

(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2021-169452

(P2021-169452A)

(43) 公開日 令和3年10月28日 (2021. 10. 28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 317/36 (2006.01)	C O 7 D 317/36 C S P	5 E 0 7 8
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H 0 2 9
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	5 H 0 3 2
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

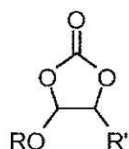
(21) 出願番号	特願2021-99902 (P2021-99902)	(71) 出願人	591001248
(22) 出願日	令和3年6月16日 (2021. 6. 16)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(62) 分割の表示	特願2018-502713 (P2018-502713) の分割		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・ リュ・ドゥ・ランスベーク・310
原出願日	平成28年7月28日 (2016. 7. 28)	(74) 代理人	110002077
(31) 優先権主張番号	15178921.1		園田・小林特許業務法人
(32) 優先日	平成27年7月29日 (2015. 7. 29)	(72) 発明者	リー, チーフン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		大韓民国 ソウル マボグ, セオキョド ン 455-20, 301
		(72) 発明者	チェ, ジェ
			大韓民国 ソウル 201-1002, マボグ, マボデロ 195, アパート メント オブ マボ レミアン-プルジオ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化環状カーボネートの製造方法及びリチウムイオン電池のためのそれらの使用

(57) 【要約】 (修正有)

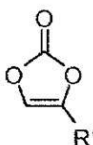
【課題】フッ化アルコキシ基で置換されたエチレンカーボネートおよびその製造方法、リチウムイオン電池及びスーパーキャパシタ用の溶電解組成物を提供する。

【解決手段】式 (I) の化合物を、一般式 $R-OH$ の化合物又は $R-O-M^+$ の化合物と反応させる工程を含む、式 (I) の化合物の製造方法である。



(I)

10



(II)

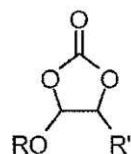
式中、R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、M⁺ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) の化合物

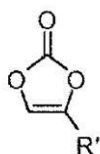


(I)

(式中、R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

10

の製造方法であって、一般式 (II) の化合物



(II)

(式中、R' は上述した通りの意味を有する)

を、一般式 $R-OH$ の化合物又は一般式 $R-O^-M^+$ の化合物

(式中、R は上述した通りの意味を有し、 M^+ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はゲアニジニウムイオンである)

20

と反応させる工程を含む、方法。

【請求項 2】

R' が水素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R がフッ素置換アルキル、好ましくは R がトリフルオロメチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ、又は 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルであり、より好ましくは R は 2, 2, 2 - トリフルオロエチルである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

一般式 (II) の化合物を反応させる工程が、塩基の存在下で、好ましくはアミンの存在下で、より好ましくはトリエチルアミンの存在下で行われる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

塩基が、一般式 (II) の化合物の量を基準として、25 mol % 以下の量で、好ましくは 10 mol % 以下の量で存在する、請求項 4 に記載の方法。

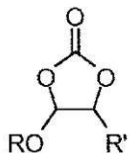
【請求項 6】

一般式 (II) の化合物を反応させる工程が溶媒の不存在下で行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 7】

一般式 (I) の化合物

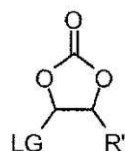


(I)

(式中、R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

50

の製造方法であって、一般式 (I I I) の化合物



(III)

(式中、 R' は上述した通りの意味を有し、 LG は脱離基である)
を、一般式 $R-OH$ の化合物又は一般式 $R-O^-M^+$ の化合物 (式中、 R は上述した通りの意味を有し、 M^+ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はゲアニジニウムイオンである)
と反応させる工程を含む、方法。

10

【請求項 8】

R' が水素である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

R がフッ素置換アルキル、好ましくは R がトリフルオロメチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ、又は 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルであり、より好ましくは R は 2, 2, 2 - トリフルオロエチルである、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

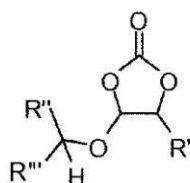
【請求項 10】

LG がハロゲン原子であり、好ましくは LG が Cl である、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 11】

一般式 (I V) の化合物



(IV)

30

(式中、 R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R'' はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R''' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)。

【請求項 12】

R' が水素である、請求項 11 に記載の化合物。

【請求項 13】

請求項 10 又は 11 に記載の化合物であって、 R'' がトリフルオロメチルであり、 R''' が水素であり、前記化合物が 4 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) - 1, 3 - ジオキサン - 2 - オンである、化合物。

40

【請求項 14】

請求項 11 ~ 13 のいずれか一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 15】

少なくとも 1 種の SEI 形成化合物及び少なくとも 1 種の膨潤抑制化合物を更に含む、請求項 14 に記載の電解質組成物。

【請求項 16】

少なくとも 1 種の溶媒が溶媒の総体積基準で 70 ~ 90 体積% の少なくとも 1 種の直鎖

50

カーボネートと、10～30体積%の少なくとも1種の環状カーボネートとを含み、環状カーボネートの少なくとも一部が請求項11～13のいずれか一項に記載の化合物であることを特徴とする、請求項14又は15に記載の電解質組成物。

【請求項17】

請求項11～13のいずれか一項に記載の少なくとも1種の化合物、及び/又は請求項14～16のいずれか一項に記載の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、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。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化アルコキシ基で置換されたエチレンカーボネートの製造方法、フッ化アルコキシ基で置換された特定のエチレンカーボネート、並びにリチウムイオン電池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れらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

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デバイスである。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。

