

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-178791

(P2017-178791A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 CSP	4C023
H01M 10/0569 (2010.01)	H01M 10/0569	4H006
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	5E078
C07D 333/46 (2006.01)	C07D 333/46	5H029
C07D 335/02 (2006.01)	C07D 335/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-63494 (P2016-63494)
 (22) 出願日 平成28年3月28日 (2016.3.28)

(71) 出願人 000003067
 TDK株式会社
 東京都港区芝浦三丁目9番1号
 (72) 発明者 長谷川 智彦
 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式
 会社内
 Fターム(参考) 4C023 JA05
 4H006 AA01 AA03 AB91
 5E078 AA15 DA05 DA06 DA13
 5H029 AJ00 AJ02 AJ06 AK01 AK03
 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11
 AL12 AM02 AM07 AM09 AM10
 BJ04 BJ12 HJ02

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩、リチウム二次電池用電解液およびこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

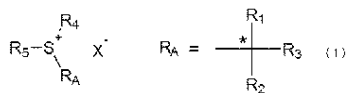
【課題】

粘度の低いスルホニウム塩、リチウム二次電池用電解液、およびリチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】

化学式(1)で示されるスルホニウム塩。

【化1】



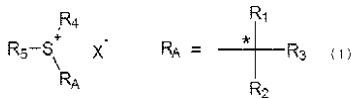
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 (1) で示されるスルホニウム塩。

【化 1】



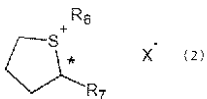
[式中の置換基 $R_1 \sim R_5$ は一価の置換基、 X^- は一価のアニオンを示す。 (ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、かつ R_A 、 R_4 、 R_5)]

【請求項 2】

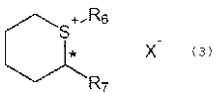
10

下記化学式 (2) または (3) で示されるスルホニウム塩。

【化 2】



【化 3】



[式中の置換基 R_6 および R_7 は一価の置換基、 X^- は一価のアニオンを示す。]

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれかにより記載のスルホニウム塩を含むリチウム二次電池用電解液。

【請求項 4】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に位置するセパレータと、請求項 3 に記載のリチウム二次電池用電解液とを備えたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、スルホニウム塩、リチウム二次電池用電解液およびこれを用いたリチウム二次電池に関する

【背景技術】

【0002】

室温において液体状態を取る塩はイオン液体と呼ばれ、アンモニウム塩に代表されるような窒素原子をカチオンとした構造のものが多数報告されている。しかしながら、アンモニウム塩は比較的融点、粘度が高く、室温付近で粘度の低い液体となる構造はほんの一部である。加えて、窒素原子をカチオンとしたイオン液体は、還元安定性が低く、リチウム二次電池、電気二重層キャパシター、燃料電池あるいは色素増感型太陽電池、または蓄電用デバイス向け電解質、電解液あるいは添加剤としての応用に関し大きな障害となっている。

40

【0003】

広範な温度範囲で液体状態であるイオン液体としては、硫黄原子をカチオンとしたスルホニウム塩が知られている。(特許文献 1 参照)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 231033 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来のスルホニウム塩の特性は各種電気デバイスへの応用を考えた上で満足できるものではなく、特に粘度が高いという課題があった。

【 0 0 0 6 】

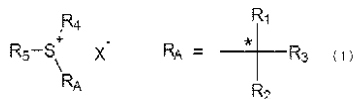
本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、粘度の低いスルホニウム塩およびリチウム二次電池用電解液、およびこれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するため、本発明に係るスルホニウム塩は下記化学式(1)で示されることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】



[式中の置換基 $R_1 \sim R_5$ は一価の置換基、 X^- は一価のアニオンを示す。(ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、かつ R_A 、 R_4 、 R_5)]

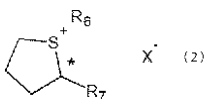
【 0 0 0 9 】

これによれば、本発明に係るスルホニウム塩は、カチオン中心である硫黄原子の隣接炭素が不斉炭素であり、ジアステレオマーを形成する。スルホニウム塩のカチオン中心の結合価は3であり、アンモニウム塩やホスホニウム塩に比べて立体的に疎である。このため、カチオンとアニオン同士が接近しやすく、系全体が長周期的な秩序を形成し、粘度が増加する。しかし、ジアステレオマーを形成することで、カチオン間の立体反発が大きくなり、上記の長周期的な秩序が乱れ、粘度が低下する。

