

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6157318号
(P6157318)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 209/88 (2006.01)

C O 7 D 209/88 C S P

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-228093 (P2013-228093)
 (22) 出願日 平成25年11月1日 (2013.11.1)
 (65) 公開番号 特開2015-86201 (P2015-86201A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日 (2015.5.7)
 審査請求日 平成28年9月8日 (2016.9.8)

(73) 特許権者 000173762
 公益財団法人相模中央化学研究所
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1
 (73) 特許権者 591180358
 東ソー・エフテック株式会社
 山口県周南市開成町4988番地
 (72) 発明者 相原 秀典
 神奈川県綾瀬市早川2743-1番地 公益財団法人相模中央化学研究所内
 (72) 発明者 平山 大輔
 山口県周南市開成町4988番地 東ソー・エフテック株式会社内
 (72) 発明者 青木 雅裕
 山口県周南市開成町4988番地 東ソー・エフテック株式会社内

最終頁に続く

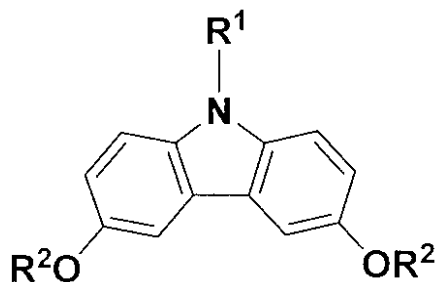
(54) 【発明の名称】 カルバゾール化合物及びそれを添加したリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(1)

10

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。)で示されるカルバゾール化合物。

【請求項2】

R^1 及び R^2 が、各々独立に、炭素数1～4のフルオロアルキル基である請求項1に記載のカルバゾール化合物。

【請求項3】

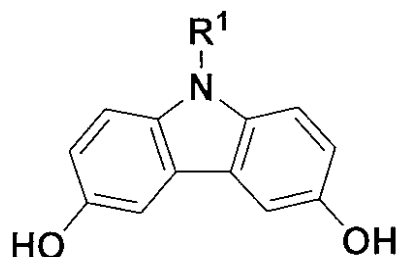
20

R^1 及び R^2 が、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基である請求項 1 又は 2 に記載のカルバゾール化合物。

【請求項 4】

一般式 (2)

【化 2】

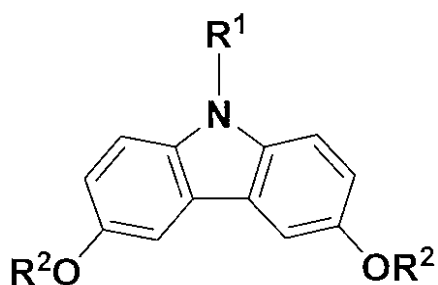


(2)

10

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示される 3, 6 - ジヒドロキシカルバゾールと一般式 $R^2 O S O_2 C F_3$ (式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるトリフルオロメタンスルホン酸エステルとを塩基の存在下反応させることを特徴とする一般式 (1)

【化 3】



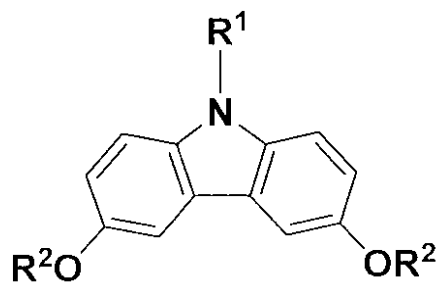
(1)

20

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるカルバゾール化合物の製造方法。

【請求項 5】

【化 4】



(1)

30

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるカルバゾール化合物を含むリチウムイオン電池用電解液。

【請求項 6】

カルバゾール化合物の含有量が、0.01 重量%以上 20 重量%以下である請求項 5 に記載のリチウムイオン電池用電解液。

【請求項 7】

40

50

請求項 5 又は 6 に記載のリチウムイオン電池用電解液を使用するリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、過充電防止剤として有用なカルバゾール化合物と、該カルバゾール化合物を含むリチウムイオン電池用電解液、及び該電解液を用いてなるリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、金属酸リチウム塩を正極、グラファイト等を負極に持ち、六フッ化リン酸リチウム等の電解質を有機溶媒に溶解した電解液にて両極間を満たした構造を持つ。リチウムイオン電池は、携帯電話やパソコン、さらには航空機にまで幅広く用いられているが、規定容量を超えた充電（過充電）を行うと、正極や電解液に用いる有機溶媒が分解し、電池素子の膨張や爆発を起こすことがあり、安全性の点で大きな課題である。