20

【0003】

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。

【0004】

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。

【0005】

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。

30

【0006】

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。例えばフルオロメチルメチルカーボネート及びフッ化アルキルカルバメートなどのフルオロアルキル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、リチウムイオン電池用の改良された添加剤及び添加剤の製造のための改良された方法が当該技術分野で未だ必要とされている。

40

【0007】

したがって、本発明の目的は、目的生成物の全体の収率及び/若しくは純度、製造工程のエネルギー消費、工程の安全性の要件、後処理の容易性、並びに/又は副生成物の特性の観点から有利なフッ化環状カーボネートの製造方法を提供することである。

【0008】

更に、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。更に、本発明の化合物は、有利なことにはリチウムイオン電池で使用される材料に、特にセバレーターなどに

50

、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、例えば特定の集電体材料の起こり得る劣化によって形成され得る銅基材の存在下での、電解質組成物の安定性の増加である。

【 0 0 0 9 】

更に、本発明の化合物は、有利には還元及び／又は酸化に対するより高い安定性を示す。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。本発明の製品は、有利には、リチウムイオン電池中でシリコン負極と共に使用される場合に改善された性能ももたらし得る。更に、本発明の製品は、有利には、製品を含有する電解質を含む電池の電圧をより高く、好ましくは 4 . 4 V 以上にすることができる。

10

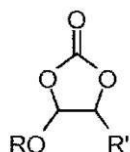
【 0 0 1 0 】

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、それらの出力密度、又はそれらのサイクル寿命を増加させ得る。

【発明の概要】

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明は、第 1 の態様においては、一般式 (I) の化合物

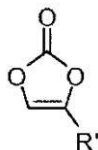


(I)

20

(式中、R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R ' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

の製造方法であって、一般式 (I I) の化合物



(II)

30

(式中、R ' は上述した通りの意味を有する)

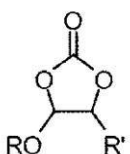
を、一般式 R - O H の化合物又は一般式 R - O ⁻ M ⁺ の化合物

(式中、R は上述した通りの意味を有し、M ⁺ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はグアニジニウムイオンである)

と反応させる工程を含む方法に関する。

【 0 0 1 2 】

第 2 の態様においては、本発明は、一般式 (I) の化合物



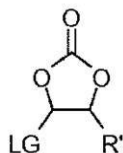
(I)

40

(式中、R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R ' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

の製造方法であって、一般式 (I I I) の化合物

50



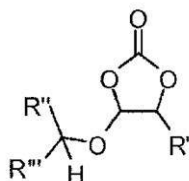
(III)

(式中、 R' は上述した通りの意味を有し、 LG は脱離基である)
を、一般式 $R-OH$ の化合物又は一般式 $R-O^-M^+$ の化合物 (式中、 R は上述した通りの意味を有し、 M^+ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はグアニジニウムイオンである)
と反応させる工程を含む方法に関する。

10

【0013】

第3の態様においては、本発明は、一般式 (IV) の化合物



(IV)

20

(式中、 R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R'' はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R''' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)
に関する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の化合物を含むリチウムイオン電池の、実施例5に記載のモノフルセル系に基づいたサイクル性能試験の結果を示す。

【図2】実施例8に記載の $LiCO/NCA$ + 黒鉛電池の45 でのサイクル性能を示す。

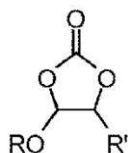
30

【図3】実施例9に記載の通りに60 で貯蔵試験を行った後の $LiCO/NCA$ + 黒鉛電池の厚さの変化 (%) を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、第1の態様においては、一般式 (I) の化合物

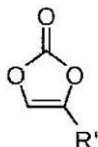


(I)

40

(式中、 R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

の製造方法であって、一般式 (II) の化合物



(II)

(式中、 R' は上述した通りの意味を有する)

50

を、一般式 $R - OH$ の化合物又は一般式 $R - O^- M^+$ の化合物

(式中、 R は上述した通りの意味を有し、 M^+ はアルカリ金属カチオン、 1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はグアニジニウムイオンである)

と反応させる工程を含む方法に関する。

【0016】

用語「アルキル基」は、特に $C1 \sim C6$ 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直鎖又は分岐の一価炭化水素ラジカル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、又はヘテロアリ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エチルである。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。

10

【0017】

「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。アルキル基は部分的にフッ素化されていても完全にフッ素化されていてもよい。フッ化アルキル基の好ましい例としては、トリフルオロメチル、 $2, 2, 2$ -トリフルオロエチル、 $2, 2, 3, 3$ -テトラフルオロプロピル、及び $1, 1, 1, 3, 3, 3$ -ヘキサフルオロプロパン- 2 -イルが挙げられ、特に好ましいのは $2, 2, 2$ -トリフルオロエチルである。

20

【0018】

「フッ素置換アルキルオキシアルキレン」という用語は、アルキル鎖中の炭素原子の少なくとも 1 つが酸素原子によって置換されている上で定義したフッ素置換アルキル基を意味することが意図されている。適切な例としては、 $CF_3 - O - CF_2 - CH_2 -$ 及び $CF_3 - O - CH_2 - CH_2 -$ が挙げられる。

【0019】

好ましくは、 R' は水素である。これも好ましくは、 R はフッ素置換アルキル、好ましくは R はトリフルオロメチル、 $2, 2, 2$ -トリフルオロエチル、 $2, 2, 3, 3$ -テトラフルオロプロピル、又は $1, 1, 1, 3, 3, 3$ -ヘキサフルオロプロパン- 2 -イルであり、より好ましくは R は $2, 2, 2$ -トリフルオロエチルである。

