

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-530091

(P2017-530091A)

(43) 公表日 平成29年10月12日 (2017. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 69/96 (2006.01)	C O 7 C 69/96 C S P Z	4 H O O 6
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 E O 7 8
H O 1 M 12/08 (2006.01)	H O 1 M 12/08 K	5 H O 2 9
H O 1 G 11/64 (2013.01)	H O 1 G 11/64	5 H O 3 2
H O 1 G 11/08 (2013.01)	H O 1 G 11/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-504065 (P2017-504065)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成27年7月29日 (2015. 7. 29)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月14日 (2017. 3. 14)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/067408		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02016/016319	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	14178916.4	(72) 発明者	ボムカンブ, マルティン
(32) 優先日	平成26年7月29日 (2014. 7. 29)		ドイツ国 30161 ハノーファー,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		フォスシュトラッセ 38
		(72) 発明者	ゼッフェル, ディルク
			ドイツ国 30173 ハノーファー,
			フロイントアレー 3 ベー
		Fターム (参考)	4H006 AA01 AA03 AB90 BM10 BM71
			BP10
			5E078 AA05 AB01 DA04 DA14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2つの酸素含有官能基を含むフッ素化カーボネート

(57) 【要約】

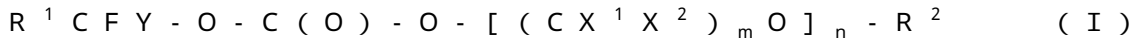
2つの酸素含有官能基を含むフッ素化カーボネート、その合成方法、並びに、リチウムイオン電池用及びスーパーキャパシタ用の溶媒又は溶媒添加剤としてのその使用が開示される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)



(式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり；

Y は水素、フッ素、又はアルキルであり；

R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-C(O)-OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり； X 及び Y は独立に水素、フッ素、又はアルキルであり； m 及び n は独立に 1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 である)

の化合物。

【請求項 2】

R^1 が水素又はアルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R^1 がメチルである、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

R^2 がアルキルであり、好ましくは、 R^2 がメチルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 5】

R^2 が $-C(O)-OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 6】

$R^{2'}$ がフッ素置換アルキルであり、好ましくは $R^{2'}$ が $-CHFCH_3$ である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

