

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6228975号
(P6228975)

(45) 発行日 平成29年11月8日 (2017. 11. 8)

(24) 登録日 平成29年10月20日 (2017. 10. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 69/96 (2006. 01)

C O 7 C 69/96 C S P Z

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

C O 7 C 255/16 (2006. 01)

C O 7 C 255/16

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-520960 (P2015-520960)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月9日 (2013. 7. 9)
 (65) 公表番号 特表2015-530972 (P2015-530972A)
 (43) 公表日 平成27年10月29日 (2015. 10. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/064504
 (87) 国際公開番号 W02014/009377
 (87) 国際公開日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)
 審査請求日 平成28年6月8日 (2016. 6. 8)
 (31) 優先権主張番号 12176268. 6
 (32) 優先日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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・ランズベーク・310
 (74) 代理人 100109726
 弁理士 園田 吉隆
 (74) 代理人 100101199
 弁理士 小林 義教
 (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,
 フォスシュトラーク 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三重結合を有するフッ化カルボニル化合物、その製造方法、及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

 $R1 - \underline{O} - C(O) - \underline{O} - R2$ (式中、 $R1$ は 1 - フルオロエチル基であり、 $R2$ は $-CH_2CH_2C \equiv N$ 、 $-CH_2CH_2C \equiv CH$ 又は $-CH_2C \equiv CH$ である)

の化合物。

【請求項 2】

前記化合物が $CH_3CFHOC(O)OCH_2CH_2CN$ 又は $CH_3CFHOC(O)OCH_2CH_2C \equiv CH$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

一般式 (I)

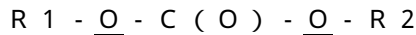
 $R1 - \underline{O} - C(O) - \underline{O} - R2$ (式中、 $R1$ は 1 - フルオロエチル基であり、 $R2$ は $-CH_2CH_2C \equiv N$ 、 $-CH_2CH_2C \equiv CH$ 又は $-CH_2C \equiv CH$ である)、

の化合物の製造方法であって、ジフルオロホスゲン、トリクロロメチルクロロホルメート、
 ビス(トリクロロメチル)カーボネート、 S, S -ジメチルジチオカーボネート、カル
 ボニルジイミダゾール、又は N, N -ジフェニル尿素から選択されるホスゲン又はホスゲ
 ン類似体を一般式 $R1 - \underline{O} - H$ の化合物と反応させて一般式 $R1 - \underline{O} - C(O)X$ の中間
 体を形成する第一の工程と、前記一般式 $R1 - \underline{O} - C(O)X$ の前記中間体を一般式 $H -$

O - R 2 の化合物と反応させる第二の工程とを含み、式中、X は脱離基である、製造方法。

【請求項 4】

一般式 (I)



(式中、R 1 は 1 - フルオロエチル基であり、

R 2 は $-CH_2CH_2C \equiv N$ 、 $-CH_2CH_2C \equiv CH$ 又は $-CH_2C \equiv CH$ である)

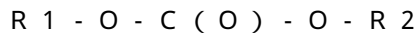
の化合物の製造方法であって、

前記製造方法が一般式 II のフルオロホルメート、 $R1OC(O)F$ を一般式 III のアルコール、 $R2OH$ と反応させて一般式 IV のカーボネート、 $R1OC(O)OR2$ を生成する工程を含む、製造方法。

10

【請求項 5】

一般式 (I)



(式中、R 1 は 1 - フルオロエチル基であり、

R 2 は $-CH_2CH_2C \equiv N$ 、 $-CH_2CH_2C \equiv CH$ 又は $-CH_2C \equiv CH$ である)

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、溶媒添加剤としての又は溶媒としての使用。

20

【請求項 6】

リチウムイオン電池に有用な少なくとも 1 種の溶媒を含有し、請求項 1 又は 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物を更に含有する、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。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 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有する、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。

30

【請求項 8】

請求項 1 又は 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物を含むリチウムイオン電池、リチウム空気電池、又はリチウム硫黄電池。

【請求項 9】

請求項 1 又は 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物を含む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】

【技術分野】

【0001】

本出願は、全ての目的のために参照により本明細書にその全内容が援用されている 2012 年 7 月 13 日出願の欧州特許出願第 12176268 . 6 号に対する優先権を主張するものである。

