

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6449169号
(P6449169)

(45) 発行日 平成31年1月9日 (2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日 (2018.12.14)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 10/0568 (2010.01)

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/054 (2010.01)

HO 1 G 9/20 (2006.01)

HO 1 G 11/62 (2013.01)

HO 1 M 10/0568

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/054

HO 1 G 9/20 1 O 7 A

HO 1 G 11/62

請求項の数 13 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-548609 (P2015-548609)	(73) 特許権者	591001248
(86) (22) 出願日	平成25年12月19日 (2013.12.19)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(65) 公表番号	特表2016-506598 (P2016-506598A)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(43) 公表日	平成28年3月3日 (2016.3.3)		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/077534	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02014/096284		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)	(72) 発明者	ブラウン, マックス ヨーゼフ
審査請求日	平成28年11月17日 (2016.11.17)		ドイツ国 30900 ヴェーデマルク,
(31) 優先権主張番号	12198765.5		ヴァルロー 8
(32) 優先日	平成24年12月20日 (2012.12.20)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	審査官	立木 林

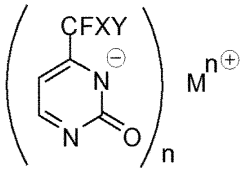
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質中の成分としての窒素含有複素環式アニオンの塩

(57) 【特許請求の範囲】

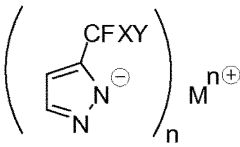
【請求項 1】

式



10

または、式



(式中、XおよびYは、H、アルキル、FおよびC1からなる群から独立して選択され、
 M^{n+}

20

は、カチオンであり、 n は1、2、3または4である)
の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としての使用。

【請求項2】

M は、金属である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

M は、 Li 、 Na または Zn である、請求項2に記載の使用。

【請求項4】

前記化合物が、2 - オキシ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩または3 - トリフルオロメチル - 1H - ピラゾールのリチウム塩である、請求項1～3のいずれか一項に記載の使用。

10

【請求項5】

前記電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、スーパーキャパシタもしくはハイブリッドスーパーキャパシタまたは有機光電池デバイス中で使用される、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

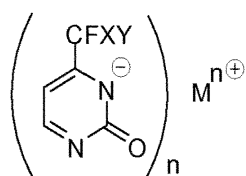
【請求項6】

前記電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、スーパーキャパシタまたは有機光電池デバイス中で使用される、請求項5に記載の使用。

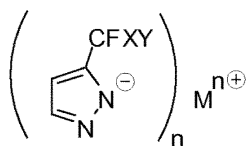
【請求項7】

式

20



または、式



30

(式中、 X および Y は、 H 、アルキル、 F および Cl からなる群から独立して選択され；
および



40

は、金属カチオンであり、 n は、1、2、3または4である)
の化合物またはその任意の互変異性体。

【請求項8】

$-CFXY$ は、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ または $-CClF_2$ である、請求項7に記載の化合物。

【請求項9】

$-CFXY$ は、 $-CF_3$ である、請求項8に記載の化合物。

【請求項10】

M は、 Li 、 Na または Zn である、請求項7～9のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項11】

50

前記化合物が、2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩または3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾールのリチウム塩である、請求項7 ~ 10のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項12】

請求項7 ~ 11のいずれか一項に記載の化合物および少なくとも1つの他の成分を含有する電解質。

【請求項13】

請求項12の電解質を含有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、亜鉛イオン電池、スーパーキャパシタもしくはハイブリッドスーパーキャパシタまたは有機光電池デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012年12月20日出願の欧州特許出願第12198765.5号に関する恩典を主張するものであり、この出願の全内容はあらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

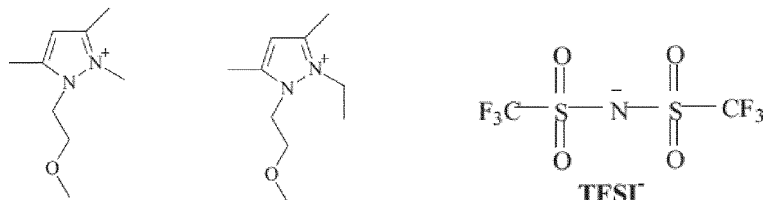
【0002】

本発明は、窒素含有複素環式アニオンの塩の新規な使用、フッ素化窒素含有複素環式アニオンの新規な塩およびこれらを製造する方法に関する。本発明は、窒素含有複素環式アニオンの塩を含む電解質および電気化学デバイス、特にこれらを含む電池および太陽電池にさらに関する。