m が 2 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 8】

n が 1 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 9】

X 及び Y が水素である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の化合物。

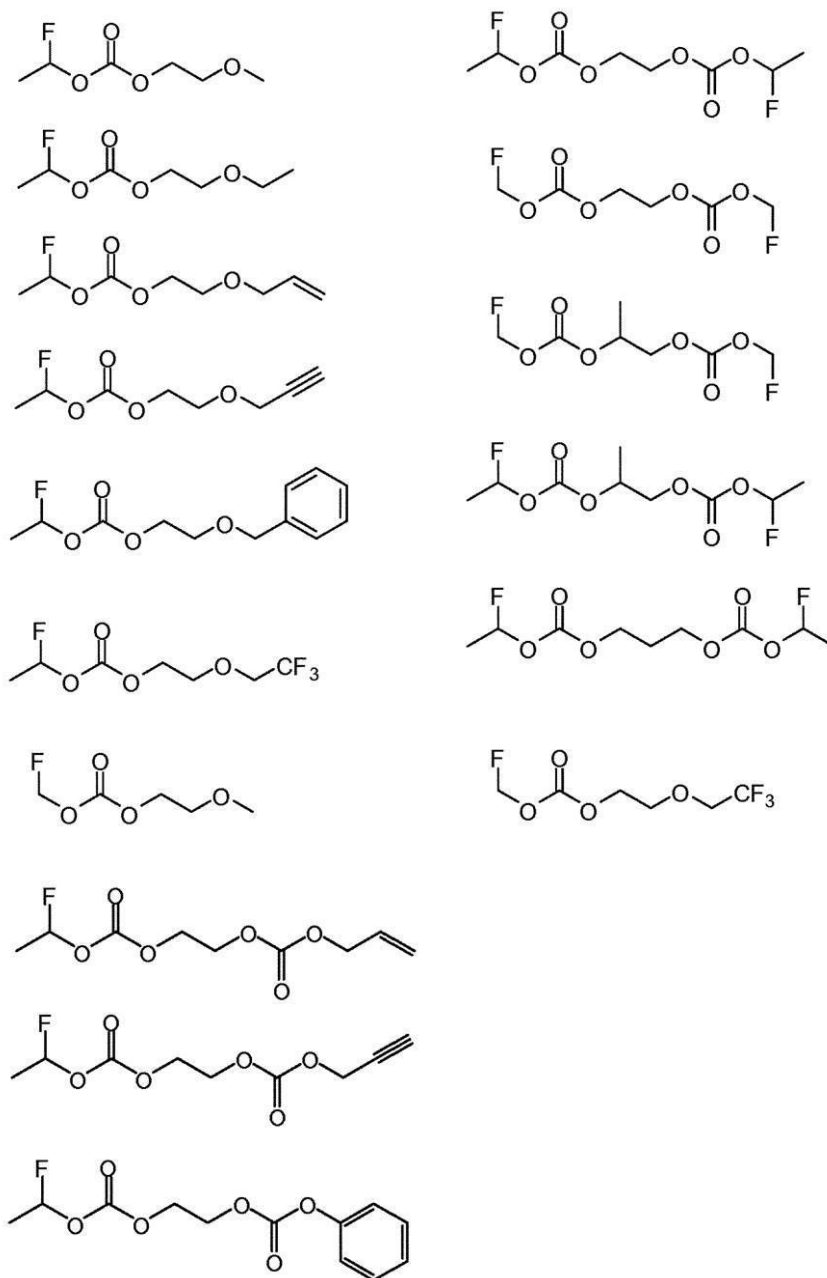
【請求項 10】

化合物の構造が、以下の構造：

10

20

30



10

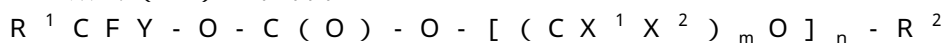
20

30

のうちの1つから選択される、請求項1に記載の化合物。

【請求項11】

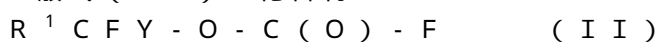
一般式(I)の化合物



(式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり； Y は水素、フッ素、又はアルキルであり； R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-C(O)-OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり； X 及び Y は独立に水素、フッ素、又はアルキルであり； m 及び n は独立に1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10である)

の製造方法であって、

一般式(II)の化合物

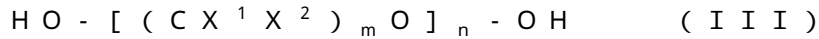


(式中、 R^1 及び Y は上述したとおりの意味を有する)

40

50

を、一般式 (I I I) の化合物



(式中、 n 、 m 、 X^1 、及び X^2 は上述したとおりの意味を有する)

と反応させる工程を含む、方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の化合物の、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スーパーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の溶媒添加剤又は溶媒としての使用。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の化合物と、リチウムイオン電池又はスーパーキャパシタに有用な少なくとも 1 種の溶媒とを含む、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スーパーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の溶媒組成物。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の化合物と、リチウムイオン電池又はスーパーキャパシタに有用な少なくとも 1 種の溶媒と、少なくとも 1 種の電解質塩とを含む、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スーパーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の電解質組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の化合物を含有する、リチウムイオン電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、スーパーキャパシタ、又はハイブリッドスーパーキャパシタ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は、2014年7月29日に出願された欧州特許出願第14178916.4号の優先権を主張するものであり、この出願の全ての内容は、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。本発明は、2つの酸素含有官能基を含むフッ素化カーボネート、その合成方法、並びに、リチウムイオン電池用及びスーパーキャパシタ用の溶媒又は溶媒添加剤としてのその使用に関する。

30

【0 0 0 2】

リチウムイオン電池、リチウム空気電池、及びリチウム硫黄電池は、電気エネルギーを貯蔵するための周知の再充電可能な手段である。リチウムイオン電池は、溶媒と、導電性塩と、そして多くの場合添加剤とを含む電解質組成物を含んでいる。溶媒は、導電性塩を溶解するために有用な非プロトン性有機溶媒である。例えば、適切な溶媒に関する情報を提供する国際公開第2007/042471号パンフレットを参照のこと。適切な導電性塩は、当該技術において公知である。LiPF₆は好ましい導電性塩である。

【0 0 0 3】

コンデンサーは電気エネルギーの貯蔵に広く使用されているデバイスである。様々なタイプのコンデンサーの中には、電気化学キャパシタ及び電解コンデンサーがある。

40

【0 0 0 4】

ハイブリッドスーパーキャパシタは、2つの異なる電極タイプを用いる電気化学的エネルギーの貯蔵デバイスであり、電極間の相違は一般的には容量又は電解質組成である。

【0 0 0 5】

ハイブリッドスーパーキャパシタにおける電解質組成物の最適化は、このようなシステムの性能特性を向上させる大きな可能性を更に与える。

【0 0 0 6】

添加剤は、リチウムイオン電池の特性を、例えばサイクル寿命を伸ばすことによって向上させる。フルオロメチルメチルカーボネート及びカルバメートなどのフルオロアルキル

50

アルキルカーボネートは、リチウムイオン電池用の公知の溶媒添加剤である。国際公開第2011/006822号パンフレットには、1-フルオロアルキル(フルオロ)アルキルカーボネート及びカルバメートの製造が開示されている。しかしながら、当該技術分野ではリチウムイオン電池用の改良された添加剤又は溶媒が未だ求められている。

【0007】

したがって、本発明の目的は、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、又はスーパーキャパシタ用の改良された添加剤を提供することである。本発明の化合物は、粘度の修正又は引火性の低減などの利点をもたらす。もう1つの利点は、有益な膜又は固体電解質界面(SEI)の形成下での電極の改良である。この点において、本発明の化合物によって2つの酸素含有官能性基の利点をもたらされ、その結果、例えば正極材料と接触する際に、キレート効果が生じ得る。更に、本発明の化合物は、有利にはリチウムイオン電池で使用される材料に、特にセパレーターなどに、良好な濡れ性を与える。本発明の化合物は、例えばレドックスシャトルとしての役割を果たすことによって、過充電に対する保護を好適に補助することができる。また別の利点は、電解質組成物の安定性の、例えば特定の集電体材料に起こり得る劣化によって形成され得る銅アニオンの存在下での、増加である。

