

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6932686号
(P6932686)

(45) 発行日 令和3年9月8日 (2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月20日 (2021.8.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 317/38 (2006.01)

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/05 (2010.01)

H O 1 M 12/08 (2006.01)

C O 7 D 317/38 C S P

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/05

H O 1 M 12/08

Z

請求項の数 24 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-502713 (P2018-502713)
 (86) (22) 出願日 平成28年7月28日 (2016.7.28)
 (65) 公表番号 特表2018-529638 (P2018-529638A)
 (43) 公表日 平成30年10月11日 (2018.10.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/068056
 (87) 国際公開番号 W02017/017210
 (87) 国際公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)
 審査請求日 令和1年6月28日 (2019.6.28)
 (31) 優先権主張番号 15178921.1
 (32) 優先日 平成27年7月29日 (2015.7.29)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 591001248
 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
 ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
 リュ・ドゥ・ランスペーク・310
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 リー, チーフン
 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

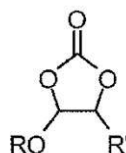
最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

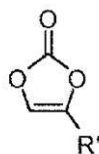
一般式 (I) の化合物



(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り、アルキル及びフッ素置換アルキルの炭素数が1～6であり、フッ素置換アルキルは、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であり、フッ素置換アルキルオキシアルキレンは、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フッ素置換アルキル基である)

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)

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)

10

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】

アルキル及びフッ素置換アルキルの炭素数が1～6である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

R がフッ素置換アルキルである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

20

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、塩基の存在下で行われる、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

一般式(II)の化合物を反応させる工程が、アミンの存在下で行われる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

30

塩基が、一般式(II)の化合物の量を基準として、25mol%以下の量で存在する、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】

塩基が、一般式(II)の化合物の量を基準として、10mol%以下の量で存在する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

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1～9のいずれか一項に記載の方法。

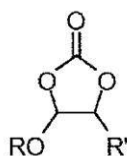
【請求項11】

一般式(II)の化合物を反応させる工程において、一般式 $R-OH$ の化合物が選択される、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項12】

一般式(I)の化合物



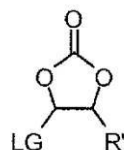
(I)

(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'

50

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、アルキル及びフッ素置換アルキルの炭素数が1～6であり、フッ素置換アルキルは、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であり、フッ素置換アルキルオキシアルキレンは、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フッ素置換アルキル基である)

の製造方法であって、一般式 (III) の化合物



(III)

10

(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。

【請求項13】

R' が水素である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

R がフッ素置換アルキルである、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

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 - イルである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

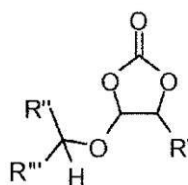
LG がハロゲン原子である、請求項12～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

LG が Cl である、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

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り、アルキル及びフッ素置換アルキルの炭素数が1～6であり、フッ素置換アルキルは、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であり、フッ素置換アルキルオキシアルキレンは、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フッ素置換アルキル基である)。

【請求項19】

R' が水素である、請求項18に記載の化合物。

【請求項20】

40

50

請求項 18 又は 19 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 - ジオキサソラン - 2 - オンである、化合物。

【請求項 21】

請求項 18 ~ 20 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 22】

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 21 に記載の電解質組成物。

10

【請求項 23】

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 18 ~ 20 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 21 又は 22 に記載の電解質組成物。

【請求項 24】

請求項 18 ~ 20 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 21 ~ 23 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。

20

【発明の詳細な説明】

【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】

30

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。

【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】

40

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。

【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

50

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。

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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、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４．４Ｖ以上にすることができる。

【 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



（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



（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



(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 (I I I) の化合物



(式中、R ' は上述した通りの意味を有し、L G は脱離基である)

20

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 3 】

第 3 の態様においては、本発明は、一般式 (I V) の化合物



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)

に関する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

40

【 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。

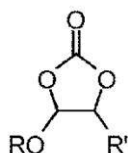
【 図 2 】 実施例 8 に記載の L C O / N C A + 黒鉛電池の 4 5 でのサイクル性能を示す。

