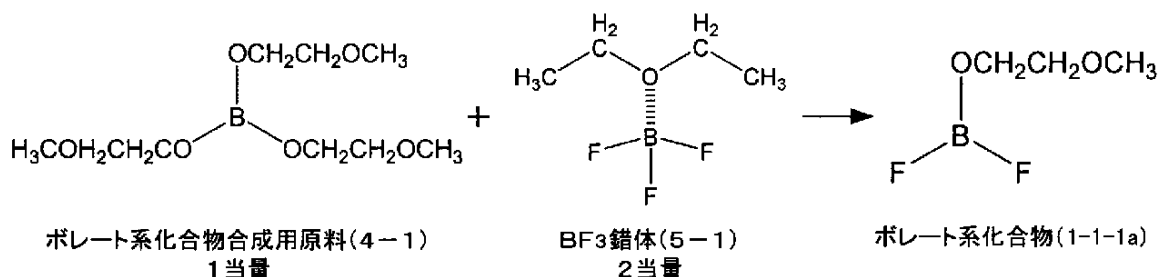
反応スキームA

(反応1)



10

(反応2)



20

【0110】

反応1は、ホウ酸(H₃BO₃)と、メトキシエタノールとを反応させることにより、ホウ酸エステルであるボレート系化合物合成用原料(4-1)を得る反応である。反応2は、反応1で得られたボレート系化合物合成用原料(4-1)1当量に対して、BF₃錯体(5-1)2当量を仕込み反応させることにより、ボレート系化合物(1-1-1a)を得る反応である。この反応2は、ボレート系化合物合成用原料(4-1)およびBF₃錯体(5-1)の仕込み量を調整することにより、上記のボレート系化合物(1-1-1a)を得ることも可能であり、後述するボレート系化合物(2-1-1a)やボレート系化合物(3-1-1a)を得ることも可能である。また、上記のメトキシエタノールをメトキシプロパノールに代えることにより、後述するボレート系化合物(1-1-2a)、ボレート系化合物(2-1-2a)やボレート系化合物(3-1-2a)等を得ることができる。

30

以下、本実施態様のボレート系化合物の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0111】

(1) 合成工程

まず、本実施態様における合成工程について説明する。本実施態様における合成工程は、上述した一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式(5)で表されるBF₃錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、上記BF₃錯体を2.0モル~2.4モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式(1)で表されるボレート系化合物を合成する工程である。

40

【0112】

本実施態様に用いられるボレート系化合物合成用原料は、上述した一般式(4)で表されるものである。一般式(4)におけるp、m、nについては、上記「A. ボレート系化合物 1. 第一実施態様」に記載されている一般式(1)のp、m、nと同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0113】

本実施態様に用いられるボレート系化合物合成用原料の合成方法は、上記一般式(4)で表される化合物を得ることができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば上述した反応1に記載したように、ホウ酸およびアルコールを反応させるエステル化反

50

応等を挙げることができる。

【0114】

本実施態様に用いられる BF_3 錯体は、一般式(5)で表されるものである。また、上記 BF_3 錯体は、通常、常温(25)で液体の物質である。一般式(5)において、Lはホウ素に配位可能な非共有電子対を有する分子である。上記Lとしては、ホウ素に配位可能であり、液体の BF_3 錯体を与えることができるものであれば特に限定されるものではないが、例えばジエチルエーテル(Et_2O)、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルエーテル(Me_2O)等を挙げることができ、中でもジエチルエーテルが好ましい。すなわち、本実施態様においては、上記が、上述した反応2に記載した BF_3 -ジエチルエーテル錯体(BF_3 錯体(5-1))であることが好ましい。

10

【0115】

本実施態様においては、ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、通常 BF_3 錯体を2.0モル~2.4モルの範囲内で反応させるが、 BF_3 錯体を2.0モル~2.2モルの範囲内で反応させることが好ましく、 BF_3 錯体を2.0モル~2.1モルの範囲内で反応させることがより好ましい。上記範囲内であれば、一般式(1)で表されるボレート系化合物を効率良く合成することができるからである。

【0116】

ボレート系化合物合成用原料および BF_3 錯体を反応させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、両者を混合し、窒素フローしながら攪拌する方法等を挙げることができる。ボレート系化合物合成用原料および BF_3 錯体の合成温度は、特に限定されるものではないが、常温であることが好ましい。本実施態様においては、ボレート系化合物合成用原料および BF_3 錯体を反応させた後に通常、蒸留を行うことにより、一般式(1)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