10

【0008】

更に、本発明の化合物は、酸化に対する比較的低い安定性を有する一方、還元に対する高い安定性を有利に示す。あるいは、本発明の化合物は、還元に対する比較的低い安定性を有する一方、酸化に対する高い安定性を有利に示す。この特性は、例えば、電池の電極を改良することによって、特に電極上の保護層の形成によって、電池の性能の増加をもたらすことができる。

20

【0009】

更に、本発明の化合物は、スーパーキャパシタのエネルギー密度、その出力密度、又はそのサイクル寿命を増加させ得る。

【0010】

したがって、本発明の第1の態様は、一般式(I)、 $R^1CFY-O-C(O)-O-[(CX^1X^2)_mO]_n-R^2(I)$ (式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり；Yは水素、フッ素、又はアルキルであり； R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-C(O)-OR^2$ であり、ここで、 R^2 は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり；X及びYは独立に水素、フッ素、又はアルキルであり；m及びnは独立に1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10である)の化合物に関する。

30

【0011】

「フッ素置換アルキル」という用語は、少なくとも1つの水素原子が1つのフッ素原子によって置き換えられたアルキル基を意味することが意図されている。

【0012】

「フッ素置換アリール」という用語は、少なくとも1つの水素原子が1つのフッ素原子によって置き換えられたアリール基を意味することが意図されている。

40

【0013】

「アリール基」という用語は、芳香族核、特に $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族核、特にフェニル又はナフチルなどに由来する一価の基を意味することが意図されている。アリール基は、任意選択的には置換されていてもよく、例えば少なくとも1つのアルキル基で置換されていてもよい。

【0014】

用語「アルキル基」は、特に $C_1 \sim C_6$ アルキルなどの、任意選択的に置換されていてもよい飽和の一価炭化水素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、イソペンチル及びヘキシルを挙げることができる。アルキルは、例えば、ハロゲン、アリール、又はヘテロア

50

ルールによって任意選択的に置換されていてもよい。好ましいアルキル基はメチルである。用語「アルキル」にはシクロアルキル基も包含される。シクロアルキル基は、任意選択的に置換されていてもよい飽和炭化水素を主体とする基の環である。例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルを挙げることができる。

【0015】

用語「アルケニル」は、E又はZのいずれかの立体化学の（該当する場合）1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する、直鎖又は分岐の非環状一価炭化水素基を意味することが意図されている。この用語には、例えばビニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル、及び2-メチル-2-プロペニルが含まれる。

【0016】

用語「アルキニル」は、2～6個の炭素原子と、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合とを有し、任意選択的には1つ以上の炭素-炭素二重結合を有していてもよい、直鎖又は分岐鎖の一価炭化水素基を意味することが意図されている。例としては、エチニル、プロピニル、及び3,4-ペンタジエン-1-イニルが挙げられる。

【0017】

好ましい実施形態では R^1 は水素又はアルキルであり、より好ましくは、 R^1 はエチルである。

【0018】

別の好ましい実施形態では、 R^2 はアルキルであり、より好ましくは、 R^2 はメチルである。

【0019】

別の好ましい実施形態では、 R^2 は $-C(O)-OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり、より好ましくは、 $R^{2'}$ はフッ素置換アルキルであり、更に好ましくは、 $R^{2'}$ は $-CHFCH_3$ である。

【0020】

別の好ましい実施形態では、 m は2である。

【0021】

別の好ましい実施形態では、 n は1である。

【0022】

2つの酸素含有基の間のアルキレン架橋は、好ましくは例えば $-CH_2-CH_2-$ 又は $CH_2-CH_2-CH_2-$ などの非置換アルキレン架橋である。また好ましくは、アルキレン架橋は、アルキル基で、より好ましくはメチル基で置換されている。すなわち、 X と Y のうちの少なくとも1つがアルキル、特にメチルである。有利には、架橋は $-C(CH_3)H-CH_2-$ の構造を有する。特に好ましい実施形態では、 n は1であり、 m は2であり、 X と Y は水素であり、架橋は構造 $-CH_2-CH_2-$ を有する。