【0003】

過充電防止剤とは、過充電時に電極等の電池構成部材に先立って酸化又は還元を受け、自らの拡散によって電荷を対極へ受け渡すことで電池構成部材を保護する剤である。これまでにリチウムイオン電池に用いる過充電防止剤としては、例えば特許文献 1 ～ 3 に開示されている化合物があるが、カルバゾール類が過充電防止剤として用いられた例は全くない。

【0004】

また、本発明のカルバゾール化合物に類する物質が特許文献 4 又は 5 に開示されているものの、カルバゾール窒素原子上にフルオロアルキル基を持つことを特徴とする本発明のカルバゾール化合物とは異なる。さらに特許文献 4 及び 5 には、カルバゾール類を過充電防止剤として用いた記述は一切ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 1997 - 017447 号公報

【特許文献 2】WO2007 - 097912

【特許文献 3】WO2006 - 094069

【特許文献 4】特表 2012 - 505860 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 134845 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、リチウムイオン電池における過充電を防止する効果を持つカルバゾール化合物と、該カルバゾール化合物を含むことで過充電防止効果を備えたリチウムイオン電池用電解液、及び該電解液を用いてなる過充電が抑制されたリチウムイオン電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

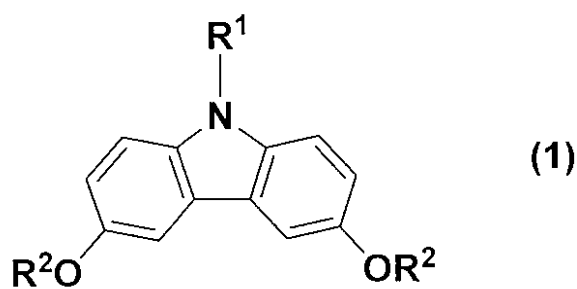
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、一般式 (1) で示されるカルバゾール化合物が、リチウムイオン電池における過充電の防止に適した酸化電位と優れた酸化還元耐性を持つことを見出し、また、本化合物を含むリチウムイオン電池用電解液及び該電解液を用いてなるリチウムイオン電池が、本化合物を含まない場合と比べ、過充電を抑制する効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち本発明は、一般式 (1)

【0009】

【化 1】



10

【 0 0 1 0 】

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるカルバゾール化合物に関する。

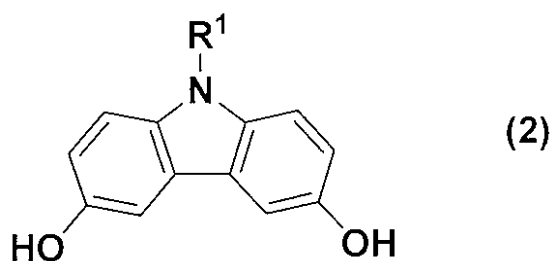
【 0 0 1 1 】

また本発明は、一般式 (2)

【 0 0 1 2 】

【化 2】

20



30

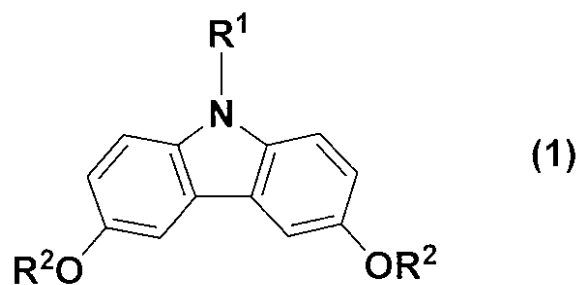
【 0 0 1 3 】

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示される 3 , 6 - ジヒドロキシカルバゾールと一般式 $R^2 O S O _2 C F _3$ (式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるトリフルオロメタンスルホン酸エステルとを塩基の存在下反応させることを特徴とする一般式 (1)