【 図 3 】 実施例 9 に記載の通りに 6 0 で貯蔵試験を行った後の L C O / N C A + 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 】

【 0 0 1 5 】

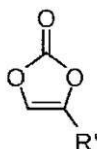
本発明は、第 1 の態様においては、一般式 (I) の化合物



(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(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、特にはC1～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。

【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。

【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、CF₃-O-CF₂-CH₂-及びCF₃-O-CH₂-CH₂-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。

【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

10

20

30

40

50

$+$ 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 $(CH_3)_4N^+$ 、及びグアニジニウムイオンが挙げられる。

10

【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_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。

【0022】

好ましくは、特に一般式 (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 (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。

20

【0023】

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 (II) 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 (II) 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、より好ましくは6mol%~1mol%の量で存在する。

30

【0024】

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 (II) 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。

【0025】

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 (II) 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 (II) の化合物基準で1当量~20当量の量、好ましくは1.1当量~10当量の量で存在する。

40

【0026】

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。

【0027】

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。

50

【 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



(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



(式中、R ' は上述した通りの意味を有し、L G は脱離基である)

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 2 9 】

「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。

【 0 0 3 0 】

「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 (I I I) 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、L G はハロゲン原子であり、より好ましくは L G は Cl である。

【 0 0 3 1 】

一般式 (I I I) の化合物は、一般構造 R - O H 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。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

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 (I I) 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。

【0033】

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 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。

【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 (I 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 I) 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。

【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 (I I I) 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、形成されずとも、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 (I V) の化合物



(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ボキシ) - 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。

【0043】

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。

【0044】

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

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 2007 / 042471 号パンフレットに記載のものである。

【0049】

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 2016 / 097129 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。

10

20

30

40

50

【0050】

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。

【0051】

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NR₄⁺から選択される。好ましいアニオンは、PF₆⁻、PO₂F₂⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、N(FSO₂)₂⁻、及びN(i-C₃F₇SO₂)₂⁻である。

10

【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-C₃F₇SO₂)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。

20

【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。

30

【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。

40

【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、

50

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。

10

【００６０】

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中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中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。

20

30

【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。

40

【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

50

する。

【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。反応を水でクエンチした後、水層をEtOAcで抽出した。有機層を水及び食塩水で洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させた。粗生成物を真空(0.05mmHg)下で蒸留することで透明な粘性のある溶液を得た。

10

【0069】

実施例1a：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：80.2%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) : 5.88(tt, J=53.0, 4.1Hz, 1H), 5.72(dd, J=5.6, 2.3Hz, 1H), 4.54(dd, J=10.0, 5.6Hz, 1H), 4.32(dd, J=10.0, 2.3Hz, 1H), 4.20(td, J=14.0, 1.9Hz, 1H), 4.02(td, J=12.2, 2.1Hz, 1H). ¹³C NMR(100MHz, CDCl₃) : 153.4, 123.0(d, J=277.6Hz), 99.5, 70.1, 66.1(d, J=35.5Hz). ¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃) : -123.94(dtq, J=278.9, 13.0, 3.3Hz, 1F), -124.81(dtq, J=278.9, 11.9, 2.9Hz, 1F), -137.58(ddq, J=304.3, 52.9, 2.6Hz, 1F), -138.82(ddq, J=304.5, 53.2, 3.2Hz, 1F).

20

【0070】

実施例1b：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

収率：74.7%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) : 5.74(dd, J=5.6, 2.2Hz, 1H), 4.55(dd, J=10.0, 5.6Hz, 1H), 4.34(dd, J=10.0, 2.3Hz, 1H), 4.15(dq, J=12.5, 8.7Hz, 1H), 4.03(dq, J=12.4, 8.3Hz, 1H). ¹³C NMR(100MHz, CDCl₃) : 153.4, 123.0(d, J=277.6Hz), 99.5, 70.1, 66.1(d, J=35.5Hz). ¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃) : -74.28(d, J=8.3Hz).