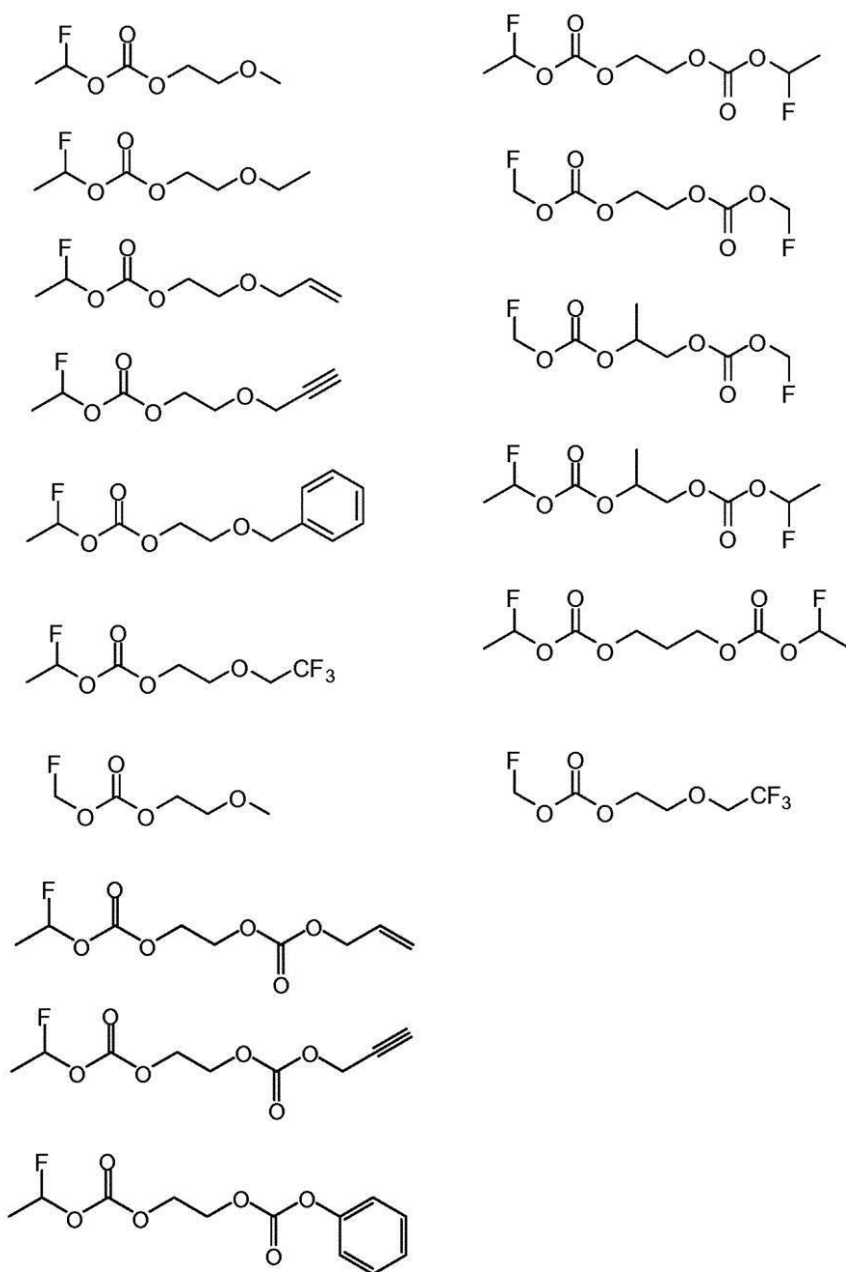
【0023】

具体的な実施形態においては、本発明は次の構造：

10

20

30



10

20

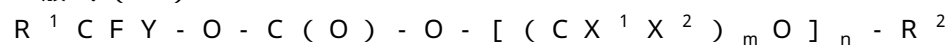
30

のうちの1つの化合物に関する。

【0024】

第2の態様においては、本発明は、

一般式(I)



40

(式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり； Y は水素、フッ素、又はアルキルであり； R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-C(O)-OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり； X 及び Y は独立に水素、フッ素、又はアルキルであり； m 及び n は独立に1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10である)

の化合物の製造方法であって、

一般式(II)の化合物



50

(式中、 R^1 と Y は上述したとおりの意味を有する) を、一般式 (I I I) の化合物
 $HO - [(CX^1X^2)_mO]_n - OH$ (I I I)

(式中、 n 、 m 、 X^1 、及び X^2 は上述したとおりの意味を有する)
 と反応させる工程を含む、方法に関する。

【 0 0 2 5 】

したがって、本発明のこの態様によれば、一般式 (I) の対称な化合物、すなわち、アルキレン架橋の両側に同じ基を有する化合物を合成することができる。

【 0 0 2 6 】

一般式 (I) の非対称な化合物は、上述の式 (I I) の化合物を、一般式 (I V) : $HO - [(CX^1X^2)_mO]_n - R^2$ (I) (式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり； Y は水素、フッ素、又はアルキルであり； R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-C(O) - OR^{2'}$ であり、ここで、 $R^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり； X 及び Y は独立に水素、フッ素、又はアルキルであり； m 及び n は独立に 1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 である) のアルコールと反応させることによって合成することができる。

10

【 0 0 2 7 】

R^2 が $-C(O) - OR^{2'}$ であり、 $R^{2'}$ が水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールである一般式 (I V) の化合物は、有利には一般式
 $HO - [(CX^1X^2)_mO]_n - OH$ 又は $HO - [(CX^1X^2)_mO]_n - O - PG$
 (式中、 PG はヒドロキシル保護基である) の化合物を、一般構造 $Cl - C(O) - OR^{2'}$ 又は $F - C(O) - OR^{2'}$ の化合物と反応させ、 $HO - [(CX^1X^2)_mO]_n - O - PG$ の場合には引き続きヒドロキシル保護基を外すことによって、合成することができる。ヒドロキシル保護基は当業者に公知である。好適なヒドロキシル保護基としては、シリルエーテル及び例えば酢酸エステルなどのエステルが挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