20

【0117】

なお、本実施態様により得られる、一般式(1)で表されるボレート系化合物の詳細については、上記「A.ボレート系化合物 1.第一実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0118】

2.第五実施態様

次に、本発明のボレート系化合物の製造方法の第五実施態様について説明する。本実施態様のボレート系化合物の製造方法は、上述した一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、0.4モル~0.6モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式(2)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするものである。

30

【0119】

本実施態様によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記 BF_3 錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式(2)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

【0120】

次に、本実施態様のボレート系化合物の製造方法の一例について、下記の反応スキームBを用いて説明する。

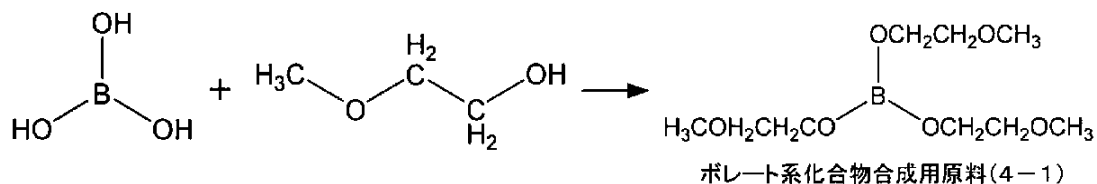
40

【0121】

【化 3 0】

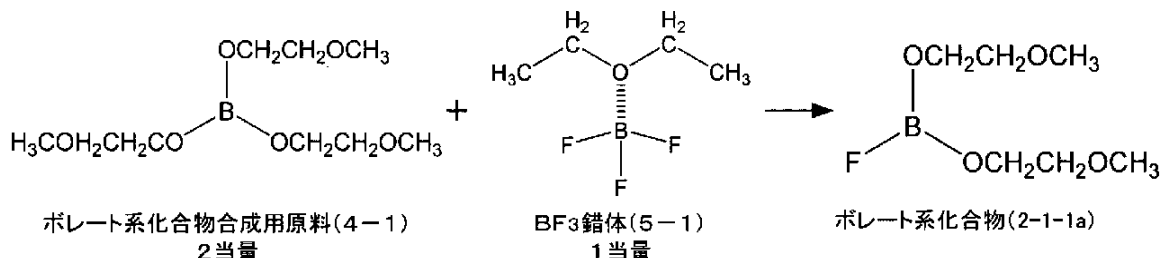
反応スキームB

(反応1)



10

(反応3)



20

【0 1 2 2】

反応1は、ホウ酸(H₃BO₃)と、メトキシエタノールとを反応させることにより、ホウ酸エステルであるボレート系化合物合成用原料(4-1)を得る反応である。反応3は、反応1で得られたボレート系化合物合成用原料(4-1)2当量に対して、BF₃錯体(5-1)1当量を仕込み反応させることにより、ボレート系化合物(2-1-1a)を得る反応である。この反応3は、上述した反応スキームAの反応2と比較して、ボレート系化合物合成用原料(4-1)の使用量が多くなる。

以下、本実施態様のボレート系化合物の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0 1 2 3】

(1) 合成工程

まず、本実施態様における合成工程について説明する。本実施態様における合成工程は、上述した一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式(5)で表されるBF₃錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、上記BF₃錯体を0.4モル～0.6モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式(2)で表されるボレート系化合物を合成する工程である。

30

【0 1 2 4】

特に、本実施態様においては、ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、BF₃錯体を0.5モル～0.52モルの範囲内で反応させることが好ましい。上記範囲内であれば、一般式(2)で表されるボレート系化合物を効率良く合成することができるからである。

40

【0 1 2 5】

なお、本実施態様に用いられるボレート系化合物合成用原料およびBF₃錯体について、並びにボレート系化合物合成用原料およびBF₃錯体の合成条件等については、上記「1. 第四実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本実施態様により得られる、一般式(2)で表されるボレート系化合物の詳細についても、上記「A. ボレート系化合物 2. 第二実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0 1 2 6】

3. 第六実施態様

次に、本発明のボレート系化合物の製造方法の第六実施態様について説明する。本実施

50

態様のボレート系化合物の製造方法は、上述した一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、上記 BF_3 錯体を3.0モル～6.0モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式(3)で表されるボレート系化合物を合成する合成工程を有することを特徴とするものである。

【0127】

本実施態様によれば、上記ボレート系化合物合成用原料と、上記 BF_3 錯体とを所定の割合で添加し反応させることにより、耐酸化性に優れた、上記一般式(3)で表されるボレート系化合物を得ることができる。