【背景技術】

【0003】

Chai et al. (Ether-functionalized pyrazolium ionic liquids as new electrolytes for lithium battery, *Electrochimica Acta*, 66, pp. 67 - 74 (2012)) は、ピラゾリウムカチオンおよびビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン(TFSI⁻)をベースとする2つの塩ならびにそれらの物理化学的特性および電気化学的特性についてリチウムイオン電池用の電解質としてのそれらの性能と一緒に開示している。



【0004】

国際公開第2007/093961A1号パンフレットは、電気化学デバイスおよび/または光電子デバイス、特に太陽電池における電解質の成分としてテトラシアノボレートおよびイミダゾリウムカチオンの塩を含む電解質を開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特に電気化学デバイスおよび/または光電子デバイス用の電解質のための窒素含有複素環式アニオンの塩の使用を提供することである。また別の目的は、電解質中の成分としてのフッ素化窒素含有複素環式アニオンの新規な塩を提供することである。この新規な塩は、高い熱安定性および/または化学安定性を示すことができる。さらに、本発明の目的は、電解質混合物中の個別化合物の使用を余り必要としない電気化学デバイスおよび/または光電子デバイスのための電解質を提供することである。本発明の

使用方法および塩は、電解質の粘度を改良する、または燃焼性を低下させるなどの利点を提供できる。また別の利点は、有益なフィルムの形成時の電極の改良である。さらに、本発明の化合物は、有利にはセパレータのより良好な湿潤性をもたらす。

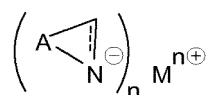
【課題を解決するための手段】

【0006】

これらの目的やその他の目的は、本明細書および特許請求の範囲において記載したように本発明によって達成される。

【0007】

このため本発明は、一般式 I



(式中、A は、C、N、O または S から独立して選択される 3 または 4 個の環構成原子を含む連結基であり、



は、カチオンであり、n は 1、2、3 または 4 である)

の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としての使用方法に関する。好ましくは、電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、超電導体または有機光起電デバイスにおいて使用される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書で使用する「環状」は、化合物の環構造の一部を形成する 1 群の原子を意味することが意図されている。例えば、3 個の環構成原子を備える群 A は、5 員環構造を備える一般式 I の化合物をもたらす。

【0009】

本明細書で使用する「カチオン」は、正電荷を有する 1 個の原子または分子を意味することが意図されている。有益なカチオンの例は、金属イオン、スルホニウム S^+R_3 (式中、R は、アルキル、アルケニルまたはアリールから独立して選択できる)、ホスホニウム P^+R_4 (式中、R は、アルキル、アルケニルまたはアリールから独立して選択できる)、アンモニウム N^+R_4 (式中、R は、アルキル、アルケニルまたはアリールから独立して選択できる)、および窒素含有複素環式、好ましくはイミダゾリウム、より好ましくは 3 - メチルイミダゾリウムまたはピラゾリウム、より好ましくはフッ素化ピラゾリウム、さらにより好ましくは 3 - CF_3 - ピラゾリウムまたはそれらの任意の組み合わせである。有益なカチオンのまた別の例は、ウロニウム、チオウロニウム、グアニジニウム、ヨードニウムおよびその他の複素環式カチオン、例えばプリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、ピロリウム、プリジニウム、インドリウム、キノキサリニウム、チオモルホリニウム、モルホリニウムおよびインドリニウムカチオンを含む。

【0010】

金属イオンの使用、特に Na^+ 、 Li^+ または Zn^{2+} の使用は、特に有益であることが見いだされている。

【0011】

用語「アルキル基」は、例えば特に C1 ~ C6 アルキルなどの、任意選択的に置換された鎖状の飽和炭化水素系基を意味することが意図されている。例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t - ブチル、ペンチル、イソペンチルおよびヘキシルを挙げることができる。

【0012】

用語「アルケニル基」は、少なくとも 2 個の炭素原子が二重結合によって化学的に結合

10

20

30

40

50

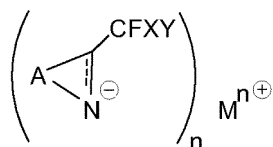
されている、任意選択的に置換された鎖状の炭素原子を意味することが意図されている。アルケニルの例には、エテニル（ビニル）、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニルが含まれる。

【 0 0 1 3 】

用語「アリール基」は、芳香族核、例えば特に C 6 ~ C 1 0 芳香族核、特にフェニルまたはナフチルなどに由来する任意選択的に置換された基を意味することが意図されている。