それぞれアルコール又はジオールの代わりに、例えばそれぞれリチウム、ナトリウム、カリウム、又はセシウムのアルコキシドなどの、対応するアルカリ金属アルコキシドを用いることもできる。反応は、例えば LiF 、 NaF 、 KF 若しくは CsF などの HF 補足剤の存在下で、又は、例えばアンモニア、又は、第 1 級、第 2 級若しくは第 3 級のアミン (例えばトリエチルアミン又はピリジン) の存在下などの塩基の存在下で行うことができる。塩基の不在下で行われることが好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

これらの間のモル比は、好ましくはギ酸塩分子当たりのヒドロキシル基が 0.9 : 1.1 であるように選択される。加アルコール分解反応時の反応温度は重要ではない。反応は、オートクレーブにおいてなどの任意の適切な反応器において実施可能である。反応は、回分式で又は連続的に行なうことができる。得られる反応混合物は、例えば蒸留、析出、及び / 又は結晶化によってなどの、公知の方法によって分離可能である。必要に応じて、反応混合物を水と接触させることで水溶性成分を除去することができる。反応が特殊な形式のため、フッ素化度の高い有機炭酸塩は、形成されるとしても、きわめて微量な割合でしか形成されない。

40

【 0 0 3 0 】

一般式 (I I) の化合物は、各クロロギ酸クロロアルキルから「Halex」型反応 (すなわち、例えば LiF 、 KF 、 CsF 、 NaF 、 NH_4F 若しくはアミンフッ化水素酸塩又はそれぞれの HF 付加体などの、アルカリ又はアルカリ土類金属のフッ化物のようなフッ素化反応物を例えば用いるなどの、既に上述したようなフッ素化剤によって塩素原子をフッ素原子で置換すること) で合成することが可能である。クロロギ酸クロロアルキル自体は、米国特許第 5,712,407 号明細書に記載されているとおり、ホスゲンとアルデヒドとの反応によって得ることができる。

50

【 0 0 3 1 】

あるいは、一般式 (I I) の化合物は、国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 6 8 2 2 号パンフレットに記載されているとおり、フッ化カルボニルとアルデヒドとから合成することができる。フルオロホルメートの製造方法及び具体例 $\text{CH}_3\text{CHF}(\text{O})\text{F}$ の製造方法は、国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 6 8 2 2 号パンフレットに記載されている。

【 0 0 3 2 】

一般式 (I) の非対称な化合物は、上述した式 (I I) の化合物を、一般式 (I V) のアルコール： $\text{HO} - [(\text{C} \text{X}^1 \text{X}^2)_m \text{O}]_n - \text{R}^2$ (式中、 R^1 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アリールであり； Y は水素、フッ素、又はアルキルであり； R^2 は水素、アルキル、アルキレン、アルキリン、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリール、又は $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^{2'}$ であり、ここで、 $\text{R}^{2'}$ は水素、アルキル、アリール、フッ素置換アルキル、フッ素置換アリールであり； X 及び Y は独立に水素、フッ素、又はアルキルであり； m 及び n は独立に 1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 である) と反応させることによって合成することができる。

10

【 0 0 3 3 】

第 3 の態様では、本発明は、上述の一般式 (I) の化合物の、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スーパーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の溶媒添加剤又は溶媒としての使用に関する。

【 0 0 3 4 】

第 4 の態様では、本発明は、リチウムイオン電池に有用な少なくとも 1 種の溶媒を含み、少なくとも 1 種の上述した一般式 (I) の化合物を更に含む、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スーパーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の溶媒組成物に関する。

20

【 0 0 3 5 】

一般式 (I) の化合物は、有利にはリチウムイオン電池又はスーパーキャパシタの分野の専門家に公知の少なくとも 1 種の好適な溶媒と共に、溶媒組成物中又は電解質組成物中で用いられる。例えば、有機カーボネートのみならず、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、ジアルキルサルファイト、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、トリフルオロアセトアミドも溶媒として非常に好適である。

30

【 0 0 3 6 】

好ましくは、非プロトン性有機溶媒はジアルキルカーボネート (直鎖)、アルキレンカーボネート (環状)、ケトン、及びホルムアミドの群から選択される。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、及びビニリデンカーボネート) は、好適な溶媒の例である。

【 0 0 3 7 】

例えばフッ素置換エチレンカーボネート、ポリフッ素置換ジメチルカーボネート、フッ素置換エチルメチルカーボネート、及びフルオロ置換ジエチルカーボネートなどの上述の一般式 (I) の化合物とは異なるフッ素置換化合物は、電解質組成物における他の好適な溶媒であるか、好適な追加的な添加剤である。

