

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4929766号
(P4929766)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012.2.24)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 D
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/40 A
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 M
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 8 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2006-67373 (P2006-67373)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成18年3月13日 (2006.3.13)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-243111 (P2007-243111A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成19年9月20日 (2007.9.20)		梅田センタービル
審査請求日	平成20年11月17日 (2008.11.17)	(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	高 明天
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
			工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	山内 昭佳
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
			工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	田中 みちる
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
			工業株式会社淀川製作所内
			最終頁に続く

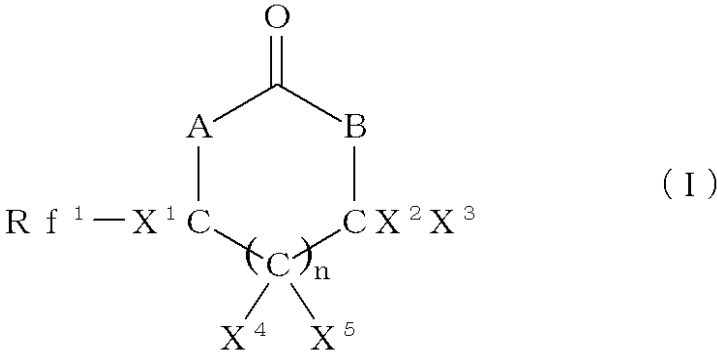
(54) 【発明の名称】 電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (I) :

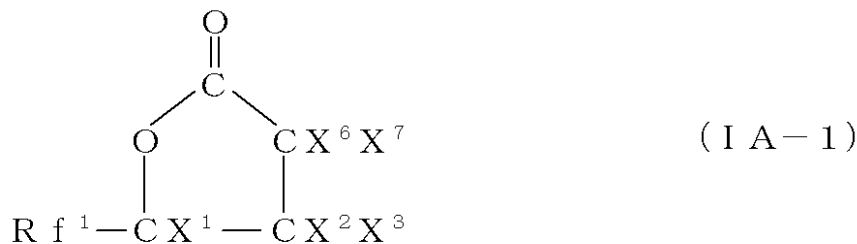
【化1】



(式中、AおよびBはいずれか一方がC X⁶ X⁷ (X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃、CH₃または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基)であり、他方は酸素原子; R f¹は含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数2以上の含フッ素アルキル基; X¹およびX²は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃またはCH₃; X³~X⁵は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Clまたは水素原子がハロゲン

原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基； $n = 0$ または 1 ）で示される含フッ素ラクトン（ I ）と電解質塩（ II ）とを含む電解液であって

前記含フッ素ラクトンが、式（ $IA-1$ ）：
【化2】



10

（式中、 Rf^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^6 および X^7 は式（ I ）と同じ）で示される含フッ素ラクトン（ $IA-1$ ）である電解液。

【請求項2】

前記含フッ素ラクトンにおいて、 Rf^1 が式：

【化3】

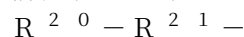


20

（式中、 R^1 はフッ素原子を有していてもよいアルキル基； R^2 はフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； $n1$ は $1 \sim 3$ の整数；ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも 1 つはフッ素原子を有している）で示される含フッ素エーテル基である請求項1記載の電解液。

【請求項3】

前記含フッ素ラクトンにおいて、 Rf^1 が式：



（式中、 R^{20} はフッ素原子を有していてもよい炭素数 1 以上のアルキル基； R^{21} はフッ素原子を有していてもよい炭素数 $1 \sim 3$ のアルキレン基；ただし、 R^{20} および R^{21} の少なくとも一方はフッ素原子を有している）で示される含フッ素アルキル基である請求項1記載の電解液。

30

【請求項4】

前記含フッ素ラクトンにおいて、ラクトン環を構成している炭素原子に結合している原子が、 Rf^1 を除いていずれも H である請求項1～3のいずれかに記載の電解液。

【請求項5】

0°C での粘度が $30 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の電解液。

【請求項6】

-20°C での粘度が $40 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下である請求項1～5のいずれかに記載の電解液。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の電解液を備える電気化学デバイス。

40

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の電解液を備え、耐電圧が 3.5 V 以上である電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基を有する含フッ素ラクトンと電解質塩とを含む電解液に関する。

【背景技術】

50

【0002】

リチウム二次電池や太陽電池、ラジカル電池、キャパシタの電解質塩用溶媒としては、カーボネート類のほか、ラクトン類が使用されている。しかし、ラクトン類は引火点が低く燃焼性が高いために過充電・過加熱による発火爆発の危険性がある、また、粘性が高く低温での伝導率が低くなるために出力が低下するといった問題がある。また、加水分解性が高いために、非常に使用しにくいという欠点もある。

【0003】

また、リチウム二次電池では、高容量化のために電解液の耐電圧の向上が求められている。さらには、キャパシタにおいては、負極・正極ともにハードカーボンであることが、特には3V以上で安定して使用できることが望ましいが、従来から用いられているカーボネート類やラクトン類などの電解質塩用の溶媒では、3V以上では電解液の分解が起こってしまうため、使用できない。

10

【0004】

またさらに、リチウム二次電池と同様に充放電を繰り返すキャパシタやラジカル電池の電解液においては、難燃性や耐電圧の向上のほか、低温でも粘性が高くなりずしかも伝導率の低下が少ないという低温特性の向上が望まれている。