30

【0020】

一般式 (II) の化合物は、一般構造 $R - OH$ の適切なアルコール、例えば $2, 2, 2$ -トリフルオロエタノールと反応することができる。あるいは、これは一般式 $R - O^- M^+$ の化合物、すなわち適切なフッ化アルコキシ化合物と反応することができる。好適な M^+ としては、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、及び Cs^+ などのアルカリ金属が挙げられる。同様に、好適な M^+ としては、 1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオンが挙げられる。「 1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン」という用語は、一般式 $R - O^- M^+$ の化合物が中性の種となるように解釈される。そのため、好適な「 1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン」としては、 $(Mg^{2+})_{1/2}$ 及び $(Ca^{2+})_{1/2}$ が挙げられる。すなわち一般式 $R - O^- M^+$ の化合物は、適切には $(R - O^-)_2 Mg^{2+}$ 又は $(R - O^-)_2 (Ca^{2+})$ である。他の好適な M^+ としては、テトラアルキルアンモニウムイオンなどのアンモニウムイオン、特に $(CH_3)_4 N^+$ 、及びグアニジニウムイオンが挙げられる。

40

【0021】

一般式 $R - O^- M^+$ の化合物は、別個の化学工程で合成及び単離され、引き続き本発明の方法で使用されてもよい。あるいは、これは一般式 (II) の化合物を反応させる工程の前に *in-situ* で合成されてもよく、又はこれは反応工程の最中に連続的に合成されてもよい。一般式 $R - O^- M^+$ の合成化合物は、概して当業者に公知である。 R が CF

50

3 の場合、化合物は A . A . K o l o m e i t s e v e t a l . , T e t r a h e d r o n L e t t e r s , 4 9 (3) , 4 4 9 - 4 5 4 , 2 0 0 8 に開示の通りに合成することができる。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、特に一般式 (I I) の化合物が一般構造 $R - OH$ のアルコールと反応する場合、一般式 (I I) の化合物の反応工程は、塩基の存在下で行われる。好適な塩基は例えば NaH 又は LiH などのヒドリド、グアニジン、又はアミンである。より好ましくは、塩基はアミンであり、最も好ましくは塩基は三級アミン、特にトリエチルアミンである。

【 0 0 2 3 】

用いられる塩基の量は化学量論量とすることができる。すなわち、一般式 (I I) の化合物基準で 1 当量の塩基が使用される。これは、1 . 1 当量 ~ 0 . 9 当量から選択されてもよい。あるいは、塩基は化学量論量未満で使用されてもよい。好ましくは、塩基は、一般式 (I I) の化合物の量を基準として、2 5 m o l % 以下の量で、好ましくは 1 0 m o l % 以下の量で、より好ましくは 6 m o l % ~ 1 m o l % の量で存在する。

【 0 0 2 4 】

本発明の反応工程は、溶媒の存在下で行うことができる。好適な溶媒としては、非プロトン性溶媒、好ましくは THF 、モノグリム、又はジエチルアルキルオキシアルキレンなどの非プロトン性エーテルが挙げられる。より好ましくは、一般式 (I I) の化合物の反応工程は、溶媒の不存在下で行われる。その場合、一般構造 $R - OH$ のアルコールは溶媒として機能することができ、過剰量のアルコールを使用してもよい。

【 0 0 2 5 】

用いられる一般構造 $R - OH$ のアルコール又は一般式 $R - O - M^+$ の化合物の量は、化学量論量とすることができる。すなわち、一般式 (I I) の化合物基準で 1 当量のアルコールが使用される。これは、1 . 1 当量 ~ 0 . 9 当量から選択されてもよい。あるいは、アルコールは過剰に使用されてもよい。好ましくは、アルコールは、一般式 (I I) の化合物基準で 1 当量 ~ 2 0 当量の量、好ましくは 1 . 1 当量 ~ 1 0 当量の量で存在する。

【 0 0 2 6 】

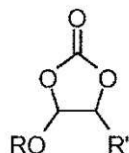
反応工程時の温度は好ましくは 2 0 以下、より好ましくは 5 以下、特に約 0 である。

【 0 0 2 7 】

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、形成されずとも、きわめて微量な割合でしか形成されない。

【 0 0 2 8 】

第 2 の態様においては、本発明は、一般式 (I) の化合物



(I)

(式中、 R はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、 R' は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

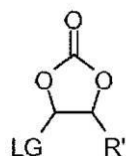
の製造方法であって、一般式 (I I I) の化合物

10

20

30

40



(III)

(式中、 R' は上述した通りの意味を有し、 LG は脱離基である)

を、一般式 $R-OH$ の化合物又は一般式 $R-O^-M^+$ の化合物 (式中、 R は上述した通りの意味を有し、 M^+ はアルカリ金属カチオン、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムイオン、又はグアニジニウムイオンである) と反応させる工程を含む方法に関する。

10

【0029】

「アルキル」、「フッ素置換アルキル」及び「フッ素置換アルキルオキシアルキレン」という用語は、第1の態様について上で示したものと同一意味を有するものとする。 R 、 R' 、及び M^+ についての好適な実施形態も、第1の態様について上で示されている。好ましくは、 R' は水素である。これも好ましくは、 R はフッ素置換アルキル、好ましくは R はトリフルオロメチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ、又は 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルであり、より好ましくは R は 2, 2, 2 - トリフルオロエチルである。

20

【0030】

「脱離基」という用語は、ヘテロ結合開裂で電子対を伴って一般式 (III) の化合物から脱離するのに適した分子フラグメントを意味することが意図されている。好適な脱離基の例としては、 F 、 Cl 、 Br 、及び I などのハロゲン原子、並びにトシレート又はメシレートなどのスルホネートエステルが挙げられる。好ましくは、 LG はハロゲン原子であり、より好ましくは LG は Cl である。