40

【 0 0 3 8 】

本発明にかかる電解質組成物に有用なその他の適切な追加的な添加剤は、国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 2 4 7 1 号パンフレットに記載のものである。

【 0 0 3 9 】

第 5 の態様では、本発明は、本発明にかかる少なくとも 1 種の化合物と、リチウムイオン電池又はスーパーキャパシタに有用な少なくとも 1 種の溶媒と、少なくとも 1 種の電解質塩とを含む、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、リチウム硫黄電池用、スー

50

パーキャパシタ用、又はハイブリッドスーパーキャパシタ用の電解質組成物に関する。

【0040】

電解質組成物は、一般式(I)の少なくとも1種の化合物に加えて、少なくとも1種の溶解した電解質塩を含む。このような塩は、一般式 $M_a A_b$ で表される。Mは金属カチオンであり、Aはアニオンである。塩 $M_a A_b$ 全体の電荷は0である。Mは、好ましくは Li^+ 及び NR_4^+ から選択される。好ましいアニオンは、 PF_6^- 、 $PO_2F_2^-$ 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(FSO_2)_2^-$ 、及び $N(i-C_3F_7SO_2)_2^-$ である。

【0041】

好ましくは、Mは Li^+ である。特に好ましくは、Mは Li^+ であり、溶液は、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(i-C_3F_7SO_2)_2$ からなる群から選択される少なくとも1種の電解質塩を含有する。リチウムビス(オキサト)ホウ酸は、追加的な添加剤として使用可能である。電解質塩の濃度は、好ましくは0.8~1.2モル濃度、より好ましくは1.0モル濃度である。多くの場合、電解質組成物は $LiPF_6$ 及び $LiPO_2F_2$ を含んでいてもよい。

10

【0042】

式(I)の化合物は、別々に、又は他の化合物との混合物の形態で、例えば、電解質組成物に使用される1種以上の溶媒との混合物として、又は電解質塩若しくは他の添加剤と一緒に、電解質組成物に入れることができる。

20

【0043】

第6の態様では、本発明は、上で説明した溶媒組成物又は上で説明した電解質組成物を含むリチウムイオン電池、リチウム空気電池及びリチウム硫黄電池に関する。

【0044】

本発明にかかる化合物は、電解質組成物の総重量に対して、1~15重量%、好ましくは3~10重量%、より好ましくは4~6重量%、最も好ましくは約5重量%の濃度で、溶媒、溶媒添加剤、又は共溶媒として、有利に使用されることができる。

【0045】

したがって、本発明の別の態様は、 Li イオン電池、 Li 空気電池、又は Li 硫黄電池用の電解質組成物における、電解質組成物中での本発明にかかる化合物の使用に関し、この場合に、請求項1~7のいずれか1項に記載の化合物の濃度は、電解質組成物の総重量に対して、1~15重量%、好ましくは3~10重量%、より好ましくは4~6重量%、最も好ましくは約5重量%である。あるいは、濃度は0.5重量%~1.5重量%、特に約1重量%である。

30

【0046】

リチウムイオン電池は、負極(好ましくは銅箔を含む炭素からなる負極)と、正極(好ましくはアルミニウム箔を含むリチウム金属酸化物からなる正極)と、セパレーター(好ましくは絶縁ポリマーからなるセパレーター)と、上述したような溶媒組成物又は電解質組成物とを含む。負極及び正極で用いられる箔は、集電体とも呼ばれる。

【0047】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、及び刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

40

【0048】

本発明を実施例で更に詳しく説明するが、発明を限定することは意図されていない。

【実施例】

【0049】

実施例1: エタン-1,2-ジイル-ビス(1-フルオロエチル)ジカーボネートの合成
調整されたダブルマントル、還流コンデンサー、及びメカニカルスターラーを備えた2.5 lのPFA反応器に、1315 gの1-フルオロエチルフルオロホルメートを入れた

50

。3 まで材料を冷却した後、267 g のピリジンと288 g のエチレングリコールとの混合物を2.5時間かけてゆっくり添加した。反応温度は55 未満に維持した。室温まで冷却した後、混合物をクエン酸溶液(30%脱イオン水水溶液、200 g、100 g、100 g)で3回洗浄した。モレキュラーシーブ(120 g)で3日間乾燥した後、濾過し、生成物を純度>82%(GC分析)の無色液体として収量1031 gで得た。生成物は、任意選択的に蒸留によって更に精製して純度>99.9%(GC分析)にすることができる。

【0050】

実施例2：1-フルオロエチル2-メトキシエチルカーボネート

調整されたダブルマントル、還流コンデンサー、及びメカニカルスターラーを備えた2.5 lのPFA反応器に、1315 gの1-フルオロエチルフルオロホルメートを入れた。3 まで材料を冷却した後、288 g のピリジンと800 g の2-メトキシエタノールとの混合物を3時間かけてゆっくり添加した。反応温度は45 未満に維持した。室温まで冷却した後、混合物をクエン酸溶液(30%脱イオン水水溶液、210 g、130 g、160 g)で3回洗浄した。モレキュラーシーブ(140 g)で3日間乾燥した後、濾過し、生成物を純度>89%(GC分析)の無色液体として収量1323 g(84%)で得た。生成物は、任意選択的に蒸留によって更に精製して純度>99.9%(GC分析)にすることができる。