40

【0002】

本発明は、フッ化カルボニル誘導体、その製造方法、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物としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

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

50

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。

【0004】

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。

【0005】

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と電解質組成物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組成である。

【0006】

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。

【0007】

添加剤は、リチウムイオン電池の特性を、例えば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。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、粘度の修正や引火性の低減などの利点をもたらす。別の利点は、有益なフィルムの形成時の電極の改良である。更に、本発明の化合物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、良好なぬれ性を与える。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の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。

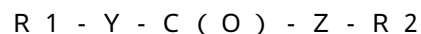
【0009】

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。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、一般式(I)



(式中、Y及びZは独立にO、S、又はNR₃であり、R₃はH又はR₄であり、R₁、R₂、及びR₄は独立に分岐又は非分岐のアルキル基、分岐又は非分岐のアルケニル基、アリール、又はアルキレン-アリールであるか、R₁及びR₂が一緒になって1つのアルキレン基を表し、R₁基及びR₂基のうちの少なくとも1つは少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、R₁基及びR₂基のうちの少なくとも1つは少なくとも1つの三重結合含有基を有している)

の化合物に関する。

【0011】

「三重結合含有基」とは、少なくとも2個の原子が三重結合によって互いに化学的に結合している基のことをいう。好ましくは、三重結合含有基はC≡N又はC≡Cである。

【0012】

用語「アルキル基」は、特に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炭化水素を骨格とする基の鎖のことをいう。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

10

20

30

40

50

を挙げることができる。

【0013】

用語「アルケニル基」は、少なくとも2個の炭素原子が二重結合によって互いに化学的に結合している、任意選択的に置換されていてもよい炭素原子鎖のことをいう。アルケニルの例としては、エテニル（ビニル）、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニルが挙げられる。

【0014】

用語「アリール基」は、特にはC6～C10の芳香族核、特にはフェニル又はナフチルなどの、芳香族核由来の任意選択的に置換されていてもよい基のことを意味する。

【発明を実施するための形態】

10

【0015】

本発明の好ましい実施形態では、YはOである。

【0016】

本発明の別の好ましい実施形態では、R1は少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐又は非分岐のアルキル基である。より好ましくは、R1は1-フルオロエチルである。

【0017】

本発明の別の好ましい実施形態では、ZはOである。

【0018】

本発明の別の好ましい実施形態では、R2は少なくとも1つのニトリル基で置換された、分岐又は非分岐のアルキル基である。より好ましくは、R2は-CH₂CH₂C≡Nである。あるいは、R2は好ましくは分岐又は非分岐のアルキニル基であり、より好ましくはR2は-CH₂CH₂C≡CHである。

20

【0019】

本発明の別の好ましい実施形態では、Y及びZは共にOであり、R1及びR2は一緒になって1つのアルキレン基を表す。より好ましくは、Y及びZはOを表し、R1及びR2は一緒になって-CH₂CH₂-を表す。

【0020】

本発明の更に別の好ましい実施形態では、一般式(I)の化合物は、CH₃CFHOC(O)OCH₂CH₂C≡N又はCH₃CFHOC(O)OCH₂CH₂C≡CHである。

30

【0021】

本発明の別の態様は、ホスゲン(ClC(O)Cl)又はホスゲン類似体を一般式R1-Y-Hの化合物と反応させて一般式R1-Y-C(O)Xの中間体を形成する第一の工程と、一般式R1-Y-C(O)Xの中間体を一般式H-Z-R2の化合物と反応させる第二の工程とを含む(Xは脱離基を表し、好ましくは塩素又はフッ素である)、一般式(I)、R1-Y-C(O)-Z-R2(式中、Y及びZは独立にO、S、又はNR3であり、R3はH又はR4であり、R1、R2、及びR4は独立に分岐又は非分岐のアルキル基、分岐又は非分岐のアルケニル基、アリール、又はアルキレン-アリールであるか、R1及びR2が一緒になって1つのアルキレン基を表し、R1基及びR2基のうちの少なくとも1つは少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、R1基及びR2基のうちの少なくとも1つは少なくとも1つの三重結合含有基を有している)の化合物の製造方法に関する。