【0031】

一般式 (III) の化合物は、一般構造 $R-OH$ の適切なアルコール、例えば 2, 2, 2 - トリフルオロエタノールと反応することができる。あるいは、これは一般式 $R-O^-M^+$ の化合物、すなわち適切なフッ化アルコキシ化合物と反応することができる。好適な M^+ としては、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、及び Cs^+ などのアルカリ金属が挙げられる。同様に、好適な M^+ としては、1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオンが挙げられる。「1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン」という用語は、一般式 $R-O^-M^+$ の化合物が中性の種となるように解釈される。そのため、好適な「1 の正電荷に等しいアルカリ土類金属カチオン」としては、 $(Mg^{2+})_{1/2}$ 及び $(Ca^{2+})_{1/2}$ が挙げられる。すなわち一般式 $R-O^-M^+$ の化合物は、適切には $(R-O^-)_2Mg^{2+}$ 又は $(R-O^-)_2(Ca^{2+})$ である。他の好適な M^+ としては、テトラアルキルアンモニウムイオンなどのアンモニウムイオン、特には $(CH_3)_4N^+$ 、及びグアニジニウムイオンが挙げられる。

30

【0032】

一般式 $R-O^-M^+$ の化合物は、別個の化学工程で合成及び単離され、引き続き本発明の方法で使用されてもよい。あるいは、これは一般式 (II) の化合物を反応させる工程の前に *in-situ* で合成されてもよく、又はこれは反応工程の最中に連続的に合成されてもよい。一般式 $R-O^-M^+$ の化合物の合成は、概して当業者に公知である。 R が CF_3 の場合、化合物は A. A. Kolomeitsev et al., Tetrahedron Letters, 49 (3), 449 - 454, 2008 に開示の通りに合成することができる。

40

【0033】

好ましくは、特には一般式 (II) の化合物が一般構造 $R-OH$ のアルコールと反応する場合、一般式 (III) の化合物の反応工程は、塩基の存在下で行われる。好適な塩基は例えば NaH 又は LiH などのヒドリド、グアニジン、又はアミンである。より好まし

50

くは、塩基はアミンであり、最も好ましくは塩基は三級アミン、特にトリエチルアミンである。

【0034】

用いられる塩基の量は化学量論とすることができる。すなわち、一般式(III)の化合物基準で1当量の塩基が使用される。これは、1.1当量～0.9当量から選択されてもよい。あるいは、塩基は化学量論量未満で使用されてもよい。好ましくは、塩基は、一般式(III)の化合物の量を基準として、25mol%以下の量で、好ましくは10mol%以下の量で存在する。

【0035】

本発明の反応工程は、溶媒の存在下で行うことができる。好適な溶媒としては、非プロトン性溶媒、好ましくはTHF、モノグリム、又はジエチルアルキルオキシアルキレンなどの非プロトン性エーテルが挙げられる。より好ましくは、一般式(III)の化合物の反応工程は、溶媒の不存在下で行われる。

【0036】

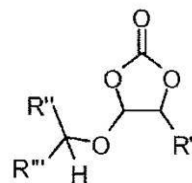
反応工程時の温度は好ましくは20℃以下、より好ましくは5℃以下、特に約0℃である。

【0037】

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。

【0038】

第3の態様においては、本発明は、一般式(IV)の化合物



(IV)

(式中、R'は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R''はフッ素置換アルキル又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンであり、R'''は水素、フッ素、アルキル、フッ素置換アルキル、又はフッ素置換アルキルオキシアルキレンである)

に関する。「アルキル」、「フッ素置換アルキル」及び「フッ素置換アルキルオキシアルキレン」という用語は、第1の態様について上で示したものと同一意味を有するものとする。

【0039】

好ましくは、R'は水素である。

【0040】

R''とR'''は同じでも異なってもよい。R''とR'''が同じである場合、これらは好ましくはトリフルオロメチルである。

【0041】

好ましくは、R''とR'''は異なる。より好ましくは、R'''は水素又はトリフルオロメチルであり、最も好ましくは水素である。より好ましくは、R''はトリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イルであり、最も好ましくはトリフルオロメチルである。

【0042】

本発明の好ましい化合物は、4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1,3-ジ

オキソラン - 2 - オン、4 - (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルオキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、及び 4 - (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロポキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、特に 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンである。

【 0 0 4 3 】

本発明は、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、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として又は溶媒としての一般式 (I V) の化合物の使用にも関する。

【 0 0 4 4 】

第 4 の態様においては、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 V) 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。

10

【 0 0 4 5 】

一般式 (I V) 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。

20

【 0 0 4 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 4 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、及びフッ素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。

30

【 0 0 4 8 】

本発明の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 4 9 】

溶媒、共溶媒、電解質塩、及び添加剤などの好適な成分については、国際公開第 2 0 1 6 / 0 9 7 1 2 9 号パンフレットに記載のものを参照することができ、これはその全体が本明細書に組み込まれる。

【 0 0 5 0 】

第 5 の態様においては、本発明は、本発明の少なくとも 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に関する。

40

【 0 0 5 1 】

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

50

($i - C_3F_7SO_2$)₂ - である。

【0052】

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、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiPO₂F₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(FSO₂)₂、及び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種の電解質塩を含む。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LiPF₆及びLiPO₂F₂を含んでいてもよい。