30

【0071】

実施例2a：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

ピニリデンカーボネート(172.1g, 127mL, 2mol)が140mL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、292.3g(211.2mL, 2.92mol)の2,2,2-トリフルオロエタノールと、295.5g(404.8mL, 2.92mol)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2L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(0.5mmHg)で蒸留することで、沸点が78~82/0.5mmHgの、330.5g(88.8%)の黄色みを帯びた液体を得た。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz) : 4.06(d

40

50

dd, 2H, 2JHH 30.1 Hz, 3JHH 8.4 Hz, 3JHH 7.8 Hz, HB), 4.32 (m, 2H, 4JHH 2.4 Hz, 3JHF 8.7 Hz, HC), 5.73 (dd, 1H, 3JHH 7.9 Hz, 3JHH 8.3 Hz, HA); ¹³C NMR (CDCl₃) : 66.1 (q, 1C, 2JCF 35.5 Hz, CH₂), 70.1 (s, 1C, O-CH₂), 99.6 (s, 1C, O-CH), 123.0 (q, 1C, 1JCF 278.0 Hz, CF₃), 153.5 (s, 1C, C(O)); ¹⁹F NMR (CDCl₃) : -74.5 (t, 3F, 3JFH 8.7 Hz, CF₃). MS: (ESI, ポジティブ, MeOH) m/z 186 [M⁺].

【0072】

実施例 2b: 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

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 2a 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, 4JHH 1.4 Hz, HC), 4.59 (ABX'-System, 2H, 2JAB 20.5 Hz, 3JAX' 5.9 Hz, 3JBX' 5.1 Hz, HB), 5.89 (m, 1H, 3JHH 5.1 Hz, HA). ¹³C NMR (CDCl₃) : 70.2 (s, 1C, O-CH₂), 73.1 (sep, 1C, 2JCF 33.6 Hz, CH), 99.4 (s, 1C, O-CH), 120.3 (q, 1C, 1JCF 285.6 Hz, CF₃), 121.1 (q, 1C, 1JCF 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 2c: 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 2a 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 (dddd, 2H, 2JHH 71.5 Hz, 3JHH 11.9 Hz, 3JHH 2.0 Hz, HB), 4.31 (dd, 1H, 4JHH 2.2 Hz, 3JHF 10.1 Hz, HC), 4.54 (dd, 1H, 3JHH 5.6 Hz, 3JHH 10.1 Hz, HC), 5.71 (dd, 1H, 3JHH 2.2 Hz, 3JHH 5.6 Hz, HA), 5.88 (tt, 1H, 3JHF 4.4 Hz, 2JHF 53.0 Hz, CF₂H). ¹³C NMR (CDCl₃) : 65.6 (t, 1C, 2JCF 27.9 Hz, CH₂), 70.1 (s, 1C, O-CH₂), 99.7 (s, 1C, O-CH), 109.2 (tt, 1C, 2JCF 35.6 Hz, 1JCF 249.5 Hz, CF₂H), 114.2 (tt, 1C, 2JCF 27.9 Hz, 1JCF 249.5 Hz, CF₂), 153.4 (s, 1C, C(O)). ¹⁹F NMR (CDCl₃) : -138.34 (ABX-System, 2F, 2JAB 306.3 Hz, 2JAX 50.6 Hz, 2JBX 56.4 Hz, CF₂H), -124.49 (ABX₂-System, 2F, 2JAB 280.3 Hz, 3JAX 2.9 Hz, 3JBX 2.9 Hz, CF₂). MS: (ESI, ポ

ジティブ, MeCN) m/z 218 [M+].

【0074】

実施例2d: 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(42.8g, 1当量)と、トリエチルアミン(5.2g, 0.1当量)との混合物に、48.9g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時間撹拌した。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66.3g(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。

10

【0075】

実施例3: 電池セルの構成

正極としての[LiCoO₂: 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50mAh(寸法5cm×5cm)である。

20

【0076】

実施例4: 電解質組成物の調製

乾燥室内雰囲気、ベースとなる電解質溶液として、電池グレードの1MのLiPF₆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)。

30

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

3.0~4.4Vの電圧範囲で、1.0C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。

40

【0078】

実施例6: 乾電池の作製

正極としての[LiCoO₂: 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)SOC30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950mAh(幅: 38mm、深さ: 3.5mm、高さ: 62mm、383562型の電池)である。