【0005】

電解質塩用の溶媒として用いるラクトン類としては、たとえば特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4に記載されている。

【0006】

特許文献1、特許文献2には、 α -フッ素化- γ -ブチロラクトン、 β -フッ素化- γ -ブチロラクトン、 γ -フッ素化- γ -ブチロラクトンを電解液として用いることが提案されている。

20

【0007】

特許文献3には、 γ -ブチロラクトンの γ 位の水素原子2つが1~2個のトリフルオロメチル基で置換された γ -ブチロラクトン誘導体を電解液として用いることが提案されている。

【0008】

特許文献4には、 γ -ブチロラクトンの γ 位にアルコキシ基を有する γ -ブチロラクトン誘導体を電解液として用いることが提案されている。

30

【0009】

しかし、特許文献1、特許文献2、特許文献4に記載されているラクトン類では、フッ素含有量の低さから、耐電圧、難燃性の点で不充分であり、さらなる改善が求められる。

【0010】

また、特許文献3に記載されているラクトン類では、電解質塩の溶解性が不充分であり、また塩基性下で分解しやすく、これらの点のさらなる改善が求められる。

【0011】

【特許文献1】特開平11-195429号公報

【特許文献2】特開平7-283083号公報

【特許文献3】特開2001-256983号公報

【特許文献4】特開2003-163031号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、低温特性、耐電圧に優れ、また、難燃性が向上し、電解質塩の溶解性が高く、塩基性下でも安定な、炭化水素系溶媒との相溶性にも優れた電解液を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、含フッ素ラクトンをベースにし、非水電解質の電解液の要求特性を満足

50

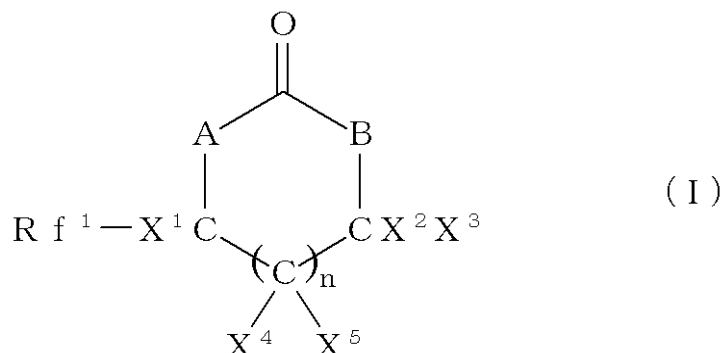
させる化合物を鋭意検討した結果、含フッ素ラク톤の一方に含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数2以上の含フッ素アルキル基を配置させることにより上記の問題点を解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち本発明は、式(I)：

【0015】

【化1】



10

(式中、AおよびBはいずれか一方がC X⁶ X⁷ (X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃、CH₃または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基)であり、他方は酸素原子；R f¹は含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数2以上の含フッ素アルキル基；X¹およびX²は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃またはCH₃；X³～X⁵は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Clまたは水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基；n=0または1)で示される含フッ素ラク톤(I)と電解質塩(II)とを含む電解液に関する。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、難燃性、低温特性、耐電圧、電解質塩の溶解性、塩基性下での安定性および炭化水素系溶媒との相溶性をバランスよく向上させることができる電解液を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

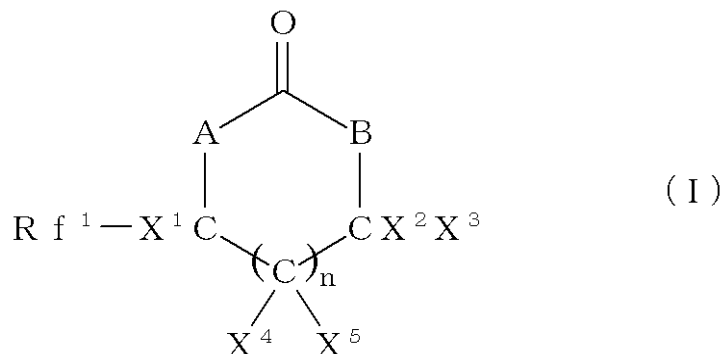
【0017】

本発明の電解液は、電解質塩溶解用溶媒である特定の含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基を一方に有する含フッ素ラク톤(I)と電解質塩(II)とを含む。

【0018】

本発明で用いる特定の含フッ素ラク톤(I)は、式(I)：

【化2】



40

(式中、AおよびBはいずれか一方がC X⁶ X⁷ (X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃、CH₃または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基)であり、他方は酸素原子；R f¹は

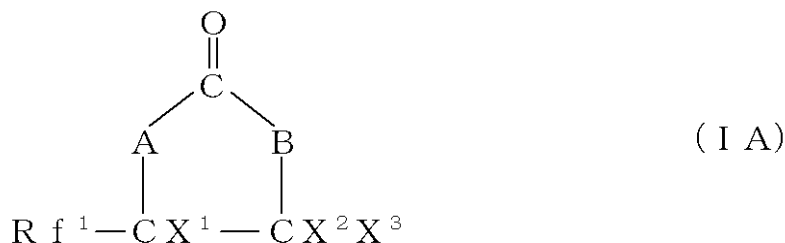
50

含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数 2 以上の含フッ素アルキル基；
 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれも H、F、Cl、 CF_3 または CH_3 ； $X^3 \sim X^5$ は同じかまたは異なり、いずれも H、F、Cl または水素原子がハロゲン原子で置換
 されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基； $n = 0$ または 1）で
 示される。