【 0 0 1 4 】

【化 3】

40



【 0 0 1 5 】

50

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。) で示されるカルバゾール化合物の製造方法に関する。

【0016】

また本発明は、一般式 (1) で示されるカルバゾール化合物を含むリチウムイオン電池用電解液に関する。

【0017】

さらに本発明は、一般式 (1) で示されるカルバゾール化合物を含むリチウムイオン電池用電解液を用いてなるリチウムイオン電池に関するものである。

【0018】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

10

【0019】

本発明のカルバゾール化合物における R^1 及び R^2 の定義について説明する。

【0020】

R^1 及び R^2 で表される炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状フルオロアルキル基のいずれでもよく、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、1, 1 - ジフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) エチル基、ペルフルオロシクロプロピル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロシクロプロピル基、ペルフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロブチル基、4, 4, 4 - トリフルオロブチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) プロピル基、1 - (トリフルオロメチル) プロピル基、1 - メチル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、ペルフルオロシクロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロシクロブチル基、ペルフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンチル基、4, 4, 5, 5, 5 - ペンタフルオロペンチル基、5, 5, 5 - トリフルオロペンチル基、1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - (ペルフルオロエチル) プロピル基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1 - (ペルフルオロエチル) プロピル基、ペルフルオロシクロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ウンデカフルオロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル基、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ヘプタフルオロヘキシル基、5, 5, 6, 6, 6 - ペンプタフルオロヘキシル基、6, 6, 6 - トリフルオロヘキシル基、ペルフルオロシクロヘキシル基等を例示することができる。電解液に対する溶解性が良い点で、直鎖上フルオロアルキル基、具体的にはトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基又は 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基が好ましく、合成容易である点で 2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基がさらに好ましく、さらに 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基がことさら好ましい。

20

30

40

【0021】

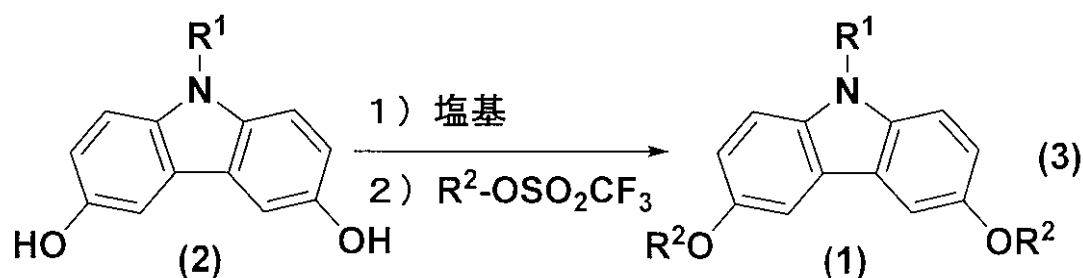
次に本発明の製造方法について説明する。

【0022】

本発明のカルバゾール化合物 (1) は、次の反応式 (3) に示される方法により製造することができる。

【0023】

【化 4】



10

【0024】

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を表す。)

本発明の製造方法は、3, 6 - ジヒドロキシカルバゾール (2) を塩基と反応させ、続いて $\text{R}^2 - \text{OSO}_2\text{CF}_3$ で示されるトリフルオロメタンスルホン酸エステルと反応させ、本発明のカルバゾール化合物 (1) を製造する方法であり、一般的な Williams 合成の反応条件を適用することにより、収率よく目的物を得ることができる。

【0025】

本発明の製造方法に用いる 3, 6 - ジヒドロキシカルバゾールは、参考例 - 1 ~ 3 に示した方法を用いて製造することができる。

【0026】

20

本発明の製造方法に用いることのできる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のリン酸塩、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムイソプロピルオキシド、カリウム *tert* - ブトキシド等の金属アルコキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の水素化金属、塩化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、メチルリチウム、ブチルリチウム等のアルキル金属、リチウムジイソプロピルアミド、リチウム 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジド等の金属アミドを例示することができる。取り扱いが容易である点で、炭酸塩、金属アルコキシド又は水素化金属が好ましく、水素化金属がさらに好ましい。塩基と 3, 6 - ジヒドロキシカルバゾールとのモル比に特に制限はないが、収率が良い点で 1 : 2 ~ 10 : 1 から適宜選ばれた比が好ましく、経済的な観点から 1 : 1 ~ 4 : 1 から適宜選ばれた比がさらに好ましい。

30

【0027】

$\text{R}^2 - \text{OSO}_2\text{CF}_3$ で示されるトリフルオロメタンスルホン酸エステルは、当業者のよく知る一般的な合成法に従って製造することができ、また市販品を用いてもよい。トリフルオロメタンスルホン酸エステルと 3, 6 - ジヒドロキシカルバゾールとのモル比に特に制限はないが、収率が良い点で 1 : 2 ~ 10 : 1 から適宜選ばれた比が好ましく、1 : 1 ~ 4 : 1 から適宜選ばれた比が経済的にさらに好ましい。