50

【 0 0 7 9 】

実施例 7：電解質組成物の調製

乾燥室内雰囲気、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 L i P F ₆ のエチレンカーボネート (E C) / エチルメチルカーボネート (E M C) / ジメチルカーボネート (D M C) (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：

【 0 0 8 0 】

	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

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。

20

【 0 0 8 1 】

実施例 8：高温 (4 5) でのサイクル性能試験

3 . 0 ~ 4 . 2 V の電圧範囲で、1 . 0 C (充電) 及び 2 . 0 C (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 4 5 で 3 0 0 サイクル繰り返した。最初のサイクルに対する 3 0 0 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。

30

【 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

【 0 0 8 3 】

実施例 9：6 0 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 . 0 C 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 . 2 V) で終了した。充電状態の電池は、6 0 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。

40

【 図 1 】

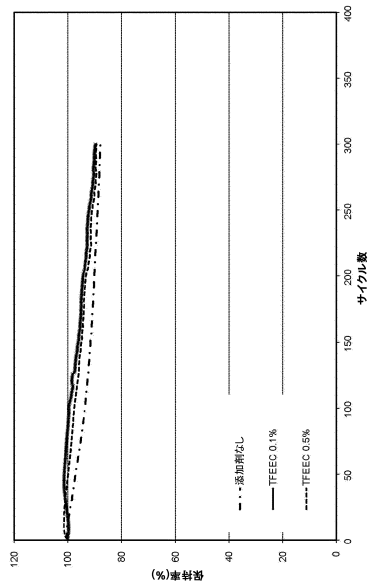


図 1

【 図 2 】

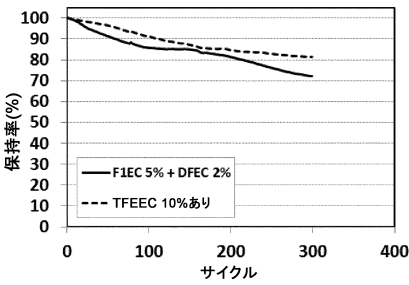


図 2

【 図 3 】

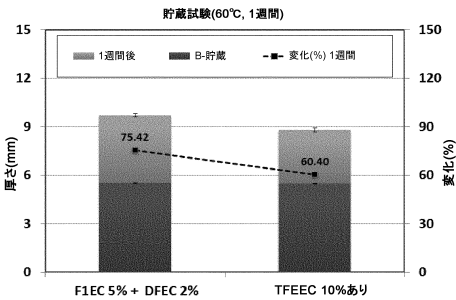


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 11/64 (2013.01) H 0 1 G 11/64

- (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partment 205 - 802
- (72)発明者 ボムカンブ, マルティン
ドイツ国 30161 ハノーファー, フォスシュトラッセ 38
- (72)発明者 トヴェ - ロドメッド, セルゲイ
ドイツ国 28329 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 28717 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 28755 ブレーメン, ヴァルター - フレックス - シュトラッセ 19
- (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 28357 ブレーメン, メルデンウェッグ 19

審査官 三木 寛

- (56)参考文献 特開2012 - 216551 (JP, A)
特開2013 - 136571 (JP, A)
特開2013 - 093300 (JP, A)
国際公開第2008 / 096729 (WO, A1)
特開2006 - 190635 (JP, A)
国際公開第2011 / 017634 (WO, A1)
米国特許出願公開第2014 / 0356733 (US, A1)
特開2014 - 035866 (JP, A)
国際公開第2013 / 129033 (WO, A1)
特開2013 - 055285 (JP, A)
特表2003 - 520261 (JP, A)
国際公開第2015 / 092819 (WO, A1)
特表2011 - 506378 (JP, A)
特開昭63 - 057580 (JP, A)
特開2000 - 247916 (JP, A)
Katzhendler, Jehoshua et al., Conformational studies of substituted five-membered cyclic carbonates and related compounds by MNDO, and the x-ray crystal structure of 4-(chlorophenyloxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 1989年, Vol.11, p.1729-1739
Newman, Melvin S.; Addor, Roger W., Synthesis and reactions of vinylene carbonate, Journal of the American Chemical Society, 1955年, Vol.77, p.3789-3793

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 07 D 317 / 38