【0053】

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。

【0054】

第6の態様においては、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。

【0055】

本発明の化合物は、電解質組成物の総重量に対して、1~20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。あるいは、化合物の濃度は、特に電解質組成物中の溶媒又は共溶媒としての化合物の使用が意図される場合、電解質組成物の総重量に対して、20重量%~60重量%、好ましくは20重量%~50重量%、より好ましくは25重量%~40重量%であってもよい。

【0056】

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の化合物の使用に関し、この場合に、本発明の化合物の濃度は、電解質組成物の総重量に対して、1~20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0.1重量%~1.0重量%、特に約0.5重量%である。またあるいは、濃度は、電解質組成物の総重量に対して、20~60重量%、好ましくは20重量%~50重量%、より好ましくは25重量%~40重量%であってもよい。本発明の電解質は、好ましくは液体の無水電解質であり、ゲルタイプの電解質も好ましい。

【0057】

本発明のもう1つの態様は、本発明の化合物を含有する特定の電解質組成物に関する。

そのような電解質組成物は、
少なくとも1種の電解質塩と、
少なくとも1種の溶媒と、
少なくとも1種の添加剤と、
を含み、

少なくとも1種の溶媒は、溶媒の総体積基準で70~90体積%の少なくとも1種の直鎖カーボネートと、10~30体積%の少なくとも1種の環状カーボネートとを含み、環状カーボネートが本発明の化合物を含むことを特徴とする。

【0058】

この態様の電解質組成物中の溶媒の総体積中の本発明の化合物の量は、10~30体積%、好ましくは10~20体積%であってもよい。

【0059】

この態様の電解質組成物中で特に好ましい直鎖カーボネートの例としては、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、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

【0060】

10

20

30

40

50

この態様の電解質組成物中で特に好ましい環状カーボネートの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0061】

この態様の電解質組成物は、1種以上の添加剤を更に含んでいてもよい。そのような添加剤の具体的な種類はSEI形成組成物である。本発明において、「SEI形成化合物」は、電池の電解質組成物に含まれる特定の化合物であって、電池の電極の表面上に不動態層を生成する化合物を意味すると理解される。本発明で特に好ましいSEI形成組成物の例としては、モノフルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、及びビニルエチレンサルファイトが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。電解質組成物中のSEI形成化合物の量は、電解質組成物の総重量に対して0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%、より好ましくは3～5重量%であってもよい。そのような添加剤のもう1つのタイプは膨潤抑制化合物である。本発明において、「膨潤抑制化合物」は、具体的には電池の電解質組成物に含まれる化合物であって、その分解によって電池系中のガスの発生を抑制する化合物を意味すると理解される。本発明中で特に好ましい膨潤抑制化合物の例としては、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート(トランス及びシス)、プロパンサルトン、フルオロプロパンサルトン、プロペンサルトン、ビスフェノール、ジメチルフラン、及びN-アセチルカプロラクタムが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。電解質組成物中の膨潤抑制化合物の量は、電解質組成物の総重量に対して0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%、より好ましくは1～2重量%であってもよい。

10

20

【0062】

本発明において、SEI形成化合物及び膨潤抑制化合物は、通常、電池用の電解質系の中で使用することができる。

【0063】

電解質塩の具体例及び量に関しては、電解質塩について上で説明した項を参照することができる。

【0064】

好ましくは、本発明のこの態様の電解質組成物は、少なくとも1種のSEI形成組成物と少なくとも1種の膨潤抑制化合物を更に含む。驚くべきことには、本発明者らは、このような電解質組成物が、非常に優れた熱安定性、特には約60℃以上などの高温での優れたサイクル性能及び貯蔵特性のうちの少なくとも1つを示し得ることを見出した。

30

【0065】

リチウムイオン電池は、負極(好ましくは銅箔上の炭素から作られる負極)と、正極(好ましくはアルミニウム箔上のリチウム金属酸化物から作られる正極)と、セパレーター(好ましくは絶縁ポリマーから作られるセパレーター)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。

【0066】

参照により本明細書に組み込まれる特許、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は、本記載が優先するものとする。

40

【0067】

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】

【0068】

実施例1：置換による合成の基本手順

リチウム(0.69g, 100mmol)を、対応するフッ化アルコール(100mmol)が50mLのEt₂Oの中に入っている溶液の中に溶解させた。得られた溶液を、4-クロロエチレンカーボネート(12.9g, 105mmol)が50mLのEt₂Oの中に入っている溶液の中に-10℃で15分かけて添加した。添加を開始してすぐに、白色析出物が形成された。反応混合物を0℃で1時間攪拌し、その後室温で終夜攪拌した

50

。反応を水でクエンチした後、水層を E t O A c で抽出した。有機層を水及び食塩水で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥させた。粗生成物を真空 (0 . 0 5 m m H g) 下で蒸留することで透明な粘性のある溶液を得た。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 a : 4 - (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロポキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの合成

収率 : 8 0 . 2 % 。 ^1H NMR (4 0 0 M H z , CDCl_3) : 5 . 8 8 (t t , $J = 5.3.0, 4.1\text{Hz}, 1\text{H}$) , 5 . 7 2 (d d , $J = 5.6, 2.3\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 5 4 (d d , $J = 10.0, 5.6\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 3 2 (d d , $J = 10.0, 2.3\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 2 0 (t d , $J = 14.0, 1.9\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 0 2 (t d , $J = 12.2, 2.1\text{Hz}, 1\text{H}$) . ^{13}C NMR (1 0 0 M H z , CDCl_3) : 1 5 3 . 4 , 1 2 3 . 0 (d , $J = 277.6\text{Hz}$) , 9 9 . 5 , 7 0 . 1 , 6 6 . 1 (d , $J = 35.5\text{Hz}$) . ^{19}F NMR (3 7 6 M H z , CDCl_3) : - 1 2 3 . 9 4 (d t q , $J = 278.9, 13.0, 3.3\text{Hz}, 1\text{F}$) , - 1 2 4 . 8 1 (d t q , $J = 278.9, 11.9, 2.9\text{Hz}, 1\text{F}$) , - 1 3 7 . 5 8 (d d q , $J = 304.3, 52.9, 2.6\text{Hz}, 1\text{F}$) , - 1 3 8 . 8 2 (d d q , $J = 304.5, 53.2, 3.2\text{Hz}, 1\text{F}$) .