【 0 0 1 4 】

本発明は、一般式 I



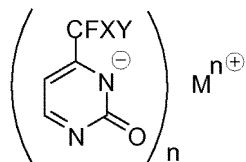
10

（式中、A は、C、N、O または S から独立して選択される 3 または 4 個の環構成原子を含む連結基であり；X および Y は、H、アルキル、F および Cl からなる群から独立して選択され；ならびに M は、金属カチオンであり、n は、1、2、3 または 4 である）の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としてのそれらの使用にさらに関する。

20

【 0 0 1 5 】

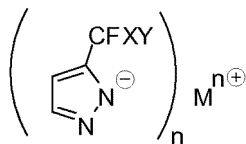
1 つの好ましい態様では、A は、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=-$ であり、化合物は、



またはその任意の互変異性体である。

【 0 0 1 6 】

また別の好ましい態様では、A は、 $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=-$ であり、化合物は、



30

またはその任意の互変異性体である。

【 0 0 1 7 】

また別の好ましい態様では、M は、Li、Na または Zn である。

【 0 0 1 8 】

また別の好ましい態様では、 $-\text{CFXY}$ は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ または $-\text{CClF}_2$ 、より好ましくは $-\text{CF}_3$ である。

40

【 0 0 1 9 】

上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、電解質中の導電性塩および / または溶媒および / または溶媒添加物として使用できる。

【 0 0 2 0 】

また別の実施形態では、上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、固体電解質として、好ましくはナトリウム、リチウムまたは亜鉛イオン電池中の、特に好ましくはリチウムイオン電池中の固体電解質として使用できる。この実施形態では、上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、そのまま、または固体電解質を形成するための他の化合物との混合物

50

として使用できる。本発明による固体電解質の使用は、高エネルギーのバッテリーケミストリを可能にするであろう。さらに、固体電解質の使用は、液体電解質の使用に結び付いた安全性の問題を回避できよう。

【0021】

本発明は、上述の化合物および少なくとも1つの他の成分を含有する電解質にさらに関するが、好ましくは少なくとも1つの他の成分は、導電性塩、溶媒および/または溶媒添加物である。

【0022】

本発明の化合物は、電解質中に0.25~2.5 mol/l、好ましくは0.5~1.5 mol/l、より好ましくは0.9~1.1 mol/lの濃度で存在することができる。

10

【0023】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、少なくとも1つの導電性塩、好ましくは、Li塩、より好ましくはLiPF₆、LiPO₂F₂、LiBF₄、LiB(CN)₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiBOB(リチウムビスオキサレートボレート)、LiFSI(リチウムビス(フルオロスルホニル)イミジド)、LiTFSI(リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミジド)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBet(リチウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミジド)、LiODBF(LiBF₂C₂O₄)、LiB(C₆H₅)、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃ならびにそれらのいずれかの組み合わせ、より好ましくはLiPF₆、LiPO₂F₂またはLiTFSIをさらに含む。また別の好ましい実施形態では、本電解質は、導電性塩、より好ましくはLiPF₆をさらに含む。頻回に、また別の導電性塩の濃度は、0.5~1.5 mol/l、より好ましくは0.9~1.1 mol/lである。

20

【0024】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、少なくとも1つの好適な溶媒、好ましくは有機カーボネート、ラクトン、ホルムアミド、ピロリジノン、オキサゾリジノン、ニトロアルカン、N,N-置換ウレタン、スルホラン、ジアルキルスルホキシド、ジアルキルスルファイト、アセテート、ニトリル、アセトアミド、グリコールエーテル、ジオキソラン、ジアルキルオキシエタンまたはトリフルオロアセトアミドをさらに含む。

30

【0025】

好ましくは、好適な溶媒は、ジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ケトンまたはホルムアミド、ジメチルホルムアミド、カルボン酸アミド、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、環状アルキレンカーボネート、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはビニリデンカーボネートである。

【0026】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、フルオロ置換エチレンカーボネート、ポリフルオロ置換ジメチルカーボネート、フルオロ置換エチルメチルカーボネート、フルオロ置換ジエチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネートおよび4,4-ジフルオロ-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネートおよびビス(トリフルオロ)メチルカーボネート; 2-