【0028】

40

本発明の製造方法は溶媒中で実施することができる。用いることのできる溶媒に特に制限はなく、反応を阻害しない溶媒であればよい。該溶媒として具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。溶媒の使用量に特に制限は無い。収率がよい点で THF を用いることが望ましい。

【0029】

本発明の製造方法を実施する際の反応温度には特に制限はないが、0 ~ 150 から適宜選択された温度にて実施することができ、収率が良い点で、20 ~ 100 から適宜選択された温度にて実施することが好ましい。

50

【0030】

本発明のカルバゾール化合物(1)は、反応の終了後に通常の処理を行うことで得ることができる。必要に応じて、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー又は昇華等で精製してもよい。

【0031】

次に、本発明のカルバゾール化合物を含むリチウムイオン電池用電解液(以下、本発明の電解液という)の調製方法について説明する。

【0032】

本発明の電解液は、リチウムイオン電池用電解液に本発明のカルバゾール化合物を添加することにより調製することができる。

【0033】

リチウムイオン電池用電解液は、当業者が通常用いるものであれば特に制限はなく、市販品を用いてもよい。また、リチウムイオン電池用電解液は、支持電解質を有機溶媒に溶解させることによって得られる。支持電解質としては、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、六フッ化アンチモン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、テトラキス(ペルフルオロフェニル)ホウ酸リチウム等を例示することができる、リチウムイオン電池の性能が良い点で、四フッ化ホウ酸リチウム又は六フッ化リン酸リチウムが好ましい。リチウムイオン電池用電解液に用いる有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、 γ -ラクトン等のエステル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等のエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン等のアミドを例示することができる、これらを混合して用いてもよい。溶解性が良い点で、エステル又は炭酸エステルが好ましく、リチウムイオン電池の性能が良い点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート又はこれらの混合溶媒がさらに好ましい。

【0034】

本発明の電解液の調製をする際、リチウムイオン電池用電解液に添加する本発明のカルバゾール化合物の量は、0.01重量%以上20重量%以下から適宜選ばれた量であることが好ましく、過充電防止効果が高い点で、0.1重量%以上10重量%以下から適宜選ばれた量であることがさらに好ましい。

【0035】

次に、本発明の電解液を使用するリチウムイオン電池(以下、本発明のリチウムイオン電池という)の作成方法について説明する。

【0036】

本発明のリチウムイオン電池は、正極及び負極によりセパレータを挟み、これらをセルケースに収納した後、本発明の電解液を注入することで作成される。正極の材質としては、当業者が通常用いるものであれば特に制限はなく、具体的にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウム(マンガン-コバルト複合酸化物)、リチウム(ニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物)、リチウム五酸化バナジウム、バナジン酸リチウム、リチウム(オリビン型リン酸鉄)等を例示することができる。電池の性能が良い点で、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウム(マンガン-コバルト複合酸化物)、リチウム(ニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物)又はリチウム(オリビン型リン酸鉄)が好ましい。負極の材質としては、リチウ

10

20

30

40

50

ムを可逆的に吸蔵及び放出できるものであれば特に制限はなく、具体的には、リチウム金属、グラッシーカーボン、天然黒鉛等の炭素、アルミニウム；ケイ素；ゲルマニウム；スズ；鉛；インジウム；亜鉛；チタンから選ばれる１種類以上の元素とリチウムとの合金、チタン酸リチウム、リン；バナジウム；スズ；銅；ニッケル；コバルト；鉄から選ばれる１種類以上の元素を含有するリチウムチタン複合酸化物等を例示することができる。電池の性能が良い点で、グラッシーカーボン、天然黒鉛、ケイ素；スズ；チタンから選ばれる１種類以上の元素とリチウムとの合金又はチタン酸リチウムが好ましい。セパレータの材質としては、当業者が通常用いるものであれば特に制限はなく、具体的には、ポリオレフィン樹脂、フッ素系樹脂、ガラス繊維、ポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリオキシアルキレン樹脂等を例示することができる。電池の性能が良い点で、ポリオレフィン樹脂又はフッ素系樹脂が好ましい。セルケースの材質としては、当業者が通常用いるものであれば特に制限はなく、具体的には、ステンレス、アルミ合金、チタン合金、ニッケル合金等を例示することができる。耐久性が良い点で、ステンレス又はチタン合金が好ましい。