10

【 0 0 7 0 】

実施例 1 b : 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン

20

収率 : 7 4 . 7 % 。 ^1H NMR (4 0 0 M H z , CDCl_3) : 5 . 7 4 (d d , $J = 5.6, 2.2\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 5 5 (d d , $J = 10.0, 5.6\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 3 4 (d d , $J = 10.0, 2.3\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 1 5 (d q , $J = 12.5, 8.7\text{Hz}, 1\text{H}$) , 4 . 0 3 (d q , $J = 12.4, 8.3\text{Hz}, 1\text{H}$) . ^{13}C NMR (1 0 0 M H z , CDCl_3) : 1 5 3 . 4 , 1 2 3 . 0 (d , $J = 277.6\text{Hz}$) , 9 9 . 5 , 7 0 . 1 , 6 6 . 1 (d , $J = 35.5\text{Hz}$) . ^{19}F NMR (3 7 6 M H z , CDCl_3) : - 7 4 . 2 8 (d , $J = 8.3\text{Hz}$) .

【 0 0 7 1 】

実施例 2 a : 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの合成

30

ビニリデンカーボネート (1 7 2 . 1 g , 1 2 7 m L , 2 m o l) が 1 4 0 m L のモノグリムの中に入っている激しく攪拌されている溶液に、2 9 2 . 3 g (2 1 1 . 2 m L , 2 . 9 2 m o l) の 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタノールと、2 9 5 . 5 g (4 0 4 . 8 m L , 2 . 9 2 m o l) のトリエチルアミンとの混合物を、不活性雰囲気下、- 5 で添加した。その後、得られた混合物を 2 ~ 4 で 7 時間攪拌し、その後室温で終夜攪拌した。反応混合物を 2 L のジエチルエーテルで希釈し、形成した懸濁液を濾過した。濾液をロータリーエバポレーターを使用して蒸発させ、残留物を減圧下 (0 . 5 m m H g) で蒸留することで、沸点が 7 8 ~ 8 2 / 0 . 5 m m H g の、3 3 0 . 5 g (8 8 . 8 %) の黄色みを帯びた液体を得た。 ^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) : 4 . 0 6 (d d d , 2 H , 2 J H H 3 0 . 1 H z , 3 J H H 8 . 4 H z , 3 J H H 7 . 8 H z , H B) , 4 . 3 2 (m , 2 H , 4 J H H 2 . 4 H z , 3 J H F 8 . 7 H z , H C) , 5 . 7 3 (d d , 1 H , 3 J H H 7 . 9 H z , 3 J H H 8 . 3 H z , H A) ; ^{13}C NMR (CDCl_3) : 6 6 . 1 (q , 1 C , 2 J C F 3 5 . 5 H z , C H 2) , 7 0 . 1 (s , 1 C , O - C H 2) , 9 9 . 6 (s , 1 C , O - C H) , 1 2 3 . 0 (q , 1 C , 1 J C F 2 7 8 . 0 H z , C F 3) , 1 5 3 . 5 (s , 1 C , C (O)) ; ^{19}F NMR (CDCl_3) : - 7 4 . 5 (t , 3 F , 3 J F H 8 . 7 H z , C F 3) . MS : (E S I , ポジティブ , M e O H) m / z 1 8 6 [M +] .

40

【 0 0 7 2 】

実施例 2 b : 4 - (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルオキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの合成

50

4 - (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルオキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンは、43.1 g (31.8 mL , 0.5 mol) のビニリデンカーボネートと、45 mL のモノグリムと、122.6 g (76.4 mL , 0.73 mol) の 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オールと、73.9 g (101.2 mL , 0.73 mol) のトリエチルアミンとを使用して、実施例 2 a について記載した手順に従い、沸点が 88 ~ 91 / 0.5 mmHg の黄色みを帯びた液体として、収量 98.4 g (77.4 %) で得た。¹H - NMR (CDCl₃ , 400 MHz) : 4.47 (m , 1H , 4 J_{HH} 1.4 Hz , HC) , 4.59 (ABX' - System , 2H , 2 J_{AB} 20.5 Hz , 3 J_{AX}' 5.9 Hz , 3 J_{BX}' 5.1 Hz , HB) , 5.89 (m , 1H , 3 J_{HH} 5.1 Hz , HA) . ¹³C - NMR (CDCl₃) : 70.2 (s , 1C , O - CH₂) , 73.1 (sep , 1C , 2 J_{CF} 33.6 Hz , CH) , 99.4 (s , 1C , O - CH) , 120.3 (q , 1C , 1 J_{CF} 285.6 Hz , CF₃) , 121.1 (q , 1C , 1 J_{CF} 282.8 Hz , CF₃) , 152.7 (s , 1C , C (O)) . ¹⁹F - NMR (CDCl₃) : - 73.84 (m , 3F , CF₃) , - 73.58 (m , 3F , CF₃) . MS : (ESI , ポジティブ , MeCN) m / z 254 [M +] .