【0128】

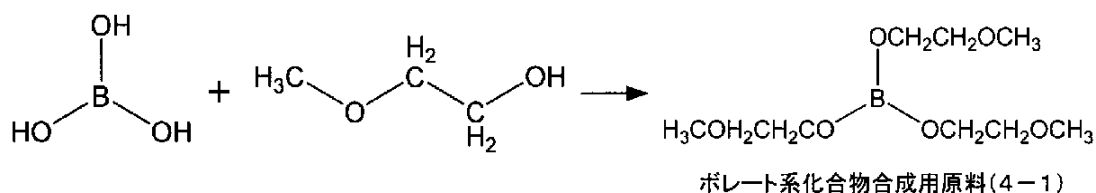
次に、本実施態様のボレート系化合物の製造方法の一例について、下記の反応スキームCを用いて説明する。

【0129】

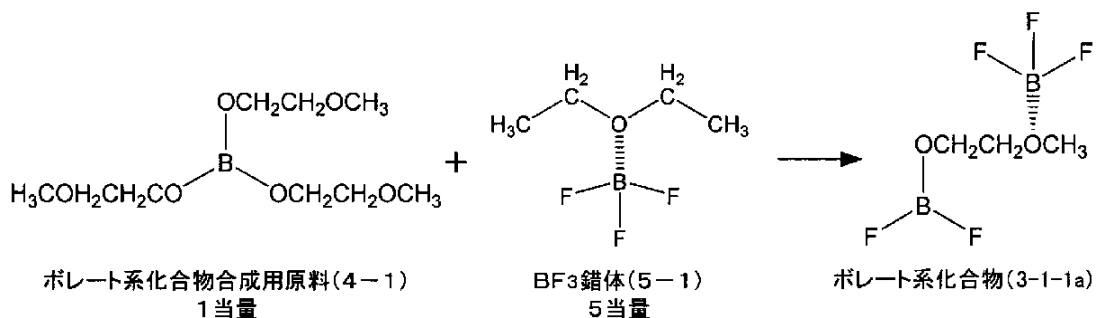
【化31】

反応スキームC

(反応1)



(反応4)



【0130】

反応1は、ホウ酸(H_3BO_3)と、メトキシエタノールとを反応させることにより、ホウ酸エステルであるボレート系化合物合成用原料(4-1)を得る反応である。反応4は、反応1で得られたボレート系化合物合成用原料(4-1)1当量に対して、 BF_3 錯体(5-1)5当量を仕込み反応させることにより、ボレート系化合物(3-1-1a)を得る反応である。この反応4は、上述した反応スキームAの反応2と比較して、過剰の BF_3 錯体を使用する。

以下、本実施態様のボレート系化合物の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0131】

(1) 合成工程

まず、本実施態様における合成工程について説明する。本実施態様における合成工程は、上述した一般式(4)で表されるボレート系化合物合成用原料と、上述した一般式(5)で表される BF_3 錯体とを用意し、上記ボレート系化合物合成用原料1モルに対して、上記 BF_3 錯体を3.0モル～6.0モルの範囲内で添加し反応させることにより、上述した一般式(3)で表されるボレート系化合物を合成する工程である。

【 0 1 3 2 】

特に、本実施態様においては、ボレート系化合物合成用原料 1 モルに対して、 BF_3 錯体を 3 . 3 モル ~ 5 . 5 モルの範囲内で反応させることが好ましい。上記範囲内であれば、一般式 (3) で表されるボレート系化合物を効率良く合成することができるからである。

【 0 1 3 3 】

なお、本実施態様に用いられるボレート系化合物合成用原料および BF_3 錯体について、並びにボレート系化合物合成用原料および BF_3 錯体の合成条件等については、上記「 1 . 第四実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本実施態様により得られる、一般式 (3) で表されるボレート系化合物の詳細についても、上記「 A . ボレート系化合物 3 . 第三実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【 0 1 3 4 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【 0 1 3 5 】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【 0 1 3 6 】

[実施例 1]

上述した反応スキーム A に従って、液状のボレート系化合物 (1-1-1a) を合成した。

(反応 1)

ホウ酸 4 . 9 g ($8 . 0 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、メトキシエタノール 20 . 0 g ($2 . 6 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を 70 で反応させて無色透明液体を得た。トルエンを数回に分けて加え、共沸により水を取り除いた。この溶液にモルキュラーシーブ 3 A (関東化学社製) を入れて一晩乾燥させた。その後、減圧蒸留を行い $\text{B} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ (b . p . 69 / 0 . 15 mmHg) を得た (収率 56 %)。