【0019】

式（I）で示される含フッ素ラク톤は 5 員環構造が好ましく、式（IA）：

【化 3】



10

（式中、A、B、 Rf^1 、 X^1 、 X^2 および X^3 は式（I）と同じ）で示される。

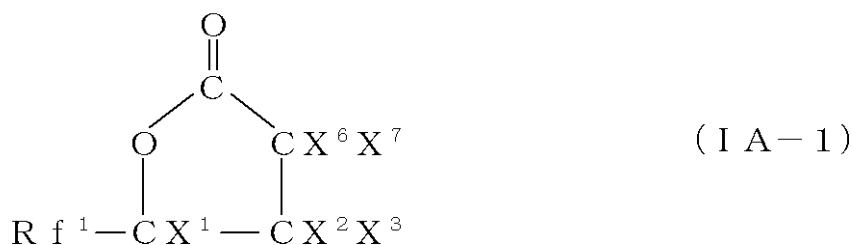
【0020】

式（IA）で示される含フッ素ラク톤には、A と B の組合せにより、式（IA-1）

:

20

【化 4】

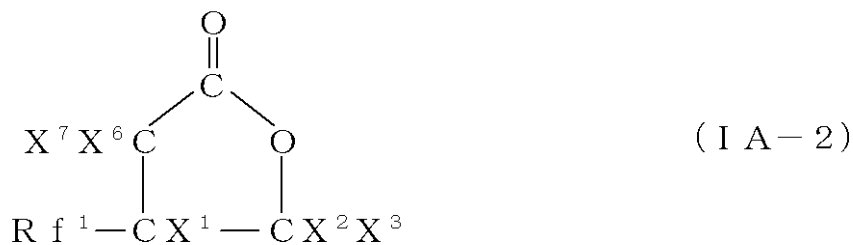


（式中、 Rf^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^6 および X^7 は式（I）と同じ）で示される含フッ素ラ
 ク톤（IA-1）と、

30

式（IA-2）：

【化 5】



40

（式中、 Rf^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^6 および X^7 は式（I）と同じ）で示される含フッ素ラ
 ク톤（IA-2）がある。

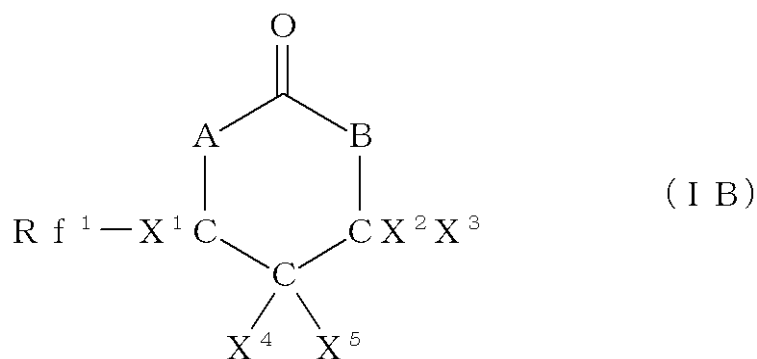
【0021】

これらのうち、合成の容易さの点から式（IA-1）で示される含フッ素ラク톤（I
 A-1）が好ましい。

【0022】

6 員環（ $n = 1$ ）の含フッ素ラク톤としては、たとえば式（IB）：

【化 6】



10

(式中、A、B、Rf¹、X¹、X²、X³、X⁴およびX⁵は式 (I) と同じ) で示される含フッ素ラクトンが好ましい。

【0023】

本発明の含フッ素ラクトン (I) は含フッ素エーテル構造または炭素数 2 以上の含フッ素アルキル基を有することから、低温での粘性のさらなる低下と引火点の上昇、さらには電解質塩の溶解性の向上が期待できる。

【0024】

Rf¹は、含フッ素エーテル基、好ましくは炭素数 2 ～ 17 の含フッ素エーテル基であるか、または含フッ素アルコキシ基、好ましくは炭素数 1 ～ 17 の含フッ素アルコキシ基であるか、または炭素数 2 以上の含フッ素アルキル基、好ましくは炭素数 2 ～ 17 の含フッ素アルキル基である。

20

【0025】

Rf¹のフッ素含有率は 10 質量%以上が好ましく、フッ素含有率が少ないと、低温での粘性向上効果や引火点の向上効果が十分に得られない。この観点から Rf¹のフッ素含有率は 20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましい。上限は通常 76 質量%である。なお、Rf¹のフッ素含有率は、構成原子の組成から算出する。

【0026】

また、含フッ素ラクトン (I) 全体のフッ素含有率は 10 質量%以上、好ましくは 20 質量%以上であり、上限は通常 76 質量%である。含フッ素ラクトン全体のフッ素含有率の測定方法は後述する燃焼法による。

30

【0027】

含フッ素エーテル基の炭素数は 2 ～ 17 が好ましい。炭素数が 17 を超えると、含フッ素ラクトン (I) の粘性が高くなり、また、フッ素含有基が多くなることから、誘電率の低下による電解質塩の溶解性低下や、他の溶剤との相溶性の低下がみられることがある。この観点から Rf¹の炭素数は 2 ～ 10 が好ましく、2 ～ 7 がより好ましい。