【 0 0 1 0 】

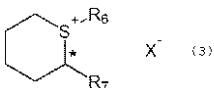
本発明に係るスルホニウム塩は、さらに、下記化学式(2)または化学式(3)で示されることが好ましい。

【 0 0 1 1 】



[式中の置換基 R_6 および R_7 は一価の置換基、 X^- は一価のアニオンを示す]

【 0 0 1 2 】



【 0 0 1 3 】

これによれば、カチオンの構造としてより好ましく、粘度がより低下する。

【 0 0 1 4 】

本発明に係るリチウム二次電池用電解液は、上記スルホニウム塩を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、上記正極と前記負極の間に位置するセパレータと、上記リチウム二次電池用電解液を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

これによれば、電解液としてスルホニウム塩を用いても、レート特性の悪化が抑制されたリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、粘度の低いスルホニウム塩、リチウム二次電池用電解液およびこれを

10

20

30

40

50

用いたリチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

10

【0020】

<スルホニウム塩>

本実施形態に係るスルホニウム塩は、化学式(1)で示される。

【0021】

本実施形態に係るスルホニウム塩は、カチオン中心である硫黄原子の隣接炭素が不斉炭素であり、ジアステレオマーを形成する。スルホニウム塩のカチオン中心の結合価は3であり、アンモニウム塩やホスホニウム塩に比べて立体的に疎である。このため、カチオンとアニオン同士が接近しやすく、系全体が長周期的な秩序を形成し、粘度が増加する。しかし、ジアステレオマーを形成することで、カチオン間の立体反発が大きくなり、上記の長周期的な秩序が乱れ、粘度が低下する。

20

【0022】

$R_1 \sim R_5$ としては特に限定は無いが、アルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基またはフルオロアルキル基であることがより好ましい。この場合、粘度がより低下する。

【0023】

$R_4 \sim R_5$ としては特に限定は無いが、アルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基またはフルオロアルキル基であることがより好ましい。この場合、炭素数は1~3が好ましく、粘度がより低下する。

【0024】

一価のアニオンとしては特に限定は無く、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CClO_4^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$ 等、既知のアニオンを用いることができる。

30

【0025】

本実施形態に係るアンモニウム塩は、化学式(2)または(3)であることが好ましい。

【0026】

これによれば、カチオンの構造としてより好ましく、粘度がより低下する。

【0027】

R_6 および R_7 としては特に限定は無いが、アルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基またはフルオロアルキル基であることがより好ましい。この場合、より粘度が低下する。

40

【0028】

R_6 および R_7 の炭素数は1~3が好ましく、1~2がより好ましい。この場合、より粘度が低下する。

【0029】

(合成方法)

本実施形態に係るスルホニウム塩の一般的な合成法は次の通りである。

【0030】

まず、適当なスルフィドとアルキルハライドとを混合し、必要に応じて加熱を行うことで3級スルホニウムハライドとする。なお、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させてもよい。得られたアンモニウムハライドを、水等の極性溶媒中に溶解し、リチウムビス

50

(トリフルオロスルホニル)イミド等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、所望のスルホニウム塩を得ることができる。

【0031】

<リチウムイオン二次電池>

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える積層体30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード62と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード60とを備える。

10

【0032】

負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。また、正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

【0033】

<正極>

(正極集電体)

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

20

【0034】

(正極活物質層)

正極活物質層14は、正極活物質、正極用バインダー、及び、必要に応じた量の正極用導電助剤から主に構成されるものである。

【0035】

(正極活物質)

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 PF_6^-)のドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)、及び、化学式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物(LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$)等の複合金属酸化物が挙げられる。

30

【0036】

(正極用バインダー)

正極用バインダーは、正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質層14と正極用集電体12とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、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)等のフッ素樹脂や、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等が挙げられる。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物と、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6

40

50

6. 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

【0037】

正極活物質層14中のバインダーの含有量は特に限定されないが、添加する場合には正極活物質の質量に対して0.5～5質量部であることが好ましい。

【0038】

(正極用導電助剤)

正極用導電助剤は、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

【0039】

<負極>

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

【0040】

(負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質から主に構成されるものである。

【0041】

(負極活物質)

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)を可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素系材料、酸化シリコン(SiO_x)金属シリコン(Si)等の珪素系材料、チタン酸リチウム(LTO)等の金属酸化物、リチウム、スズ、亜鉛等の金属材料が挙げられる。