【 0 1 3 7 】

得られた $\text{B} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ に対して、 ^1H -NMR 測定および ^{13}C -NMR 測定を行った。その結果を表 1 に示す。表 1 より目的物が合成されていることが確認された。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

^1H -NMR (CDCl_3)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$
	3.95ppm	3.49ppm	3.37ppm
^{13}C -NMR (CDCl_3)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$
	72.8ppm	62.4ppm	58.6ppm

【 0 1 3 9 】

(反応 2)

$\text{B} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を 18 . 3 g ($7 . 7 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を 22 . 1 g ($1 . 6 \times 10^{-1} \text{ mol}$) 混合し、窒素フロー下、室温で 40 時間攪拌して無色透明液体を得た。反応中に Et_2O 等の蒸発による質量減少が観測された (実験値 : 10 . 8 g、理論値 : 11 . 5 g)。減圧蒸留により粘度の高い無色透明の液体 18 . 4 g (b . p . 70 / 5 . 0 mmHg) を得た (収率 64 %)。得られた液体は、空气中で安定であった。

【 0 1 4 0 】

得られた無色透明液体について、IR 測定および ^1H -NMR を行った。その結果をそ

れぞれ図1および図2に示す。これにより、得られた無色透明液体が、 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ であることが確認された。この液状のボレート系化合物は、 LiPF_6 および LiTFSI を溶解することが可能であった。

【0141】

[実施例2]

上述した反応スキームBに従って、液状のボレート系化合物(2-1-1a)を合成した。

(反応1)

実施例1と同様の方法により、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を得た。

(反応3)

$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を17.6g($7.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を5.4g($3.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で19時間攪拌して無色透明液体を得た。反応中に Et_2O 等の蒸発による質量減少が観測された(実験値:2.8g、理論値:2.8g)。減圧蒸留により無色透明の液体12.9g(b.p.72 / 3.0 mmHg)を得た(収率63%、密度 1.13 g ml^{-1} 、25)。得られた液体は、空气中で安定であった。

10

【0142】

得られた無色透明液体について、IR測定および ^1H -NMRを行った。その結果をそれぞれ図3および図4に示す。これにより、得られた無色透明液体が、 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ であることが確認された。この液状のボレート系化合物は、 LiPF_6 および LiTFSI を溶解することが可能であった。さらに、このボレート系化合物は、

20

【0143】

[比較例1]

本比較例においては、 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ の構造を有するボレート系化合物を合成した。このボレート系化合物は、エーテル基を有しておらず、本発明のボレート系化合物とは構造が異なる。

【0144】

$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ を8.0g($4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を12.1g($8.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で84時間攪拌して茶色透明液体を得た。反応中に Et_2O 等の蒸発による質量減少が観測された(実験値:6.0g、理論値:6.3g)。常圧蒸留により無色透明の液体(b.p.82)を得た。得られた液体は大気との反応性が高く、空气中で白煙をあげた。

30

【0145】

[比較例2]

本比較例においては、 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ の構造を有するボレート系化合物を合成した。このボレート系化合物は、エーテル基を有しておらず、本発明のボレート系化合物とは構造が異なる。

【0146】

$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ を8.0g($4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を3.0g($2.1 \times 10^{-2} \text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で16時間攪拌して無色透明液体を得た。反応中に Et_2O 等の蒸発による質量減少が観測された(実験値:1.6g、理論値:1.6g)。常圧蒸留により無色透明の液体(b.p.65)を得た。得られた液体は大気との反応性が高く、空气中で白煙をあげた。

40

【0147】

[評価]

実施例1で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)および実施例2で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)を用いて、イオン伝導度を測定した。まず、支持塩として LiPF_6 および LiTFSI を用意し、得られた液状のボレート系化合物に対して、それぞれ0.5 mol/kgで溶解させ電解液とした。次に、SUS電極を用いて、この電解液のイオン伝導度を交流イン

50

ピーダンス法により測定した。各温度におけるイオン伝導度をアレニウスプロットしたグラフを図5および図6に示す。図5は実施例1で得られた液状のボレート系化合物の結果であり、図6は実施例2で得られた液状のボレート系化合物の結果である。

【0148】

図5および図6から明らかなように、いずれも良好なイオン伝導性を示した。特に、実施例2で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)は、粘度が比較的低いため、低温でのイオン伝導性がより優れていた。