【0028】

含フッ素エーテル基のエーテル部分を構成するアルキレン基は以上のようなフッ素含有率であれば、直鎖型や分岐型のアルキレン基でよい。そうした直鎖型や分岐型のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。

40

【0029】

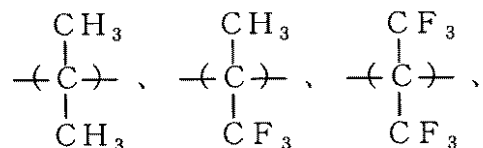
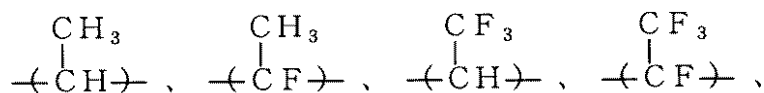
(i) 直鎖型の最小構造単位：

—CH₂—、—CHF—、—CF₂—、—CHCl—、—CFCl—、—CCl₂—

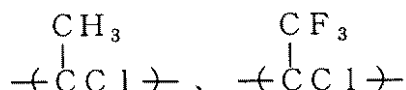
【0030】

(ii) 分岐型の最小構造単位：

【化 7】



10



【0031】

アルキレン基は、これらの最小構造単位を単独で、または直鎖型(i)同士、分岐鎖型(ii)同士またはこれらを適宜組み合わせる構成される。好ましい具体例は、後述する。

【0032】

20

なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

【0033】

さらに好ましい含フッ素エーテル基としては、式：

【化 8】



(式中、 R^1 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～6のアルキル基； R^2 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基； $n1$ は1～3の整数；ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも1つはフッ素原子を有している)で示される含フッ素エーテル基があげられる。

30

【0034】

より具体的には、つぎの組合せが例示できるが、これらのみに限定されるものではない。

【0035】

(a) R^1 としては、式(1)： $\text{X}^8\text{X}^9\text{X}^{10}\text{C}-(\text{R}^4)_{n2}-$ (X^8 、 X^9 および X^{10} は同じかまたは異なりいずれもHまたはF； R^4 は炭素数1～5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； $n2$ は0または1)で表されるアルキル基がさらに好ましい。

【0036】

40

$n2$ が0の場合は、 CH_3- 、 CF_3- 、 HCF_2- 、 $\text{H}_2\text{CF}-$ である。

【0037】

$n2$ が1の場合の具体例としては、 R^1 が直鎖状のものとして、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、H

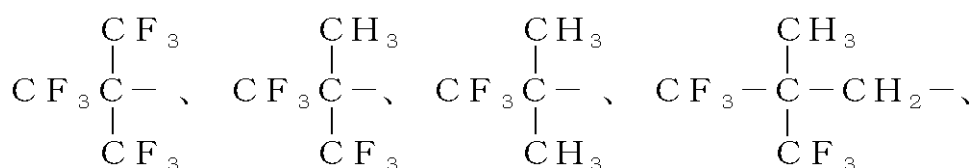
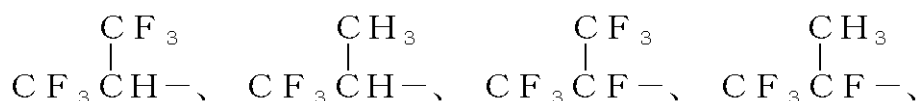
50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 CH_3CF_2- 、 CH_3CH_2- 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが例示でき、分岐鎖状のものとしては、

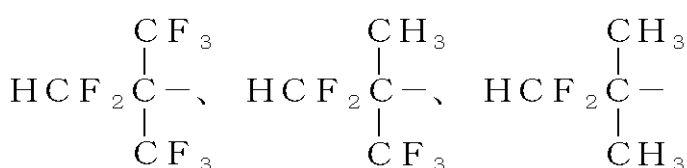
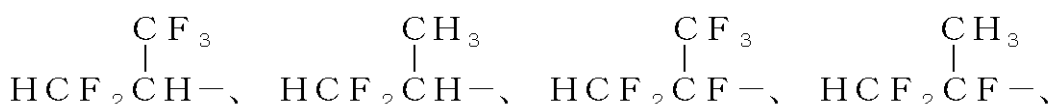
10

【0038】

【化9】



20



30

などがあげられる。

【0039】

ただし、 $-\text{CH}_3$ や $-\text{CF}_3$ という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、直鎖型がより好ましい。

【0040】

【化10】

40

(b) $\text{-(OR}^2\text{)}_{n1}$ の R^2

【0041】

$n1$ は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 1 または 2 である。なお、 $n1 = 2$ または 3 のとき、 R^2 は同じでも異なってもよい。

【0042】

R^2 の好ましい具体例としては、つぎの直鎖型または分岐鎖型のものが例示できる。

【0043】

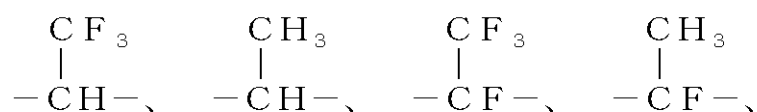
直鎖型のものとしては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}$