40

50

フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネートおよびエチルトリフルオロメチルカーボネートを含むエチルメチルカーボネート誘導体；ならびにエチル(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2 - ジフルオロエチル2' - フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル2' - フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル2' - ジフルオロエチルカーボネートおよびビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、4 - フルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - ビニルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネートおよび4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジフェニルエチレンカーボネート、フルオロメチルフェニルカーボネート、2 - フルオロエチルフェニルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフェニルカーボネートおよび2, 2, 2 - トリフルオロエチルフェニルカーボネート、フルオロメチルビニルカーボネート、2 フルオロエチルビニルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルビニルカーボネートおよび2, 2, 2 - トリフルオロエチルビニルカーボネート、フルオロメチルアリルカーボネート、2 フルオロエチルアリルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルアリルカーボネートおよび2, 2, 2 - トリフルオロエチルアリルカーボネートを含むジエチルカーボネート誘導体から選択される少なくとも1つの溶媒添加物をさらに含む。

【0027】

最も好ましいのは、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、 γ - ブチロラクトンまたはそれらの混合物からなるリストからの溶媒であり、特に好ましいのは、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1 : 2 (v / v) 混合物である。

【0028】

所定の実施形態では、本明細書に記載した溶媒は、溶媒添加物として機能することでもできる、または本明細書に記載した溶媒添加物は溶媒として機能することができる。

【0029】

本発明は、本発明による窒素含有複素環式アニオンの塩または電解質を含む電気化学デバイスおよび/または光電子デバイスにさらに関する。電気化学デバイスおよび光電子デバイスは、各々、電池および太陽電池から選択できる。好ましいデバイスは、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、亜鉛イオン電池、スーパーキャパシタもしくはハイブリッドスーパーキャパシタまたは有機光電池デバイスまたは色素増感太陽電池(DSSC)からなる群から選択される。

【0030】

本発明の化合物は、有利には、好適な塩基を用いた塩形成により対応する窒素含有複素環から調製することができる。金属塩を調製するための好適な塩基の例は、LiOH、LiH、ブチルリチウム、Li₂O、NaOH、NaH、Na₂O、ZnOまたはZn(OH)₂である。水酸化物塩または酸化物塩が使用される場合に形成される水は、好ましくはディーン・スターク装置を使用して、有利には共沸蒸留またはヘテロ共沸蒸留によって混合物から除去することができる。または、本発明の化合物は、塩交換によって、例えば窒素含有複素環式アニオンのリチウム塩と好適な非プロトン性溶媒中の必要なカチオンの塩化物塩との反応、非プロトン性溶媒のろ過および蒸溜によって形成される塩化リチウム

10

20

30

40

50

の除去によって調製できる。

【0031】

塩を調製するための好適な溶媒は、非プロトン性有機溶媒、好ましくは炭化水素、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリルまたは水素化炭化水素、より好ましくは芳香族炭化水素、特別にはトルエンまたはベンゼンである。

【0032】

参照により本明細書に組み込まれる、いずれかの特許、特許出願および刊行物の開示が、用語が不明確になり得る範囲まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先される。

【0033】

以下では、限定することは意図せずに、実施例において本発明についてさらに詳細に説明する。

【実施例】

【0034】

2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩の合成

2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチルカーボネート)ピリミジン - 2 - オン (国際公開第2010/037688号パンフレットにしたがって調製した) の試料をトルエン中に溶解させ、1当量の乾燥水酸化リチウムを固体として加えた。生じた混合物は、ディーン・スターク装置を用いて加熱した。混合物からそれ以上水が除去されなくなった後、60 および100 mbar の圧力でトルエンを蒸留により除去した。固体が得られたのでアルゴン雰囲気下で保持した。

【0035】

電解質の調製

電解質組成物は、1 mol / l の濃度にある2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩を窒素雰囲気下でエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1 : 2 (v / v) 混合物へ添加することによって調製する。

【0036】

ピラゾール電解質の直接調製

3 - トリフルオロメチル - 1 H - ピラゾール (2 mol / l) を100 mL の1, 2 - ジメトキシエタン中に窒素雰囲気下で溶解させる。水酸化リチウム (1当量) をこの溶液に加える。水素の発生が終了した後、この溶液に100 mL のエチレンカーボネートを加える。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 D 239/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 239/36</i>	
<i>C 0 7 D 231/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 231/12</i>	Z

(56)参考文献 特開2011-198508(JP,A)
特表2012-500833(JP,A)
特開2004-281223(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 G	9 / 2 0
H 0 1 G	1 1 / 6 2
C 0 7 D	2 3 9 / 3 6
C A p l u s / R E G I S T R Y	(S T N)