【 0073 】

実施例 2 c : 4 - (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロボキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの合成

4 - (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロボキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンは、43.1 g (31.8 mL , 0.5 mol) のビニリデンカーボネートと、24 mL のモノグリムと、79.3 g (53.4 mL , 0.6 mol) の 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン - 1 - オールと、60.7 g (83.2 mL , 0.6 mol) のトリエチルアミンとを使用して、実施例 2 a について記載した手順に従い、沸点が 128 ~ 132 / 0.5 mmHg の黄色みを帯びた液体として、収量 83.1 g (76.2 %) で得た。¹H - NMR (CDCl₃ , 400 MHz) : 4.11 (ddd , 2H , 2 J_{HH} 71.5 Hz , 3 J_{HH} 11.9 Hz , 3 J_{HH} 2.0 Hz , HB) , 4.31 (dd , 1H , 4 J_{HH} 2.2 Hz , 3 J_{HF} 10.1 Hz , HC) , 4.54 (dd , 1H , 3 J_{HH} 5.6 Hz , 3 J_{HH} 10.1 Hz , HC) , 5.71 (dd , 1H , 3 J_{HH} 2.2 Hz , 3 J_{HH} 5.6 Hz , HA) , 5.88 (tt , 1H , 3 J_{HF} 4.4 Hz , 2 J_{HF} 53.0 Hz , CF₂H) . ¹³C - NMR (CDCl₃) : 65.6 (t , 1C , 2 J_{CF} 27.9 Hz , CH₂) , 70.1 (s , 1C , O - CH₂) , 99.7 (s , 1C , O - CH) , 109.2 (tt , 1C , 2 J_{CF} 35.6 Hz , 1 J_{CF} 249.5 Hz , CF₂H) , 114.2 (tt , 1C , 2 J_{CF} 27.9 Hz , 1 J_{CF} 249.5 Hz , CF₂) , 153.4 (s , 1C , C (O)) . ¹⁹F - NMR (CDCl₃) : - 138.34 (ABX - System , 2F , 2 J_{AB} 306.3 Hz , 2 J_{AX} 50.6 Hz , 2 J_{BX} 56.4 Hz , CF₂H) , - 124.49 (ABX₂ - System , 2F , 2 J_{AB} 280.3 Hz , 3 J_{AX} 2.9 Hz , 3 J_{BX} 2.9 Hz , CF₂) . MS : (ESI , ポジティブ , MeCN) m / z 218 [M +] .

【 0074 】

実施例 2 d : 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシ) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンの無溶媒合成

ビニレンカーボネート (42.8 g , 1 当量) と、トリエチルアミン (5.2 g , 0.1 当量) との混合物に、48.9 g の 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタノールを、0 で 90 分かけて滴下により添加した。混合物を 0 で更に 1 時間攪拌した。揮発性物質をロータリーエバポレーターで除去した後、残留物を減圧蒸留することで 66.3 g (72 %) の 4 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) - エチレンカーボネートを無色透明液体として得た。

【 0075 】

実施例 3：電池セルの構成

正極としての [LiCoO_2 : 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 [SCMG - AR (登録商標) (Showa Denko から入手可能な人造黒鉛) : 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%)] とからなるパウチフルセルを作製した。ポリエチレンをセパレーターとして使用した。パウチセルの作製は、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) 組立、(7) パウチ両側封止 (8) 電解質充填、及び (9) 真空封止。電池の設計容量は 50 mAh (寸法 5 cm x 5 cm) である。

10

【0076】

実施例 4：電解質組成物の調製

乾燥室内雰囲気中で、ベースとなる電解質溶液として、電池グレードの 1 M の LiPF_6 のエチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) (1 / 2, v / v) 溶液を使用した。次の電解質組成物を使用した (TFEEC = 4 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) エチレンカーボネート)。

20

添加剤

例 A (比較例) なし

例 B (本発明) 0.1% の TFEEC

例 C (本発明) 0.5% の TFEEC

【0077】

実施例 5：サイクル性能試験

3.0 ~ 4.4 V の電圧範囲で、1.0 C のレートで、リチウムイオン電池の充電及び放電のサイクル試験を行った。このサイクルは 23 で 300 サイクル繰り返した。最初のサイクルに対する 300 回目のサイクルでの放電容量の割合をサイクル保持率として定義した。図 1 は、実施例 5 の結果と、本発明の化合物の有益な影響を示している。

30

【0078】

実施例 6：乾電池の作製

正極としての [LiCoO_2 : LiNCA = 1 : 1] と、負極としての [人造黒鉛] とからなる 20 積層乾電池を作製した。セパレーターとしてポリオレフィンを使用した。電解質注入のための一方を除いて、圧縮封止で全ての成分を Al ポリマーパウチの中に入れた。水分汚染を回避するために、電解質注入の前に、乾電池を 55 で 4 日間真空乾燥した。電池製造の次の工程は以下の通りである : (1) 電解質充填、(2) 真空及び通気、(3) 真空封止、(4) SOC 30 への充電 (充電状態)、(5) 室温でのエージング、(6) 脱気、(7) 真空封止、(8) 放電容量の確認。電池の設計容量は 950 mAh (幅 : 38 mm、深さ : 3.5 mm、高さ : 62 mm、383562 型の電池) である。

40

【0079】

実施例 7：電解質組成物の調製

乾燥室内雰囲気中で、ベースとなる電解質溶液として、電池グレードの 1.2 M の LiPF_6 のエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) / ジメチルカーボネート (DMC) (3 / 4 / 3, v / v) 溶液を使用した。表 1 に示されている通りの次の電解質組成物を使用した :