【0042】

この中でも特に、負極活物質としてリチウムを用いることが好ましく、充放電に伴うデンドライドの生成が抑制された負極が得られる。

【0043】

負極活物質として金属材料を用いない場合、負極活物質層24は更に、負極用バインダーおよび負極用導電助剤を含んでいてもよい。

【0044】

(負極用バインダー)

負極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した正極用バインダーと同様のものを用いることができる。

【0045】

(負極用導電助剤)

負極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した正極用導電助剤と同様のものを用いることができる。

【0046】

<電解液>

本実施形態に係る電解液は、化学式(1)で示されるスルホニウム塩を含むものである。

【0047】

電解質は、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩であれば特に限定は無く、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、リチウムビスオキサレートポレート等の無機酸陰イオン塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

【0048】

以上、本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0049】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】

[合成実施例1]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200mL、エチルメチルスルフィド1.00mol、2-ヨードブタン1.00molを投入して封をした後、75で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900molのS-(sec-ブチル)-S-プロピル-S-メチルスルホニウムアイオダイドを得た。

10

【0051】

(スルホニウム塩の合成)

S-(sec-ブチル)-S-プロピル-S-メチルスルホニウムアイオダイド0.500molを水300mLに溶解させ、次いでリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(LiTFSI)0.750molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480molのS-(sec-ブチル)-S-プロピル-S-メチルスルホニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。

化合物の同定はCDC13中、核磁気共鳴分析装置(JEOL ECA-500)で行なった。スペクトルデータを表1に示す。

20

【0052】

(スルホニウム塩の粘度の測定)

合成したスルホニウム塩の粘度を、EMS粘度計(京都電子工業 EMS-1000)を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0053】

[合成実施例2]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200mL、tert-ブチルメチルスルフィド1.00mol、2-ヨードブタン1.00molを投入して封をした後、75で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900molのS-(sec-ブチル)-S-(tert-ブチル)-S-メチルスルホニウムアイオダイドを得た。

30

【0054】

S-(sec-ブチル)-S-(tert-ブチル)-S-メチルスルホニウムアイオダイド0.500molを水300mLに溶解させ、次いでリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(LiTFSI)0.750molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480molのS-(sec-ブチル)-S-(tert-ブチル)-S-メチルスルホニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

40

【0055】

[合成実施例3]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200mL、2-メチルテトラヒドロチオフェン1.00mol、ヨードメタン1.00molを投入して封をした後、75で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900molのS-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

【0056】

S-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド0.500molを水300mLに溶解させ、次いでLiTFSI0.750molを徐々に加えた。この溶

50

液を一晩攪拌し、得られた溶液を水 - ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 mol の S - メチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表 1 に示す。

【0057】

[合成実施例 4]

Ar 雰囲気下、PFA 製の耐圧容器に乾燥エタノール 200 mL、2 - メチルテトラヒドロチオフェン 1.00 mol、ヨードエタン 1.00 mol を投入して封をした後、75 で 24 時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール - ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 mol の S - エチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

10

【0058】

S - エチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド 0.500 mol を水 300 mL に溶解させ、次いで LiTFSI 0.750 mol を徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水 - ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 mol の S - エチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表 1 に示す。

【0059】

[合成実施例 5]

Ar 雰囲気下、PFA 製の耐圧容器に乾燥エタノール 200 mL、2 - メチルテトラヒドロチオフェン 1.00 mol、1 - ヨードプロパン 1.00 mol を投入して封をした後、75 で 24 時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール - ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 mol の S - プロピル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

20

【0060】

S - プロピル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド 0.500 mol を水 300 mL に溶解させ、次いで LiTFSI 0.750 mol を徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水 - ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 mol の S - プロピル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表 1 に示す。

30

【0061】

[合成実施例 6]

Ar 雰囲気下、PFA 製の耐圧容器に乾燥エタノール 200 mL、2 - メチルテトラヒドロチオフェン 1.00 mol、1 - ヨードブタン 1.00 mol を投入して封をした後、75 で 24 時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール - ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 mol の S - ブチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

【0062】

S - ブチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド 0.500 mol を水 300 mL に溶解させ、次いで LiTFSI 0.750 mol を徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水 - ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 mol の S - ブチル - 2 - メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表 1 に示す。

40

【0063】

[合成実施例 7]

Ar 雰囲気下、PFA 製の耐圧容器に乾燥エタノール 200 mL、2 - メチルテトラヒドロチオフェン 1.00 mol、フルオロヨードメタン 1.00 mol を投入して封をし

50

た後、75 で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-フルオロメチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