40

【0022】

「ホスゲン類似体」とは、ホスゲン代替品として当該技術分野で公知の化合物のことをいう。好ましくは、ホスゲン類似体はジフルオロホスゲン(FC(O)F)、トリクロロメチルクロロホルメート(「ジホスゲン」)、ビス(トリクロロメチル)カーボネート(「トリホスゲン」)、S,S-ジメチルジチオカーボネート(DMDTC)、カルボニルジイミダゾール(CDI)又はN,N-ジフェニル尿素である。

【0023】

本方法の両方の工程は、塩基の存在下、例えば3級アミン(例えばトリエチルアミン又

50

はピリジン)の存在下で行うことができる。あるいは、これらの工程は塩基なしで行うこともできる。

【0024】

両方の工程は典型的には液相で、通常は溶媒の存在下で、好ましくは極性非プロトン性溶媒存在下で行われる。好適な溶媒の例としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエン、 CF_3 -トルエン及びイオン性液体が挙げられる。あるいは、反応は溶媒なしで行うこともでき、もし反応が塩基の存在下で行われる場合は、塩基を溶媒として機能させることができる。

【0025】

本発明のまた別の態様は、一般式(I)、 R1-Y-C(O)-Z-R2 (式中、YはOであり、ZはO、S、又は NR3 であり、R3はH又はR4であり、R1は少なくとも1個のフッ素原子で置換された分岐又は非分岐のアルキル基であり、R2及びR4は独立に分岐又は非分岐のアルキル基、分岐又は非分岐のアルケニル基、アリール基、又はアルキレン-アリール基であり、R2及びR4のうちの少なくとも1つは少なくとも1つの三重結合含有基を有している)の化合物の製造方法であって、

製造方法が、一般式(II)、 R1OC(O)F のフルオロホルメートを一般式(III)、 R2OH のアルコールと反応させて一般式(IV)、 R1OC(O)OR2 のカーボネートを生成する工程を含むか、

製造方法が、一般式(II)、 R1OC(O)F のフルオロホルメートを一般式(V)、 R2R3NH のアミンと反応させて一般式(VI)、 R1OC(O)NR2R3 のカルバメートを生成する工程を含むか、

製造方法が、一般式(II)、 R1OC(O)F のフルオロホルメートを一般式(VII)、 R2SH のチオールと反応させて一般式(VIII)、 R1OC(O)SR2 のチオカーボネートを生成する工程を含む、

製造方法に関する。

【0026】

反応は、塩基の存在下、例えばアンモニア、又は1級、2級、若しくは3級のアミン(例えばトリエチルアミン又はピリジン)の存在下で行うことができる。あるいは、反応は塩基なしで行うこともできる。

【0027】

この方法は典型的には液相で行われる。この方法は通常は溶媒の存在下、好ましくは極性溶媒の存在下、より好ましくは極性非プロトン性溶媒の存在下で行われる。好適な溶媒の例としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルスルホン(DMSO₂)、スルホラン、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、トルエン、 CF_3 -トルエン及びイオン性液体が挙げられる。あるいは、反応は溶媒なしで行うこともでき、もし反応が塩基の存在下で行われる場合は、塩基を溶媒として機能させることができる。

【0028】

反応中の反応温度は重要ではない。多くの場合、反応は発熱的であり、したがって反応混合物を冷却することが望ましい場合がある。温度は好ましくは-80℃以上であり、より好ましくは-78℃以上である。上限温度は、圧力と出発物質の沸点に依存してもよい。多くの場合、温度は85℃以下である。反応はいずれの好適な反応器中でも、例えばオートクレーブ中で、行うことができる。反応は、バッチ毎に又は連続して実施可能である。

【0029】

得られる反応混合物は、例えば蒸留、沈殿、及び/又は結晶化によるなどの、公知の方法によって分離可能である。必要に応じて、反応混合物は、水と接触させて水溶性成分を除去することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

一般構造 (I I I) のアルコール又は一般構造 (V) のアミン又は一般構造 (V I I) のチオアルコールと、一般構造 (I I) のフルオロホルメートとの間のモル比は、好ましくは 0 . 9 : 1 以上である。好ましくは、 5 : 1 以下である。 0 . 9 5 : 1 ~ 1 . 2 : 1 の比率の場合に非常に良好な結果が得られる。