【0051】

実施例3：リニアスweepボルタンメトリー(LSV)

試験は、酸化電位の測定用の以下のような3つの電極を有するビーカー型のセルで行った：

- a) 参照電極としてLi金属
- b) 作用電極としてLiC₆O₂
- c) 対極としてLi金属

【0052】

標準電解質(エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2の体積/体積%混合物中に1.0 MのLiPF₆)を使用した。試験されるそれぞれの本発明の化合物を、1重量%の濃度でこの標準電解質に加えた。

【0053】

0.1 mV s⁻¹の走査速度で3.0~7.0 Vの電圧範囲にて電気化学アナライザーを使用して試験を実施した。

【0054】

図1は、LSV試験の結果を示す。

曲線(1)：標準電解質

曲線(2)：1重量%のエタン-1,2-ジイル-ビス(1-フルオロエチル)ジカーボネートが入った標準電解質

【0055】

エタン-1,2-ジイル-ビス(1-フルオロエチル)ジカーボネートを含む電解質でのLSV試験では、標準STD電解質と比較して電解質の分解が抑えられた。

【0056】

実施例4：サイクリックボルタンメトリー(CV)

試験は、以下のような3つの電極を有するビーカー型のセルで行った：

- d) 参照電極としてLi金属
- e) 作用電極として人造黒鉛(SCMG-AR)
- f) 対極としてLi金属

【0057】

標準電解質(エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2の体積/体積%混合物中に1.0 MのLiPF₆)を使用した。試験されるそれぞれの本発明の化合物を、1重量%の濃度でこの標準電解質に加えた。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

試験は、 1.0 mV s^{-1} の走査速度で $3.0 \sim 0.0 \text{ V}$ の電圧範囲にて電気化学アナライザーを使用して3サイクル行った。

【 0 0 5 9 】

図2はCV試験の結果(3回のサイクル)を示している。

曲線(1): 1重量%のエタン-1, 2-ジイル-ビス(1-フルオロエチル)ジカーボネートが入った標準電解質

【 0 0 6 0 】

CV試験の1サイクル目では、 0.9 V で開始する負極表面上へのSEIの形成(還元)が示された。そのため、電極の分解は2サイクル目及び3サイクル目では防止された。

10

【 0 0 6 1 】

実施例5: 性能試験 - モノフルセル (mono full cell)

試験システム: モノフルセルは、正極としての $[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2]$ (Ecopro): Super-P (登録商標) (MMM Carbon, Belgium から入手可能な導電性カーボンブラック): PVdF (Solvay Specialty Polymers の Solef (登録商標) 5130) バインダー = 92:4:4 (重量%)] と、負極としての $[\text{SCMG-AR}]$ (登録商標) (Showa Denko から入手可能な人造グラファイト): Super-P (登録商標) (MMM Carbon, Belgium から入手可能な導電性カーボンブラック): PVdF (Solvay Specialty Polymers の Solef (登録商標) 5130) バインダー = 90:4:6 (重量%)] とから構成された。ポリエチレンをセパレーターとして使用した。標準電解質組成物 $[(1.0 \text{ M の LiPF}_6 / \text{エチレンカーボネート} + \text{ジメチルカーボネート} (1:2 (\text{v/v}))]$ を使用し、これに本発明にかかるフッ素化添加剤を乾燥した室内雰囲気下で添加した。

20

【 0 0 6 2 】

モノフルセルの作製は、その順序通りの次の工程からなる: (1) 混合、(2) コーティング及び乾燥、(3) プレス、(4) 切断、(5) タップ溶接、(6) ポーチ切断、(7) 組立(積層)、(8) モノセル2面封止、(9) 電解質充填、及び(10) 真空封止。

【 0 0 6 3 】

サイクル性能のために、Cレート1.0で、 $3.0 \text{ V} \sim 4.4 \text{ V}$ の範囲で200サイクル行った。

30

【 0 0 6 4 】

図3は、1重量%の濃度でのエタン-1, 2-ジイル-ビス(1-フルオロエチルジカーボネート)の予期していなかった有利な効果を示しており(X軸: サイクル数、Y軸: 電用量 $[\text{mAh/g}]$)、最初の放電容量は $152.2 (\text{mAh/g})$ であり、200放電サイクル後の容量は $144.3 (\text{mAh/g})$ であった。比較例では、標準電解質組成物を使用すると最初の放電容量は $147.2 (\text{mAh/g})$ であり、200サイクル後の放電容量は $143.2 (\text{mAh/g})$ であった。