50

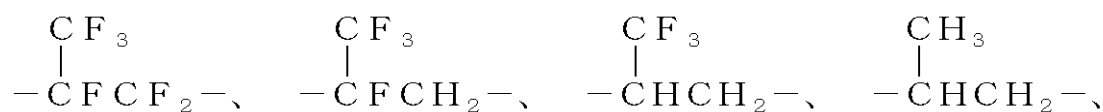
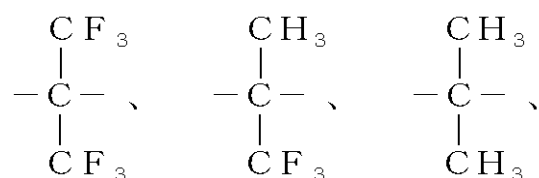
${}^2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ などが例示でき、分岐鎖型のものとしては、

【0044】

【化11】



10



20



などがあげられる。

【0045】

Rf^1 は、炭素数1～17、好ましくは炭素数1～6の含フッ素アルコキシ基であってもよい。

30

【0046】

特に式(2)： $\text{X}^{11}\text{X}^{12}\text{X}^{13}\text{C}-(\text{R}^5)_{n4}-\text{O}-(\text{X}^{11}, \text{X}^{12}\text{および}\text{X}^{13}\text{は同じかまたは異なりいずれもHまたはF；}\text{R}^5\text{は好ましくは炭素数1～5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基；}\text{n4}\text{は0または1；ただし}\text{X}^{11}, \text{X}^{12}, \text{X}^{13}\text{または}\text{R}^5\text{のいずれかはフッ素原子を含んでいる})$ で表される含フッ素アルコキシ基がさらに好ましい。

【0047】

含フッ素アルコキシ基の具体例は、前記式(1)で示される R^1 の説明で示した具体例があげられる。

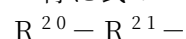
【0048】

40

Rf^1 は、さらに炭素数2以上の含フッ素アルキル基であってもよい。含フッ素アルキル基の炭素数は、好ましくは2～17、さらには2～7、特に2～5である。炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりし、炭素数が1の場合、上記のように電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、さらには粘性の増大などがみられる。

【0049】

特に式：



(式中、 R^{20} はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基； R^{21} はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、 R^{20} および R^{21} の少なく

50

とも一方はフッ素原子を有している)で示される含フッ素アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

【0050】

R^{20} は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基、好ましくは炭素数1～16、さらには1～6、特に1～3の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。

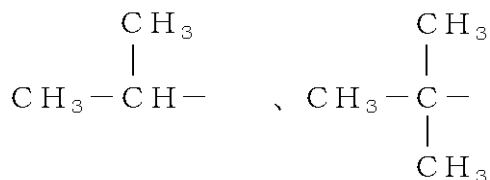
【0051】

R^{20} は具体的には、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 H_2- 、

【0052】

【化12】

10



などの非フッ素系アルキル基；

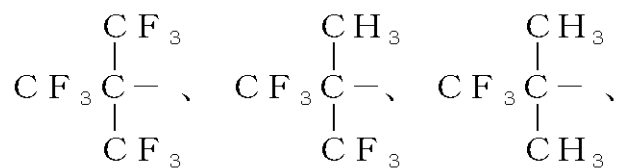
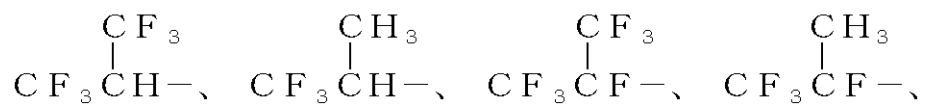
CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCFClCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CFClCH_2-$ 、 $HCF_2CFClCF_2CFClCH_2-$ 、 $HCFClCF_2CFClCF_2CH_2-$ などの直鎖状のものとしての例があげられ、また分岐鎖状のものとしては、

【0053】

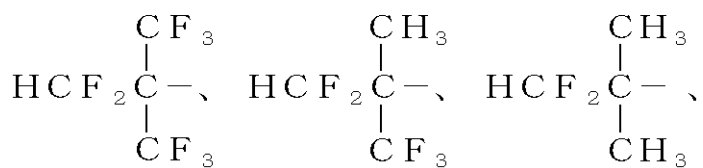
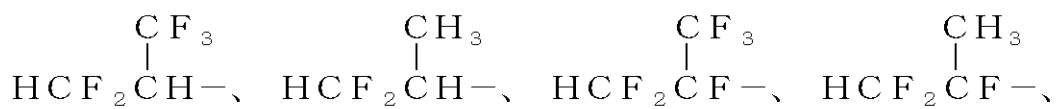
20

30

【化 1 3】



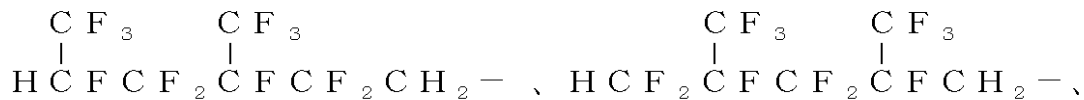
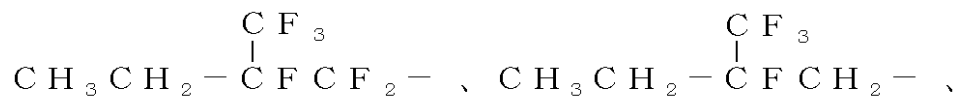
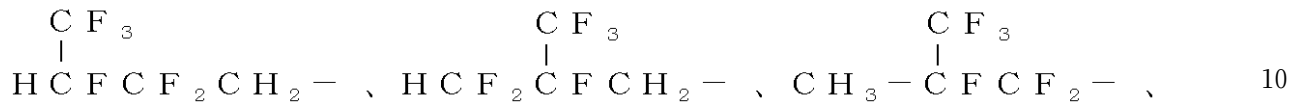
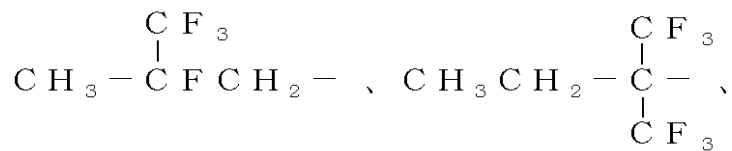
10