【 0 0 3 1 】

本発明の好ましい実施形態では、 R 1 は 1 - フルオロエチルであり、製造方法に用いられる一般式 (I I) のフルオロホルメートは $\text{CH}_3\text{CHF}(\text{O})\text{F}$ である。

【 0 0 3 2 】

一般式 (I I) の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。

10

【 0 0 3 3 】

本発明の別の態様は、一般式 (I) 、 R 1 - Y - C (O) - Z - R 2 (式中、 Y 及び Z は独立に O 、 S 、又は N R 3 であり、 R 3 は H 又は R 4 であり、 R 1 、 R 2 、及び R 4 は独立に分岐又は非分岐のアルキル基、分岐又は非分岐のアルケニル基、アリール、又はアルキレン - アリールであるか、 R 1 及び R 2 が一緒になって 1 つのアルキレン基を表し、 R 1 基及び R 2 基のうちの少なくとも 1 つは少なくとも 1 個のフッ素原子で置換されており、 R 1 基及び R 2 基のうちの少なくとも 1 つは少なくとも 1 つの三重結合含有基を有している) の化合物の、リチウムイオン電池用、リチウム空気電池用、及びリチウム硫黄電池用の、溶媒としての又は溶媒添加剤としての使用に関する。

20

【 0 0 3 4 】

式 (I) の化合物は、多くの場合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、ジアルキルスルフォキシド、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適切である。

【 0 0 3 5 】

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。ジメチルホルムアミド、カルボン酸アミド類、例えば、 N , N - ジメチルアセトアミド及び N , N - ジエチルアセトアミド、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、環状アルキレンカーボネート類、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が好適な溶媒である。

30

【 0 0 3 6 】

上述の式 (I) の化合物とは異なるフルオロ置換化合物、例えば、フルオロ置換エチレンカーボネート、ポリフルオロ置換ジメチルカーボネート、フルオロ置換エチルメチルカーボネート及びフルオロ置換ジエチルカーボネートの群から選択されるフッ素化炭素エステルは、他の溶媒であるか、又は好ましくは電解質組成物中の好適な追加的添加剤である。好ましいフルオロ置換カーボネートは、モノフルオロエチレンカーボネート、 4 , 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、 4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、 4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、 4 , 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、 4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、 4 , 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、 4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、 4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、 4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、 4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、 4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、 4 - フルオロ - 4 , 5 - ジメチルエチレンカーボネート、 4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジメチルエチレンカーボネート及び 4 , 4 - ジフルオロ - 5 , 5 - ジメチルエチレンカーボネート；フルオロメチルメチルカ

40

50

ーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート及びビス(トリフルオロ)メチルカーボネートを含むジメチルカーボネート誘導体；2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート及びエチルトリフルオロメチルカーボネートを含むエチルメチルカーボネート誘導体；エチル(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、2,2-ジフルオロエチル2'-フルオロエチルカーボネート、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル2'-フルオロエチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル2',2'-ジフルオロエチルカーボネート、及びビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネートを含むジエチルカーボネート誘導体；4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロ-4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、フルオロメチルフェニルカーボネート、2-フルオロエチルフェニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルフェニルカーボネート及び2,2,2-トリフルオロエチルフェニルカーボネート、フルオロメチルビニルカーボネート、2-フルオロエチルビニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルビニルカーボネート及び2,2,2-トリフルオロエチルビニルカーボネート、フルオロメチルアリルカーボネート、2-フルオロエチルアリルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルアリルカーボネート及び2,2,2-トリフルオロエチルアリルカーボネートである。