【0064】

S-フルオロメチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶解させ、次いでLiTFSiO₂ 0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-フルオロメチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

10

【0065】

[合成実施例8]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200 mL、2-メチルテトラヒドロチオフェン1.00 mol、ヨードメタン1.00 molを投入して封をした後、75 で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

【0066】

S-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶解させ、次いでリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)₂ 0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムビス(フルオロスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

20

【0067】

[合成実施例9]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200 mL、2-メチルテトラヒドロチオフェン1.00 mol、ヨードメタン1.00 molを投入して封をした後、75 で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイドを得た。

30

【0068】

S-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶解させ、次いで過塩素酸リチウム0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-メチル-2-メチルテトラヒドロチオフェニウムパークロライドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

【0069】

[合成実施例10]

(アルキルチアンの合成)

1,5-ヘキサジエンを出発原料とし、Chem. Zentralbl., 1923, vol. 94, # I p. 1504に従い、末端ジエンの臭素化およびNaSによる環化を行い、2-メチルチアンを得た。

40

【0070】

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200 mL、2-メチルチアン1.00 mol、ヨードメタン1.00 molを投入して封をした後、75 で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-メチル-2-メチルチアニウムアイオダイドを得た。

【0071】

S-メチル-2-メチルチアニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶

50

解させ、次いでLiTFSI 0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-メチル-2-メチルチアニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

【0072】

[合成実施例11]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200 mL、2-メチルチアン1.00 mol、1-ヨードブタン1.00 molを投入して封をした後、75℃で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-ブチル-2-メチルチアニウムアイオダイドを得た。

10

【0073】

S-ブチル-2-メチルチアニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶解させ、次いでLiTFSI 0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-ブチル-2-メチルチアニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

【0074】

[合成比較例1]

Ar雰囲気下、PFA製の耐圧容器に乾燥エタノール200 mL、テトラヒドロチオフエン1.00 mol、ヨードメタン1.00 molを投入して封をした後、75℃で24時間反応させた。反応後の溶液を濃縮した後、エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶を行い、0.900 molのS-メチルテトラヒドロチオフエニウムアイオダイドを得た。

20

【0075】

S-メチルテトラヒドロチオフエニウムアイオダイド0.500 molを水300 mLに溶解させ、次いでLiTFSI 0.750 molを徐々に加えた。この溶液を一晩攪拌し、得られた溶液を水-ジクロロメタンで分液を行った。有機相を回収、乾燥し、0.480 molのS-メチルテトラヒドロチオフエニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを得た。化合物のスペクトルデータおよび粘度を表1に示す。

30

【0076】

合成実施例1~11で合成したスルホニウム塩は、比較例1のスルホニウム塩に対し、いずれも低い粘度を示した。ジアステレオマーを形成することで長周期的な秩序が乱され、粘度が低下したものと考えられる。

【0077】

[実施例1]

(電極の作製)

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM):カーボンブラック:PVDf=80:10:10(質量%)の比率となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させたスラリーを、厚さ20 μmのアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることで正極シートを得た。厚さ16 μmの銅箔上に100 μmのリチウム箔を貼り付けることで、負極シートを得た。

40

【0078】

(電解液の作製)

合成実施例1で作製したスルホニウム塩に1 mol/LとなるようにLiFSIを溶解させ、電解液を調整した。

【0079】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製した正極および負極と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、上記で調

50

製した電解液を注入した後、真空シールし、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0080】

(レート容量維持率の測定)

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用い、電圧範囲を2.5Vから4.2Vまでとし、 $1C = 170\text{mAh/g}$ としたときの0.05Cでの電流値で充放電を行い、初期放電容量を求めた。続いて、0.5Cの電流値での充放電を行い、レート容量維持率(0.5C放電容量/初期放電容量 $\times 100$)を求めた。得られた結果を表1に示す。

【0081】

[実施例2~11]

電解液の作製で用いたスルホニウム塩を、合成実施例2~11で作製したスルホニウム塩を用いた以外は実施例1と同様として、実施例2~11の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0082】

[比較例1]

電解液の作製で用いたアンモニウム塩を、合成比較例1で作製したスルホニウム塩を用いた以外は実施例1と同様として、比較例1の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0083】

実施例2~11の評価用リチウムイオン二次電池に対し、実施例1に記載されるレート容量維持率の測定を実施した結果を表1に示す。実施例1~11は全て、比較例1に対して良好なレート容量維持率を示した。粘度の低いスルホニウム塩を用いたことで、レート特性が改善したものと推測される。