10

【発明の効果】

【００３７】

本発明のカルバゾール化合物は、リチウムイオン電池の過充電を抑制する過充電防止剤として有用であり、これを含みリチウムイオン電池用電解液を用いてなるリチウムイオン電池の安全性を向上させることができる。

【実施例】

20

【００３８】

次に、本発明を実施例、参考例、試験例及び比較例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００３９】

本発明のカルバゾール化合物の同定には、以下の分析方法を用いた。¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの測定には、Bruker ULTRASHIELD PLUS AVANCE III (400 MHz および 376 MHz) を用いた。¹H-NMRは、重クロロホルム(CDC1₃)又は重アセトン測定溶媒とし、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を用いて測定した。¹⁹F-NMRは、重クロロホルム(CDC1₃)又は重アセトン測定溶媒とし、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを用いて測定した。質量分析は、SHIMADZU社製 GCMS-QP2010を用いて行った。融点(mp)は、メトラートレード社製 MP70を用いて測定した。サイクリックボルタンメトリー(CV)の測定は、北斗電工株式会社製 HSV-100を用いて行った。CV測定は、10 mMの本発明のカルバゾール化合物及び0.1 Mの支持電解質(六フッ化リン酸テトラブチルアンモニウム)を含むエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶液(重量比: 3/7)を調製し、これに作用電極としてグラッシーカーボン、基準電極としてAg/AgCl、対極として白金を挿入し、30, 50, 100, 200 mV/sの各走査速度にて行った。CV測定の結果から、酸化還元電位(E_{1/2})及び拡散係数Dを算出した。E_{1/2}は、可逆なボルタノグラムにおける酸化及び還元ピークの半波電位である。拡散係数D(cm²/s)は、式(4)

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (4)$$

(式中、I_pは酸化ピーク電流値(A)、nは移動電子数、Aは作用電極面積(cm²)、vは電位の走査速度(V/s)及びcはカルバゾール化合物の濃度(mol/cm³)を表す。)に従って算出した。

30

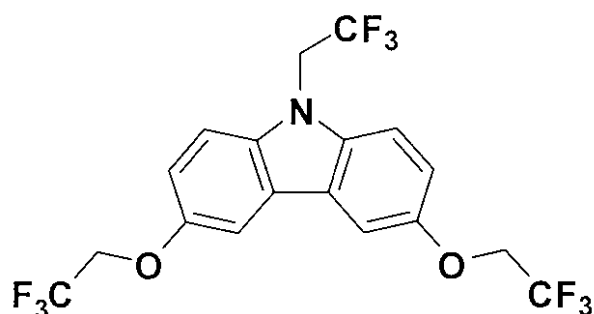
40

【００４０】

実施例 - 1

【００４１】

【化 5】



10

【0042】

アルゴン雰囲気下、参考例 - 3 にて合成した 3, 6 - ジヒドロキシ - N - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) カルバゾール (2.01 g, 7.11 mmol) を THF (50 mL) に溶解し、ここに 0 にて水素化ナトリウム (60% 油分散, 587 mg, 14.6 mmol) を加え、同温にて 30 分撹拌した。この溶液を室温まで昇温した後、トリフル

メタンスルホン酸 (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) (3.80 g, 16.4 mmol) を加え、加熱還流下で 22 時間撹拌した。反応溶液にクロロホルム及び水を加え、水層を分離後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、ろ液を減圧濃縮し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: クロロホルム/ヘキサン) 及び再結晶 (クロロホルム/ヘキサン) で精製し、3, 6 - ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) - N - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) カルバゾールを白色固体 (mp: 147.9 ~ 148.3) として得た (2.07 g, 収率 65%)。

20

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 4.46 (q, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H), 4.73 (q, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.19 (dd, $J = 8.8, 2.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.34 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 2H)。

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): -74.5 (t, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 6F), -70.9 (t, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 3F)。