【0037】

本発明にかかる電解質組成物において有用な他の適切な添加剤は、1-アセトキシ-2-フルオロベンゼン、1-アセトキシ-3-フルオロベンゼン、1-アセトキシ-4-フルオロベンゼン、2-アセトキシ-5-フルオロベンジルアセテート、4-アセチル-2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール、6-アセチル-2,2,3,3-テトラフルオロベンゾ-1,4-ダイオキシン、1-アセチル-3-トリフルオロメチル-5-フェニルピラゾール、1-アセチル-5-トリフルオロメチル-3-フェニルピラゾール、ベンゾトリフルオリド、ベンゾイルトリフルオロアセトン、1-ベンゾイル-3-トリフルオロメチル-5-メチルピラゾール、1-ベンゾイル-5-トリフルオロメチル-3-メチルピラゾール、1-ベンゾイルオキシ-4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)ベンゼン、1-ベンゾイル-4-トリフルオロメチルベンゼン、1,4-ビス(t-ブトキシ)テトラフルオロベンゼン、2,2-ビス(4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ペンタフルオロフェニル)カーボネート、1,4-ビス(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)ベンゼン、2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル、ジフルオロアセトフェノン、2,2-ジフルオロベンゾジオキソール、2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール-4-カルボアルデヒド、1-[4-(ジフルオロメトキシ)フェニル]エタノン、3-(3,5-ジフルオロフェニル)-1-プロペン、フルオロベンゾフェノン、ジフルオロベンゾフェノン、1-(2'-フルオロ[1,1'-ピフェニル]-4-イル)プロパン-1-オン、6-フルオロ-3,4-ジヒドロ-2H-1-ベンゾチイン-4-オン、4-フルオロジフェニルエーテル、5-フルオロ-1-インダノン、1-(3-フルオロ-4-メトキシフェニル)エタノン、フルオロフェニルアセトニトリルからな

る芳香族化合物の群、

ビス(ペンタフルオロフェニル)ジメチルシラン、1, 2 - ビス[ジフルオロ(メチル)シリル]エタン、N, O - ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N - (t - ブチルジメチルシリル) - N - メチルトリフルオロアセトアミド、t - ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリメチルジフルオロシリコネート、ジフェニルジフルオロシランからなるSi - C結合を有する化合物の群、

ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパ - 2 - イル)2 - メチレンスクシネート、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパ - 2 - イル)マレエート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)マレエート、ビス(ペルフルオロオクチル)フマレート、ビス(ペルフルオロイソプロピル)ケトン、2, 6 - ビス(2, 2, 2 - トリフルオロアセチル)シクロヘキサノン、ブチル2, 2 - ジフルオロアセテート、シクロプロピル - 4 - フルオロフェニルケトン、ジエチルペルフルオロアジペート、N, N - ジエチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオンアミドからなるC = O結合を有する化合物の群、

アリル1H, 1H - ヘプタフルオロブチルエーテル、トランス - 1, 2 - ビス(ペルフルオロヘキシル)エチレン、(E) - 5, 6 - ジフルオロオクタ - 3, 7 - ジエン - 2 - オンからなるC = C結合を有する化合物の群、

N, N - ジエチル - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルアミンからなるアミンの群、

から選択される、国際公開第2007/042471号パンフレットに記載されたものである。

【0038】

溶媒組成物又は電解質組成物はベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン、キシレン、又はシクロヘキサンを追加的に含んでいてもよい。

【0039】

これらの化合物は、公知の様式で合成可能であり、例えば、ABC R GmbH & Co. KG, Karlsruhe、独国より市販されている。

【0040】

溶媒又は追加の溶媒添加剤として適切なフッ素化アセトアミドは、例えば、米国特許第6, 489, 064号明細書に記載されているものであり、すなわち、式 $R^1CO-NR^2R^3$ (式中、 R^1 は、少なくとも1個の水素原子がフッ素によって置き換えられている直鎖C1 ~ C6アルキル基、又は少なくとも1個の水素原子がフッ素によって置き換えられている分枝鎖C3 ~ C6アルキル基、又はシクロアルキル基又は任意選択の直鎖若しくは分枝鎖アルキル置換又は両方の少なくとも1個の水素原子がフッ素によって置き換えられている直鎖C1 ~ C6アルキル基若しくは分枝鎖C3 ~ C6アルキル基又は両方によって任意選択的に1回以上置換されているC3 ~ C7シクロアルキル基であり、かつ R^2 及び R^3 は、独立して、同一であるか、又は異なる直鎖C1 ~ C6アルキル基、分枝鎖C3 ~ C6アルキル基又はC3 ~ C7シクロアルキル基を表すか、アミド窒素と一緒にあって、飽和5員又は6員窒素含有環を形成するか、1個以上の追加的なN及び/又はO原子と結合して、環に存在する追加的なN原子が任意選択的にC1 ~ C3アルキル基によって飽和されており、かつ環の炭素原子がC1 ~ C3アルキル基を含有していてもよい4 ~ 7員環を形成する)に相当する部分的にフッ素化されたアミドである。