【0149】

[実施例3]

上述した反応スキームAに準じて、液状のボレート系化合物(1-1-2a)を合成した。

まず、ホウ酸4.9g($8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、メトキシプロパノール24.0g($2.6 \times 10^{-1} \text{ mol}$)を70℃で反応させて無色透明液体を得た。トルエンを数回に分けて加え、共沸により水を取り除いた。この溶液にモルキュラーシーブ3A(関東化学社製)を入れて一晩乾燥させた。その後、減圧蒸留を行いB($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)₃(b.p. 105℃/0.7mmHg)を得た(収率79%)。

【0150】

得られたB($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)₃に対して、¹H-NMR測定を行った。その結果を表2に示す。

【0151】

【表2】

¹ H-NMR (CDCl ₃)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -
	3.37ppm	1.72ppm	3.77ppm	3.25ppm

【0152】

次に、B($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)₃を5.0g($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、BF₃・Et₂Oを5.2g($3.6 \times 10^{-1} \text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で40時間攪拌して無色透明液体を得た。反応中にEt₂O等の蒸発による質量減少が観測された(実験値: 2.7g、理論値: 2.7g)。減圧蒸留により粘度の高い無色透明の液体2.3g(b.p. 57℃/0.5mmHg)を得た(収率32%)。得られた液体は、空气中で安定であった。

【0153】

得られた無色透明液体について、IR測定および¹H-NMRを行った。その結果をそれぞれ図7および図8に示す。図7のIRスペクトルにおいては、1342cm⁻¹にB-O結合に帰属される吸収スペクトルを確認できた。これにより、得られた無色透明液体が、BF₂($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)であることが確認された。この液状のボレート系化合物は、LiPF₆およびLiTFSIを溶解することが可能であった。

【0154】

[実施例4]

上述した反応スキームBに準じて、液状のボレート系化合物(2-1-2a)を合成した。まず、実施例3と同様の方法により、B($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)₃を得た。

次に、B($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)₃を7.2g($2.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、BF₃・Et₂Oを1.9g($1.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で24時間攪拌して無色透明液体を得た。反応中にEt₂O等の蒸発による質量減少が観測された(実験値: 1.0g、理論値: 1.0g)。減圧蒸留により無色透明の液体3.9g(b.p. 53℃/0.1mmHg)を得た(収率48%)。得られた液体は、空气中で安定であった。

【0155】

得られた無色透明液体について、IR測定および¹H-NMRを行った。その結果をそれぞれ図9および図10に示す。図9のIRスペクトルにおいては、1342cm⁻¹にB-O結合に帰属される吸収スペクトルを確認できた。これにより、得られた無色透明液

体が、 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ であることが確認された。この液状のボレート系化合物は、 LiPF_6 および LiTFSI を溶解することが可能であった。

【0156】

[実施例5]

上述した反応スキームCに準じて、液状のボレート系化合物(3-1-2a)を合成した。まず、実施例3と同様の方法により、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を得た。

次に、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を 5.0 g ($1.8 \times 10^{-2}\text{ mol}$)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を 12.8 g ($9.0 \times 10^{-2}\text{ mol}$)混合し、窒素フロー下、室温で40時間撹拌して無色透明液体を得た。反応中に Et_2O 等の蒸発による質量減少が観測された(実験値: 5.1 g 、理論値: 6.7 g)。減圧蒸留により無色透明の液体 5.0 g ($b.p. 54 / 10\text{ mmHg}$)を得た(収率45%)。得られた液体は、空气中で安定であった。

10

【0157】

得られた無色透明液体について、IR測定を行った。その結果を図11に示す。図11のIRスペクトルにおいては、 $\text{B}-\text{O}$ 結合に帰属されるピークが、 1398 cm^{-1} にシフトしていた。これは、 BF_3 がエーテル酸素に結合することにより BF_2 部へのエーテル配位を受けなくなり、 $\text{B}-\text{O}$ 結合距離が短くなり、これにより、 $\text{B}-\text{O}$ 伸縮振動は高波長側にシフトしたと考えられる。これにより、得られた無色透明液体が、 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{BF}_3)$ であることが確認された。この液状のボレート系化合物は、 LiPF_6 および LiTFSI を溶解することが可能であった。

20

【0158】

[評価]