【0084】

10

20

30

【表 1】

	アンモニウム塩	スペクトルデータ	粘度 [mPa・s]	レート容量維持率 [%]
実施例1		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.03 (3H), 1.38-1.48 (8H), 2.99(3H), 3.34 (2H), 4.13 (1H)	34	32
実施例2		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 0.99 (3H), 1.35 (3H), 1.42 (2H), 1.45 (9H), 1.50-1.64 (2H), 3.20-3.29 (2H), 4.33-4.39 (1H)	38	28
実施例3		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.44 (3H), 2.04-2.19 (2H), 2.37-2.51 (2H), 3.14 (3H), 3.38-3.47 (2H), 3.70- 3.89 (1H)	20	46
実施例4		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.37 (3H), 1.40 (3H), 2.01-2.16 (2H), 2.36-2.50 (2H), 3.35-3.57 (3H), 3.70- 3.78 (1H)	21	45
実施例5		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.10 (3H), 1.42 (3H), 2.00-2.11 (2H), 2.14 (2H), 2.36-2.46 (2H), 3.21-3.35 (2H), 3.40-3.51 (2H), 3.75-3.84 (1H)	24	42
実施例6		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.46 (3H), 2.05-2.18 (2H), 2.39-2.52 (2H), 3.46-3.61 (2H), 3.80-3.88 (1H), 5.89 (1H), 6.01 (1H)	21	45
実施例7		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 0.98 (3H), 1.01 (2H), 1.42 (3H), 1.69 (2H), 2.01-2.12 (2H), 2.37-2.47 (2H), 3.05-3.19 (2H), 3.39-3.51 (1H), 3.75- 3.82 (1H)	28	38
実施例8		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.44 (3H), 2.04-2.19 (2H), 2.37-2.51 (2H), 3.14 (3H), 3.38-3.47 (2H), 3.70- 3.89 (1H)	16	50
実施例9		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.44 (3H), 2.04-2.19 (2H), 2.37-2.51 (2H), 3.14 (3H), 3.38-3.47 (2H), 3.70- 3.89 (1H)	28	38
実施例10		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 1.25-1.37 (1H), 1.44 (3H), 1.46-1.62 (2H), 1.63-1.75 (2H), 1.79-1.86 (1H), 3.03 (3H), 3.34-3.44 (2H), 3.56-3.63 (1H)	24	42
実施例11		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 0.98 (3H), 1.00 (2H), 1.25-1.37 (1H), 1.39-1.51 (9H), 1.54-1.64 (2H), 1.70- 1.77 (1H), 3.12-3.26 (2H), 3.44-3.51 (1H), 3.52-3.60 (1H), 3.66-3.71 (1H)	31	35
比較例1		$^1\text{H NMR, ppm:}$ 2.11-2.20 (2H), 2.46-2.54 (2H), 3.06 (3H), 3.36-3.45 (2H), 3.69-3.76 (2H)	46	20

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明により、粘度が低いスルホニウム塩が提供される。

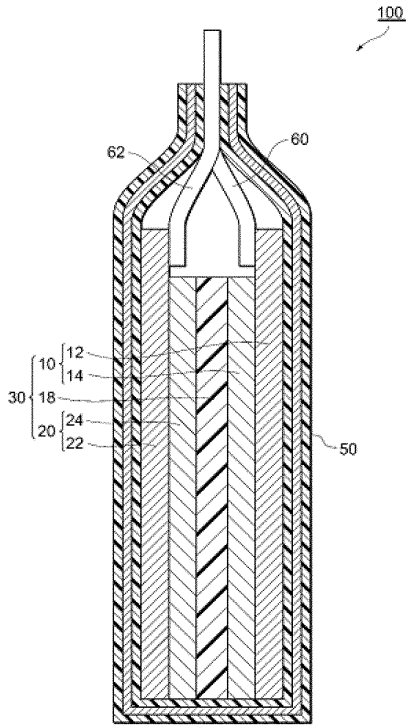
【符号の説明】

【0086】

10 ... 正極、12 ... 正極集電体、14 ... 正極活物質層、18 ... セパレータ、20 ... 負極、
22 ... 負極集電体、24 ... 負極活物質層、30 ... 積層体、50 ... ケース、60, 62 ...
リード、100 ... リチウムイオン二次電池。

50

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H 0 1 G 11/62 (2013.01)

F I

H 0 1 G 11/62

テーマコード(参考)