20

【0 0 5 4】

【化 1 4】



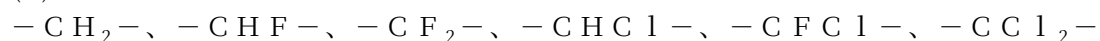
などの含フッ素アルキル基が好ましくあげることができる。ただし、 $-\text{CH}_3$ や $-\text{CF}_3$ という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない（1個）かゼロの方がより好ましい。

【0055】

R^{21} はフッ素原子を有していてもよいアルキレン基などの直鎖型や分岐型の炭素数1～3のアルキレン基である。そうした直鎖型や分岐型のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。 R^{21} はこれらの単独または組合せで構成される。

【0056】

(i)直鎖型の最小構造単位：

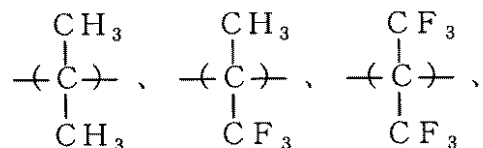
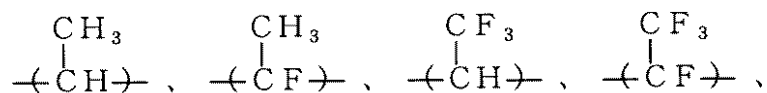


【0057】

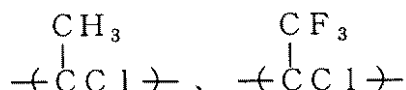
(ii)分岐型の最小構造単位：

【0058】

【化 15】



10



【0059】

なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

【0060】

20

さらにはR²¹が直鎖型のものとしては、-CH₂-、-CH₂CH₂-または-CF₂-、特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から-CH₂-、-CH₂CH₂-が好ましい。

【0061】

R²¹が分岐型のものとしては、-(CX¹⁴X¹⁵)- (X¹⁴はH、F、CH₃またはCF₃；X¹⁵はCH₃またはCF₃。ただし、X¹⁵がCF₃の場合、X¹⁴はHまたはCH₃である) が好ましく例示でき、これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

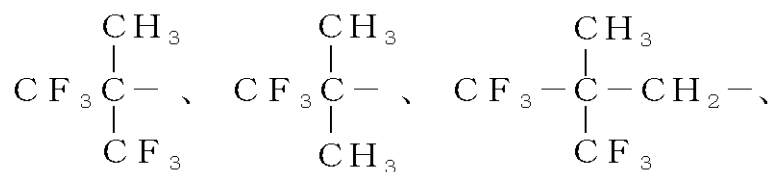
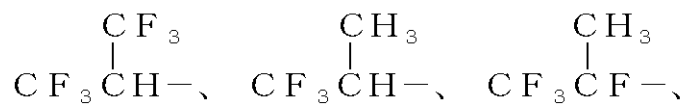
【0062】

好ましい含フッ素アルキル基としては、たとえばCF₃CF₂-、HCF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、HCF₂CF₂CF₂-、H₂CF₂CF₂CF₂-、CH₃CF₂CF₂-、CF₃CH₂-、HCF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、H₂CF₂CF₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、H₂CF₂CF₂CF₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂CH₂-、H₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、H₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂CH₂CH₂-、

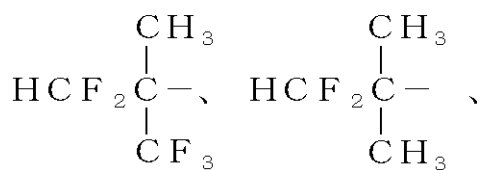
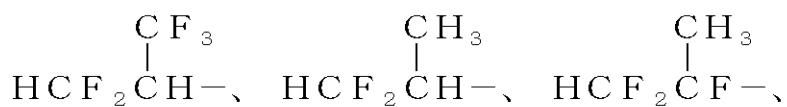
30

【0063】

【化 1 6】



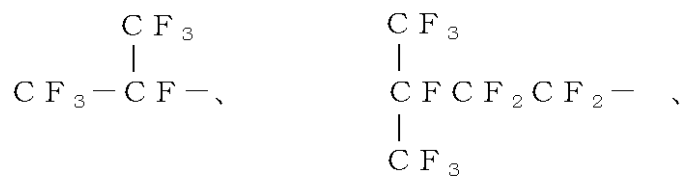
10



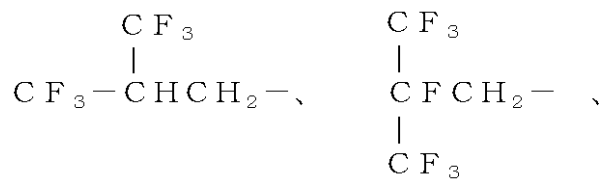
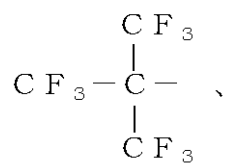
20