実施例3で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)、実施例4で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)、および実施例5で得られた液状のボレート系化合物($\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{BF}_3)$)を用いて、イオン伝導度を測定した。まず、支持塩として LiTFSI を用意し、得られた液状のボレート系化合物に対して、 0.5 mol/kg で溶解させ電解液とした。次に、 SUS 電極を用いて、この電解液のイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した。各温度におけるイオン伝導度をアレニウスプロットしたグラフを図12に示す。図12から明らかなように、いずれも良好なイオン伝導性を示した。

30

【0159】

次に、上記の電解液の酸化電位を測定した。酸化電位の測定は、作用極にグラッシーカーボン、並びに、対極および参照極にリチウム金属を備えた3極式セルを用いて、リニアスイープボルタンメトリー法により行った。測定の際、作用極の電位を浸漬電位から高電位側に掃引した。掃引速度は 0.1 mV s^{-1} であった。その結果(LSV曲線)を図13に示す。図13に示されるように、いずれのボレート系化合物も、 BF_3 錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)に比べ高い酸化分解電位を示した。

【図面の簡単な説明】

【0160】

40

【図1】 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ のIRスペクトルである。

【図2】 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ の $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルである。

【図3】 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ のIRスペクトルである。

【図4】 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ の $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルである。

【図5】実施例1で得られた電解液のイオン伝導度を示すグラフである。

【図6】実施例2で得られた電解液のイオン伝導度を示すグラフである。

【図7】 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ のIRスペクトルである。

【図8】 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ の $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルである。

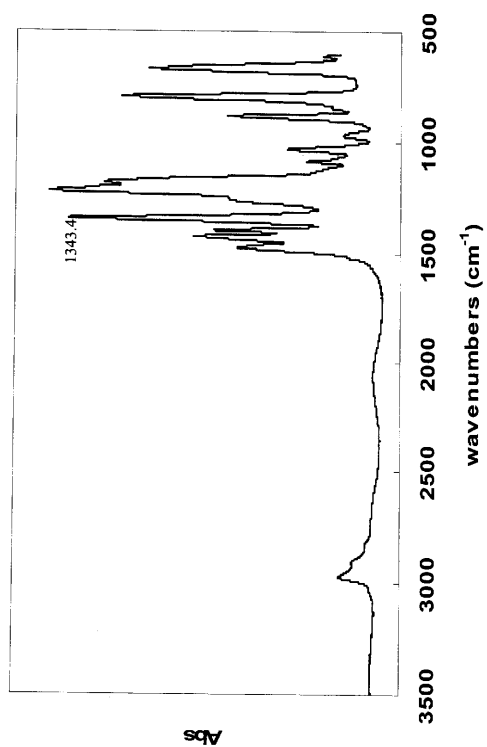
【図9】 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ のIRスペクトルである。

【図10】 $\text{BF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ の $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルである。

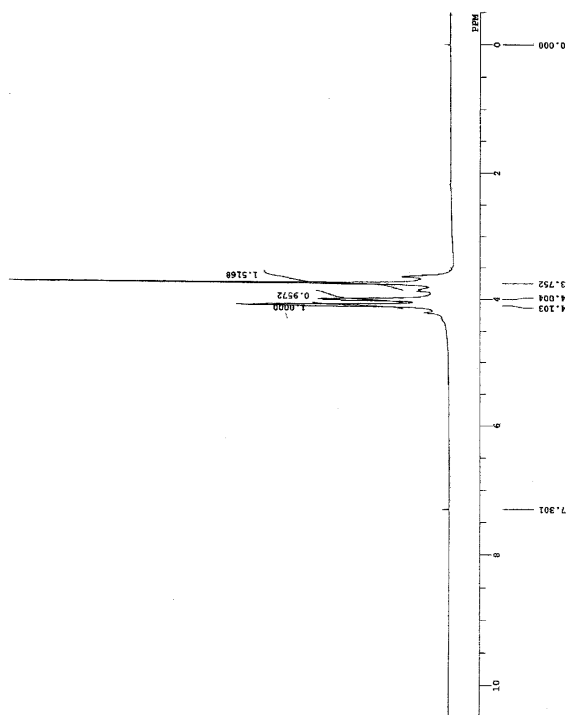
50

- 【図 1 1】 $\text{BF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{BF}_3)$ の IR スペクトルである。
- 【図 1 2】 実施例 3 ～ 5 で得られた電解液のイオン伝導度を示すグラフである。
- 【図 1 3】 実施例 3 ～ 5 で得られた電解液の酸化電位の測定結果を示すグラフである。