【 図面の簡単な説明 】

40

【 0 0 6 5 】

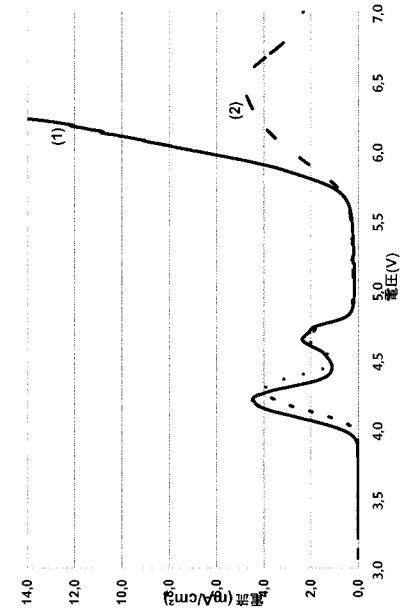
【 図1 】 LSV試験の結果を示す。

【 図2 】 CV試験の結果(3回のサイクル)を示す。

【 図3 】 1重量%の濃度でのエタン-1, 2-ジイル-ビス(1-フルオロエチルジカーボネート)の予期していなかった有利な効果を示す。

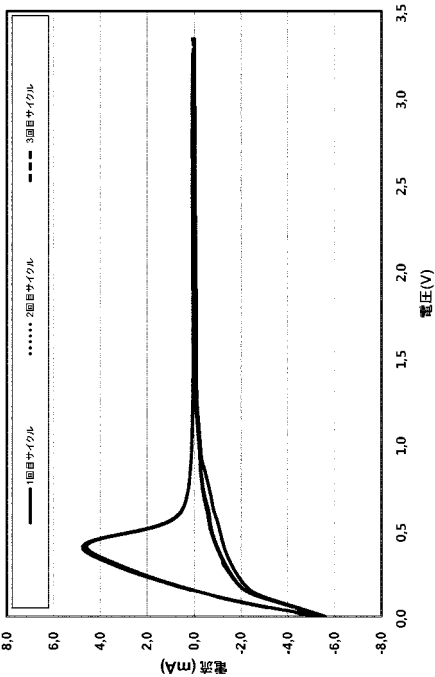
【 図 1 】

図1.作用電極としてLiCoO₂を用いた3電極ビーカーセルのLSV試験線



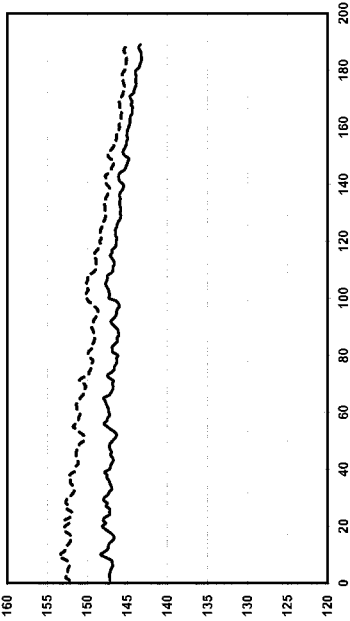
【 図 2 】

図2.作用電極としてSCMG-AR(入選グラファイト)を用いた3電極ビーカーセルのCV試験線



【 図 3 】

図3.モノフルセル系に基づいたサイクル性能



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C69/96 H01G11/60 H01M10/0567
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C H01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1997, ABE, AKIHITO ET AL: "Water- and oil-repelling cosmetics containing fluorinated silicones and acrylic acid polymers", XP002734050, retrieved from STN Database accession no. 1997:473603 abstract -& JP 9 143023 A (KAO CORP., JAPAN) 3 June 1997 (1997-06-03) the whole document</p> <p>----- -/--</p>	1,2,4,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2015

Date of mailing of the international search report

01/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067408

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 557 167 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 25 August 1993 (1993-08-25) page 11, lines 37,39 page 12, line 9 -----	1,2,4,7, 8
A	WO 2013/110741 A1 (SOLVAY [BE]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV ORLEANS [FR]) 1 August 2013 (2013-08-01) page claim 1 -----	1-15
A	WO 2011/006822 A1 (SOLVAY FLUOR GMBH [DE]; BOMKAMP MARTIN [DE]; OLSCHIMKE JENS [DE]) 20 January 2011 (2011-01-20) cited in the application abstract claim 1, formula (I) -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067408

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9143023	A	03-06-1997	-----	-----
EP 0557167	A1	25-08-1993	CA 2087390 A1	13-08-1993
			CN 1075313 A	18-08-1993
			EP 0557167 A1	25-08-1993
			JP H0640951 A	15-02-1994
			ZA 9300323 A	18-07-1994
			-----	-----
WO 2013110741	A1	01-08-2013	NONE	
			-----	-----
WO 2011006822	A1	20-01-2011	CN 102471222 A	23-05-2012
			EP 2454226 A1	23-05-2012
			JP 5714578 B2	07-05-2015
			JP 2012532910 A	20-12-2012
			JP 2015129181 A	16-07-2015
			KR 20120039019 A	24-04-2012
			TW 201119996 A	16-06-2011
			US 2012116111 A1	10-05-2012
			US 2015191414 A1	09-07-2015
			WO 2011006822 A1	20-01-2011
			-----	-----

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/60 (2013.01) H 0 1 G 11/60

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM02 AM03 AM04 AM07 HJ02
5H032 AA02 AS02 CC17 EE04 EE11 EE20