【0041】

溶媒又は追加の溶媒添加剤として適切な部分的にフッ素化されたエステルは、例えば、米国特許第6, 677, 085号明細書に記載されている、式 $R^1CO-O-[CHR^3(CH_2)_m-O]_n-R^2$ (式中、 R^1 は(C1 ~ C8)アルキル基又は(C3 ~ C8)シクロアルキル基であり、前記基のそれぞれは、基の少なくとも1つの水素原子をフッ素で置換するように部分的にフッ素化されているかパーフルオロ化されており、 R^2 は(C1 ~ C8)アルキルカルボニル又は(C3 ~ C8)シクロアルキルカルボニルであり、

10

20

30

40

50

前記アルキルカルボニル基又はシクロアルキルカルボニル基は任意選択的に部分的にフッ素化されているかパーフルオロ化されていてもよく、 R^3 は水素原子又は(C1～C8)アルキル又は(C3～C8)シクロアルキルであり、 m は0、1、2又は3であり、 n は1、2、又は3である)に対応するジオールから誘導される部分的にフッ素化された化合物である。

【0042】

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種の溶解された電解質塩を含んでなる。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^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 及び $N(i-C_3F_7SO_2)_2^-$ である。

10

【0043】

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 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 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。ビス(オキサト)ホウ酸リチウムは、更なる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 1 ± 0.1 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。

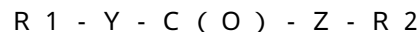
【0044】

20

$LiPO_2F_2$ が唯一の電解質塩である場合、電解質組成物中のその濃度は、言及した通り、好ましくは、 1 ± 0.1 モル濃度である。 $LiPO_2F_2$ が、別の電解質塩とともに、特に $LiPF_6$ とともに添加剤として使用される場合、電解質塩、溶媒、及び添加剤を含む電解質組成物全体が100重量%とされるとき、電解質組成物中の $LiPO_2F_2$ の濃度は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、その濃度は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

【0045】

本発明の別の態様は、少なくとも1種の一般式(I)、



(式中、 Y 及び Z は独立にO、S、又は NR_3 であり、 R_3 はH又は R_4 であり、 R_1 、 R_2 、及び R_4 は独立に分岐又は非分岐のアルキル基、分岐又は非分岐のアルケニル基、アリール、又はアルキレン-アリールであるか、 R_1 及び R_2 が一緒になって1つのアルキレン基を表し、 R_1 基及び R_2 基のうちの少なくとも1つは少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、 R_1 基及び R_2 基のうちの少なくとも1つは少なくとも1つの三重結合含有基を有している)の化合物を含有する電解質組成物である。

30

【0046】

好ましくは、電解質組成物は、少なくとも1種の一般式(I)の化合物、少なくとも1種の電解質塩、及び少なくとも1種の溶媒を含有し、任意選択的には少なくとも1種の追加的な添加剤も含有していてもよい。好ましい一般式(I)の化合物、好ましい電解質塩、好ましい溶媒及び好ましい添加剤は、上記で与えられるものである。

40

【0047】

式(I)の化合物は、全組成物の0重量%より多く、好ましくは10重量%以下の量で組成物に含有される。電解質塩の量は、好ましくは 1 ± 0.1 モル濃度の範囲である。

【0048】

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、電解質組成物に導入することができる。

【0049】

本発明のさらに別の態様は、上記概説された溶媒組成物又は上記概説された電解質組成物を含んでなる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である。

50

【0050】

本発明の別の態様では、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。

【0051】

本発明のまた別の態様は、上で概説したような溶媒組成物又は上で概説したような電解質組成物を含む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である。

【0052】

参照により本明細書に組み込まれる特許、特許出願、及び刊行物の開示が、用語を明確にし得る程度本願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0053】