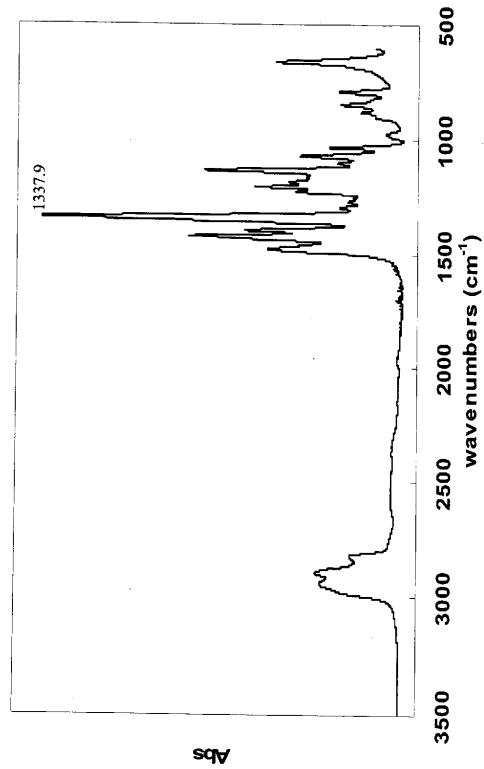
【図 1】



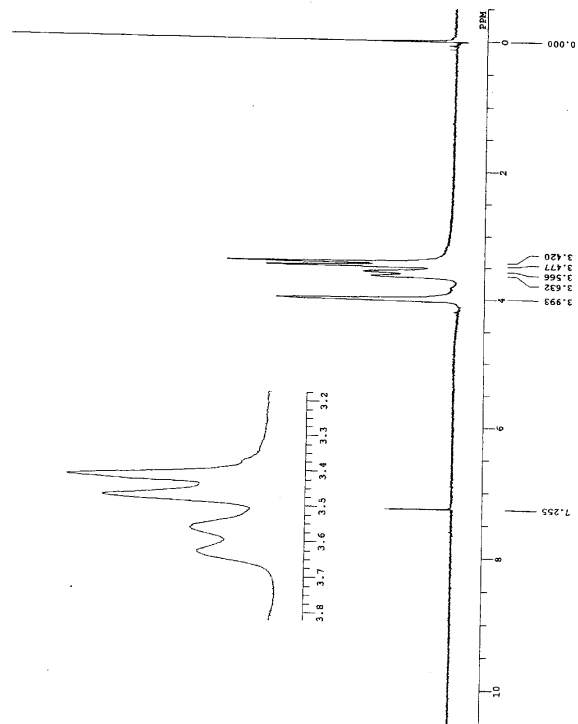
【図 2】



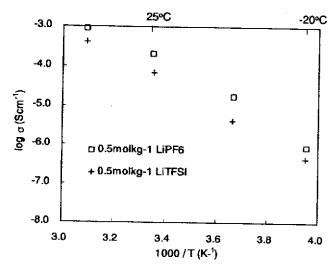
【図 3】



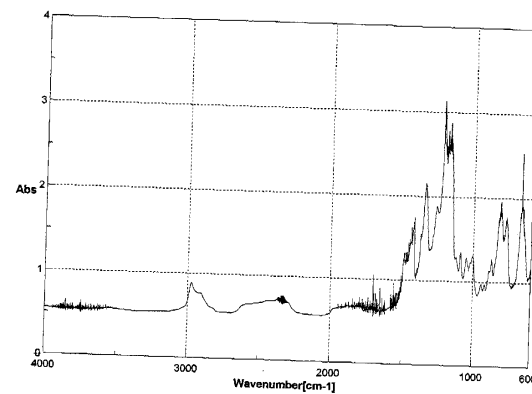
【図 4】



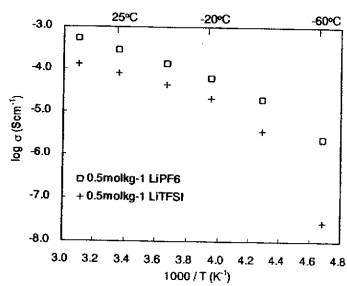
【図 5】



【図 7】

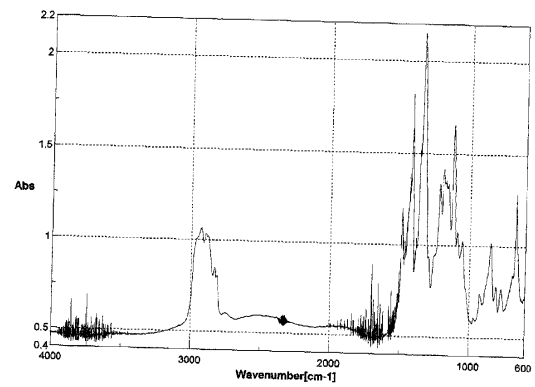


【図 6】



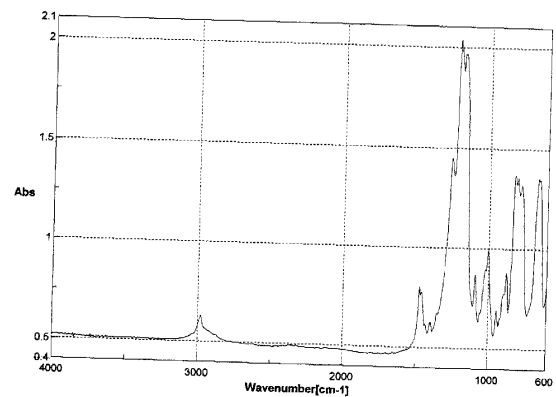
積算回数 16
 分解 1 cm⁻¹
 セロフィリング ON
 アポダイゼーション Cosine
 デイック Auto (4)
 スキャンスピード Auto (2 mm/sec)

【 図 9 】



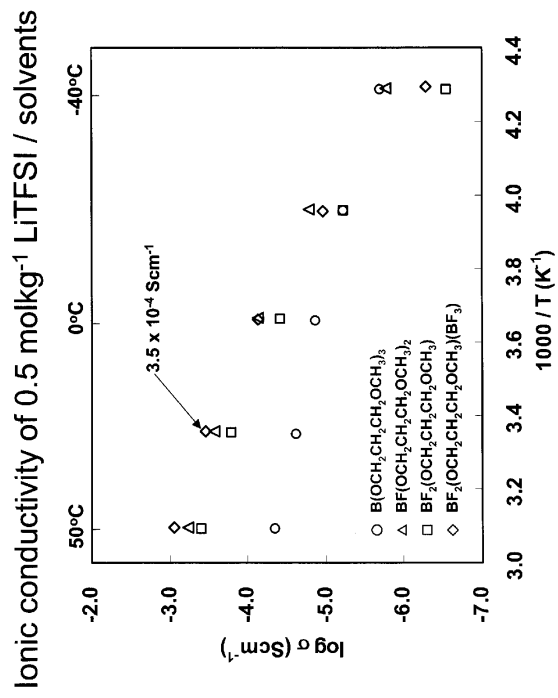
積算回数	16
分解	1 cm-1
ゼロファイリング	ON
アボダイゼーション	Cosine
ゲイン	Auto (4)
スキャンスピード	Auto (2 mm/sec)

【 図 1 1 】

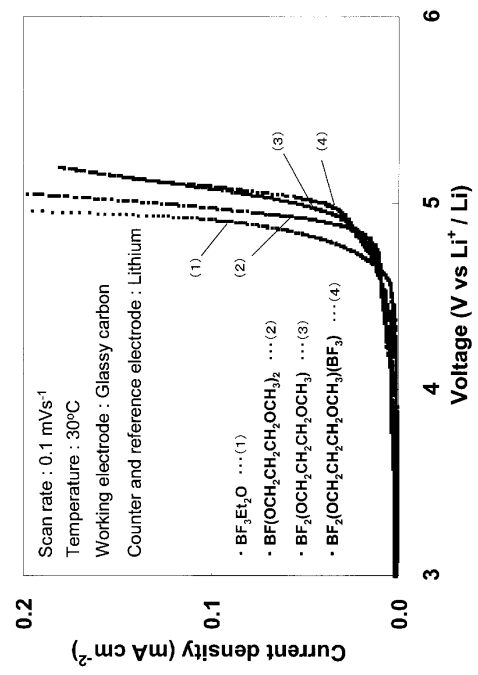


積算回数	16
分解	4 cm-1
ゼロフィリング	ON
アポダイゼーション	Cosine
ゲイン	Auto (4)
スキャンスピード	Auto (2 mm/sec)

【 図 1 2 】



【 図 1 3 】

LSV of 0.5 molkg⁻¹ LiTFSI / solvents

フロントページの続き

(72)発明者 太田 孝之

静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立大学法人静岡大学工学部内

(72)発明者 松井 雅樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特公昭45-018315(JP,B1)

Zygadlo-Monikowska, E. 他, New boron compounds as additives for lithium polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2007年, 53(4), 1481-1489

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00

C07F 5/02

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)