【0080】

	添加剤 (重量%)		溶媒 (体積%)			
	F1EC	DFEC	EC	EMC	DMC	TFEEC
例 D (比較例)	5	2	30	40	30	-
例 E (本発明)	5	2	20	40	30	10

表 1. 電解質の配合

F1EC = フッ化エチレンカーボネート

DFEC = *trans*-ジフルオロエチレンカーボネート

TFEEC = 4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エチレンカーボネート

F1EC と DFEC は、SEI 形成のため及び気体の削減のための添加剤として使用される。

10

【 0 0 8 1 】

実施例 8：高温（45℃）でのサイクル性能試験

3.0～4.2Vの電圧範囲で、1.0C（充電）及び2.0C（放電）のレートで、リチウムイオン電池の充電及び放電のサイクル試験を行った。このサイクルは45℃で300サイクル繰り返した。最初のサイクルに対する300回目のサイクルでの放電容量の割合をサイクル保持率として定義した。図2は、実施例8の結果と、本発明の化合物の有益な影響を示している。

20

【 0 0 8 2 】

	1 回目放電容量(mAh)	保持率 (%)
例 D	880.1	72.1
例 E	883.5	81.4

30

【 0 0 8 3 】

実施例 9：60℃での貯蔵試験

貯蔵試験は、高温での貯蔵後の電池の厚さの変化（％）の測定である。製造した電池は最初に室温で充電／放電を行い、その後1.0Cの電流レートで3回充電／放電を行った。これは最後の回に充電状態（4.2V）で終了した。充電状態の電池は、60℃のチャンバーで1週間貯蔵した際のその厚さを測定するために試験される。測定結果は図3に示されている。

【 図 1 】

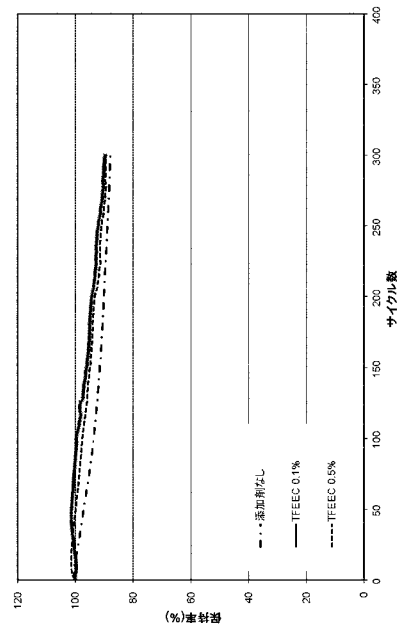


図 1

【 図 2 】

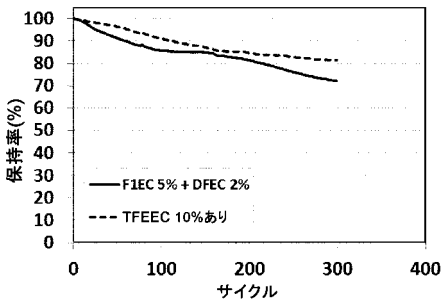


図 2

【 図 3 】

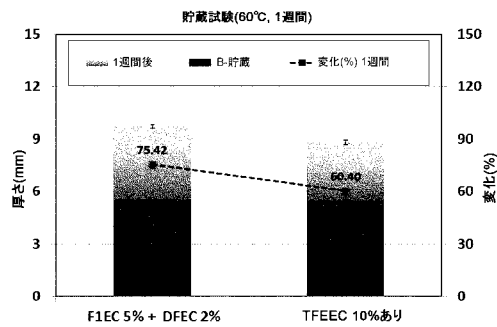


図 3

【手続補正書】

【提出日】令和3年7月13日(2021.7.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

明細書に記載の発明。

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 M 12/08 (2006.01)	H 0 1 M 12/08	K	
H 0 1 G 11/64 (2013.01)	H 0 1 G 11/64		
H 0 1 G 11/60 (2013.01)	H 0 1 G 11/60		

(72)発明者 ウォン, ヒョンクォン
大韓民国 キョンギド プチョンシ, ソサグ, ソサ 3 - ドン, ソサ ジュコン 2 ダン
ジ アパートメント 2 0 5 - 8 0 2

(72)発明者 ボムカンブ, マルティン
ドイツ国 3 0 1 6 1 ハノーファー, フォスシュトラーク 3 8

(72)発明者 トヴェ - ロドメッド, セルゲイ
ドイツ国 2 8 3 2 9 ブレーメン, アウグスト - ベーベル - アレー 6 ベー

(72)発明者 シェフチュク, ミハイル
ドイツ国 2 8 7 1 7 ブレーメン, アム フォーゲルブッシュ

(72)発明者 カリノビッチ, ナターリヤ
ドイツ国 2 8 7 5 5 ブレーメン, ヴァルター - フレックス - シュトラーク 1 9

(72)発明者 レッヒエンターラー, ゲルト - フォルカー
ドイツ国 2 8 3 5 7 ブレーメン, メルデンウェッグ 1 9

F ターム(参考) 5E078 AA14 AB01 DA04 DA14
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AK05 AL07 AM03 AM07 CJ11
CJ28 HJ02 HJ07
5H032 AA01 AS02 CC17 EE11 EE20 HH02

【要約の続き】

、アンモニウムイオン、又はグアニジニウムイオンである。

【選択図】なし

【外国語明細書】
2021169452000001.pdf