本発明は、本明細書を限定することを意図することなく実施例にて更に記載される。

【実施例】

【0054】

実施例1：2-シアノエチル1'-フルオロエチルカーボネートの合成：

メカニカルスターラーと還流コンデンサーとを備えたパーフルオロアルコキシ（PFA）製の2.5L反応器中で、987g（8.1mol）の1-フルオロエチルフルオロホルメートを4に冷却した。2.25時間後、攪拌及び冷却下でピリジンと3-ヒドロキシプロピオニトリルとの混合物841g（ピリジン226g（2.9mol）、3-ヒドロキシプロピオニトリル615g（8.5mol））を1-フルオロエチルフルオロホルメートへ添加した。反応温度は60未満に維持した。更に4時間攪拌すると、反応は完結した。混合物をクエン酸水溶液で3回洗浄し（500mL、300mL、200mL）モレキュラーシーブで乾燥した。濾過後、2-シアノエチル1'-フルオロエチルカーボネートを淡黄色液体として得た（1023g、6.3mol）。

^1H NMR（500MHz，クロロホルム-d） [ppm] = 1.47 - 1.70，（ddd，J = 21Hz，6Hz，3Hz，3H）2.79（td，J = 6Hz，1Hz，2H），2H），4.28 - 4.49（m，2H），6.34（dq，J = 56Hz，5Hz，3Hz，1H）。

^{13}C NMR（125MHz，クロロホルム-d） [ppm] = 17.8，19.4（d，J = 23Hz），62.3，103.7，105.5，116.2，152.6。

^{19}F NMR（471MHz，クロロホルム-d） [ppm] = 121.35（dq，J = 56Hz，21Hz）。

【0055】

実施例2：

1-フルオロエチルプロパギルカーボネートの合成

加熱したダブルマントル、還流コンデンサー、及びメカニカルスターラーを備えた2.5LのPFA反応器に、1190gの1-フルオロエチルフルオロホルメートを入れた。3まで冷却した後、284gのピリジンと591gのプロパギルアルコールとの混合物を2時間かけてゆっくり添加した。反応温度は50未満に維持した。室温に冷却した後、混合物を30%のクエン酸水溶液で3回洗浄した（200mL、125mL、75mL）。生成物を、純度 > 96%（GC分析）、収量1164g（74%）で、無色液体として得た。

【0056】

生成物は任意選択的には例えば蒸留、結晶化、又は沈降によって、更に精製することもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 C	253/30	(2006.01)	C 0 7 C	253/30	
C 0 7 C	68/02	(2006.01)	C 0 7 C	68/02	A
H 0 1 G	11/60	(2013.01)	C 0 7 C	68/02	B
H 0 1 G	11/64	(2013.01)	C 0 7 C	68/02	Z
			H 0 1 G	11/60	
			H 0 1 G	11/64	

審査官 三木 寛

- (56)参考文献 特開2007-112737(JP,A)
 特開2010-027361(JP,A)
 特開2007-066864(JP,A)
 特開昭55-081837(JP,A)
 特開昭63-107967(JP,A)
 特開昭63-041466(JP,A)
 国際公開第2001/060797(WO,A1)
 国際公開第1997/040009(WO,A1)
 特開平11-158137(JP,A)
 特表2008-522960(JP,A)
 特表2008-504254(JP,A)
 特表2005-508380(JP,A)
 特表2000-504734(JP,A)
 特開2007-019010(JP,A)
 特開2007-019011(JP,A)
 国際公開第2009/102069(WO,A1)
 特開2001-002624(JP,A)
 国際公開第2011/006822(WO,A1)
 特開2000-040526(JP,A)
 特開平08-045545(JP,A)
 特開平11-195429(JP,A)
 特開平09-251861(JP,A)
 特開平10-233345(JP,A)
 特開2005-038772(JP,A)
 特開2010-267509(JP,A)
 Journal of Organic Chemistry, 1976年, Vol.41(9), p.1567-1569
 Cryst. Eng. Comm., 2011年, Vol.13(5), p.1531-1538
 Journal of Peptide Science, 2009年, Vol.15(2), p.849-855
 Journal of the American Chemical Society, 2001年, Vol.123(29), p.7162-7163
 Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2011年, Vol.84(7), p.698-717

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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