MS (EI, 0.92 V): m/z (%) = 445 (M^+ , 76), 362 (100), 223 (30)。

$E_{1/2}$: 1.31 V (vs. Ag/AgCl)。

D: $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

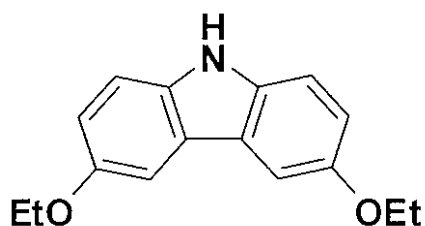
【0043】

参考例 - 1

40

【0044】

【化 6】



10

【0045】

アルゴン雰囲気下、オートクレーブ容器にナトリウムエトキシド (8.94 g, 131 mmol)、3,6-ジブromoカルバゾール (7.00 g, 21.5 mmol)、ヨウ化銅 (I) (8.20 g, 43.1 mmol)、DMF (7 mL) 及びエタノール (24.5 mL) を加え、120 で20時間撹拌した。反応終了後、反応溶液に酢酸エチルを加え、シリカゲルろ過を行い、ろ液を減圧濃縮し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製し、3,6-ジエトキシカルバゾールを白色固体として得た (4.39 g, 収率80%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.47 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 6H), 4.14 (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.04 (dd, $J = 8.7, 2.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.27 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.48 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.74 (br s, 1H).

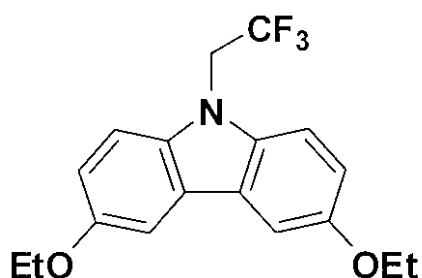
20

【0046】

参考例 - 2

【0047】

【化 7】



30

【0048】

アルゴン雰囲気下、参考例 - 1 にて合成した3,6-ジエトキシカルバゾール (5.01 g, 19.6 mmol) をTHF (100 mL) に溶解した。この溶液を0 まで冷却し、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.60 M, 14.7 mL, 23.5 mmol) をゆっくりと滴下し、45分間撹拌した後、室温で減圧濃縮した。得られた残渣をTHF (100 mL) 及びN,N'-ジメチルプロピレンウレア (10 mL) を加えて溶解した後、この溶液を0 に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸 (2,2,2-トリフルオロエチル) (8.05 g, 34.7 mmol) を加え、同温にて1時間、さらに室温で16時間撹拌した。反応終了後、反応溶液にクロロホルム及び飽和塩化アンモニウム水を加え、水層を分離後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、ろ液を減圧濃縮し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: クロロホルム/ヘキサン) で精製し、3,6-ジエトキシ-N-(2,2,2-トリフルオロエチル)カルバゾールを白色固体 (mp: 140.9 ~ 141.2) として得た (3.81 g, 収率58%)。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.47 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 6H)

50

, 4.14 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 4.71 (q, J = 8.8 Hz, 2H), 7.10 (dd, J = 8.9, 2.5 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 2.5 Hz, 2H).

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): -71.0 (t, J = 8.8 Hz, 3F).

MS (EI, 0.92 V): m/z (%) = 337 (M^+ , 95), 308 (100), 280 (42).

$E_{1/2}$: 1.10 V (vs. Ag / AgCl).

D: $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

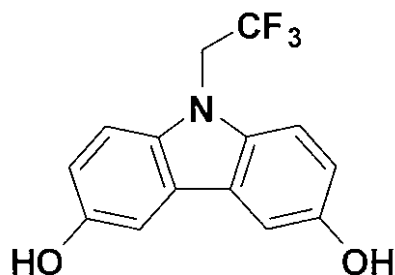
【0049】

10

参考例 - 3

【0050】

【化8】



20

【0051】

アルゴン雰囲気下、参考例 - 2 にて合成した 3,6-ジエトキシ-N-(2,2,2-トリフルオロエチル)カルバゾール (3.71 g, 11.0 mmol) をジクロロメタン (222 mL) に溶解した。この溶液を -78 に冷却し、三臭化ホウ素-ジクロロメタン溶液 (1.1 M, 20.5 mL, 22.6 mmol) を滴下し、同温にて 2 時間、さらに室温で 24 時間撹拌した。反応終了後、反応溶液に酢酸エチル及び水を加え、水層を分離後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、ろ液を減圧濃縮し、3,6-ジヒドロキシ-N-(2,2,2-トリフルオロエチル)カルバゾールを白色固体として得た (3.09 g, 収率 100%)。

30

^1H -NMR (400 MHz, 重アセトン): 5.09 (q, J = 9.2 Hz, 2H), 7.02 (dd, J = 8.7, 2.4 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 8.01 (s, 2H).

^{19}F -NMR (376 MHz, 重アセトン): -71.1 (t, J = 9.2 Hz, 3F).

【0052】

参考例 - 4

【0053】

Cc1ccc2c(c1)c3cc(C)c(C)c(C)c3n2C4C(F)(F)C(F)C(F)C4(F)F

リチウムイオン電池は、セパレータ6（無機フィラー含有ポリオレフィン、日本板硝子製）を挟んで正極1（活物質：コバルト酸リチウム、単層シートプレス品、パイオトレック製）、負極4（活物質：天然球状グラファイト、単層シートプレス品、パイオトレック製）を対向配置し、負極ステンレス製キャップ3にステンレス製板バネ5を設置し、負極

4、セパレータ6および正極1からなる積層体をコイン型セル内に収納した。この積層体に上記3, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-N-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カルバゾールを含有した電解液を注入した後、ガスケット7を配置後、正極ステンレス製キャップ2をかぶせ、コイン型セルケースをかしめることで電池素子を得た(図1)。

【0057】

上記電池素子をマルチチャンネルポテンショスタット/ガルバノスタット(VMP-3)を用いて、25℃の恒温条件下、0.1Cの充電電流で上限電圧を4.2Vとして充電し、続いて0.1Cの放電電流で3.0Vとなるまで放電した。この操作を3回行った後に25℃の恒温条件下、0.2Cの充電電流で定電流充電を行い、4.95Vを上限電圧として、電池容量が規定の2倍(6mAh)になるまで充電を行った。この時の電圧は4.3Vであった(図2)。

【0058】

比較例-1

3, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-N-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カルバゾールに代え、参考例-4にて合成した3, 6-ジ-tert-ブチル-N-[2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]カルバゾール(14.9mg, 0.30mmol)を用いた以外は、試験例-1と同様に行った。作成したリチウムイオン電池を6mAhまで充電を行った時の電圧は4.7Vであった(図2)。

【0059】

比較例-2

カルバゾール化合物を添加しなかった他は、試験例-1と同様に行った。作成したリチウムイオン電池を5.2mAhまで充電した時、上限電圧(4.95V)に達し、それ以上の充電を行うことはできなかった(図2)。

【0060】

本発明のカルバゾール化合物を添加することにより、比較例1及び2に比べて充電に伴う電圧上昇が抑制されており、本発明のカルバゾール化合物が過充電防止剤として機能していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】試験例及び比較例で作成したリチウムイオン電池の概略図である。

【図2】試験例及び比較例の充電曲線を示す図である。

【符号の説明】

【0062】

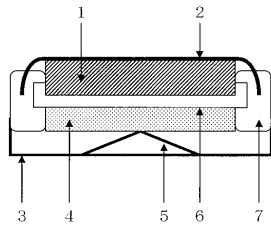
- 1 正極
- 2 正極ステンレス製キャップ
- 3 負極ステンレス製キャップ
- 4 負極
- 5 ステンレス製板バネ
- 6 無機フィラー含浸ポリオレフィン多孔質セパレータ
- 7 ガスケット

【産業上の利用可能性】

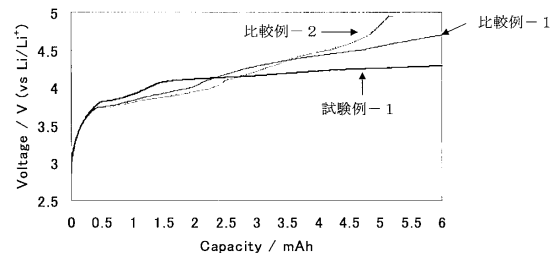
【0063】

本発明によれば、過充電時においてもリチウムイオン電池の電圧上昇を抑制することができるため、安全性に優れたリチウムイオン電池を提供することができる。また、本発明はリチウムイオン電池のみならず、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、カルシウム；マグネシウム；アルミニウム等の金属負極電池等への利用も可能である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 特開平11-219730(JP,A)
特開2004-288380(JP,A)
特表2012-505860(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 209/88
H01M 10/052
H01M 10/0567
CAplus/REGISTRY(STN)