【0 0 6 4】

【化 1 7】



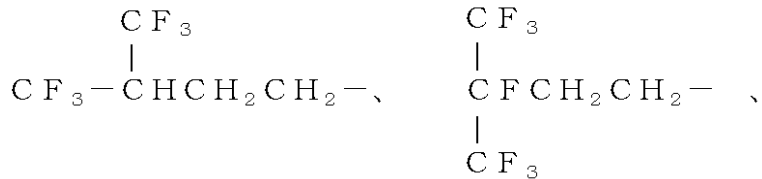
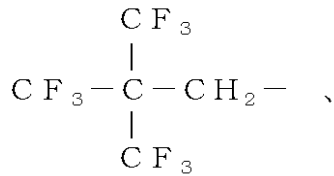
30



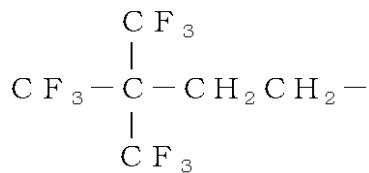
40

【0 0 6 5】

【化 1 8】



10



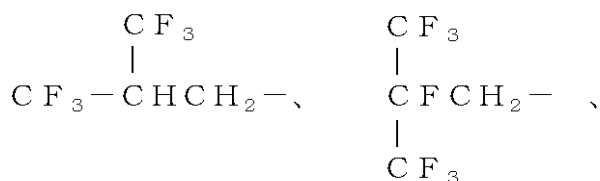
【0 0 6 6】

R²¹が直鎖型の好ましい含フッ素アルキル基の具体例としては、たとえばCF₃CH₂-、HCF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、H₂CFCF₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、H₂CFCF₂CF₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂CH₂-、H₂CFCF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、H₂CFCF₂CF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂CH₂CH₂-、

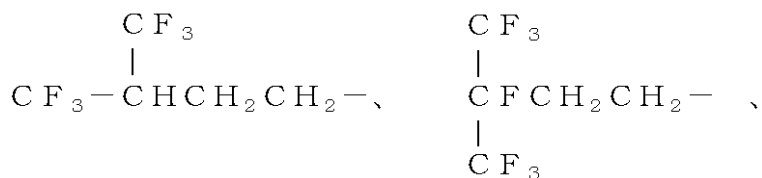
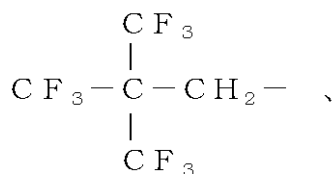
20

【0 0 6 7】

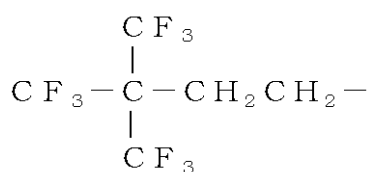
【化 1 9】



30



40



などがあげられる。

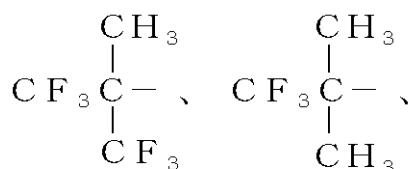
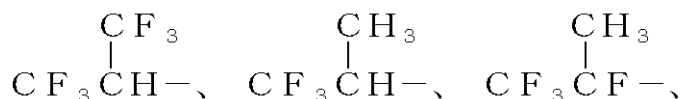
50

【0068】

R²¹が分岐型の好ましい含フッ素アルキル基の具体例としては、たとえば

【0069】

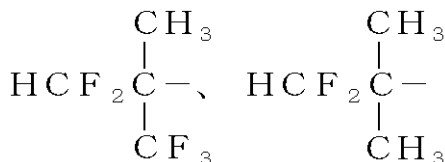
【化20】



10



20



などがあげられる。

【0070】

含フッ素ラクトン (I) において、X¹およびX²は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃またはCH₃であり、X³はH、F、Clまたは水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基である。

30

【0071】

X¹およびX²は、これらのうち分子の嵩が小さい方が望ましいことから、H、FまたはClであることが好ましい。特に、電子吸引効果の高い基または原子では含フッ素ラクトンの配位能が低下し電解質塩の溶解性やイオン伝導率が低下する傾向にあることからHが最も好ましい。

【0072】

X³が水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基である場合、その好ましい具体例は、好ましくは炭素数1～15の直鎖または分岐鎖状の非置換アルキル基、さらに好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状の非置換アルキル基；好ましくは炭素数1～15、さらに好ましくは炭素数1～4の含フッ素アルキル基；上記R^{f1}と同じ含フッ素エーテル基；好ましくは炭素数1～15、さらに好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状の非フッ素系エーテル基などがあげられる。

40

【0073】

直鎖または分岐鎖状の非置換アルキル基としては、たとえばCH₃—、C₂H₅—、C₃H₇—、C₄H₉—、(CH₃)₂CH—、CH₃C(CH₃)₂—などがあげられる。

【0074】

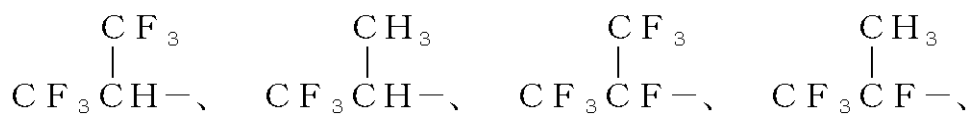
含フッ素アルキル基としては、CF₃—、CF₃CH₂—、CF₃CF₂—、CF₃CF₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂—、CF₃CH₂CF₂—、CF₃CH₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂

50

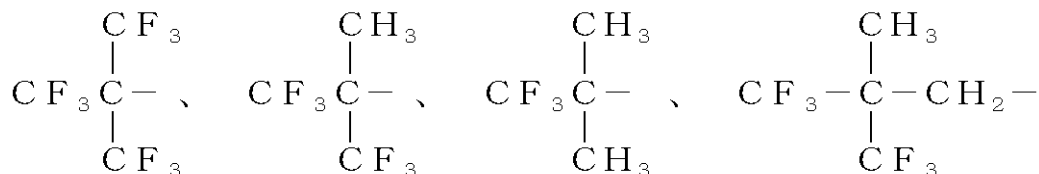
CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ などが例示でき、分岐鎖状のものとしては、

【0075】

【化21】



10



などがあげられ、特に末端が HCF_2 または CF_3 であるものが、低粘度化に進む点からさらに好ましい。

【0076】

X^3 のうち特に好ましいものは、原子または分子の嵩が小さいことから、 H 、 F 、 Cl 、 CF_3 、 CH_3 であり、さらには H または F である。

20

【0077】

また、 Rf^1 が含フッ素アルキル基である場合は、 X^1 、 X^2 および X^3 はいずれも H であるのが好ましいが、 X^3 が含フッ素アルキル基であるときは、 Rf^1 の含フッ素アルキル基と同じであっても異なってもよい。

【0078】

含フッ素エーテル基としては、上記の含フッ素エーテル基の具体例があげられる。

【0079】

直鎖または分岐鎖状の非フッ素系エーテル基としては、たとえば $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ などがあげられ、直鎖または分岐鎖状の末端が CF_3 の含フッ素エーテル基としては、たとえば $\text{C}_3\text{F}_7-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ などがあげられる。

30

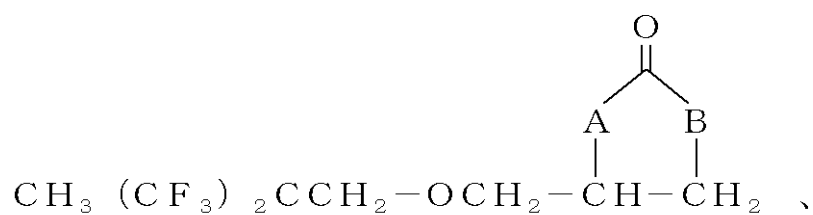
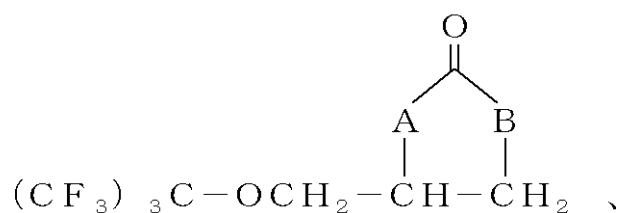
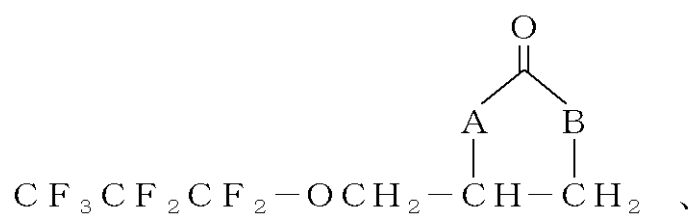
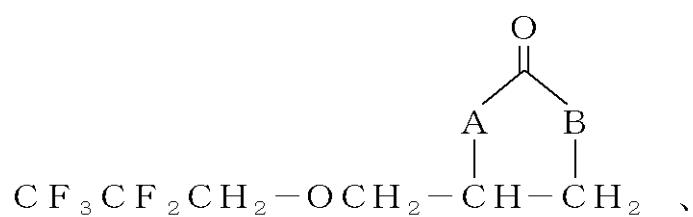
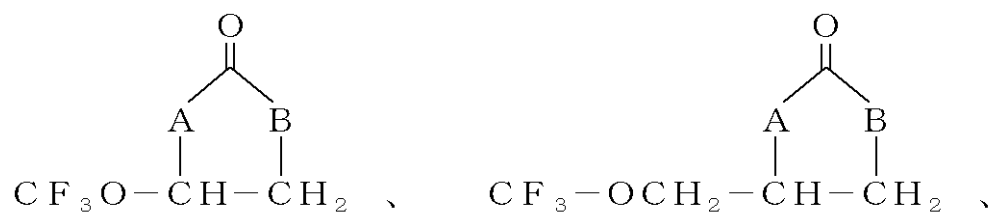
【0080】

本発明において、特に好ましい含フッ素エーテル基含有含フッ素ラクトンおよび含フッ素アルコキシ基含有含フッ素ラクトンの具体例をつぎにあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。各式中、 A および B のいずれか一方は、結合している水素原子が置換されているか置換されていない炭素原子、好ましくは CX^6X^7 (X^6 および X^7 は式(I)と同じ)であり、他方は酸素原子である。

40

【0081】

【化 2 2】



【0 0 8 2】

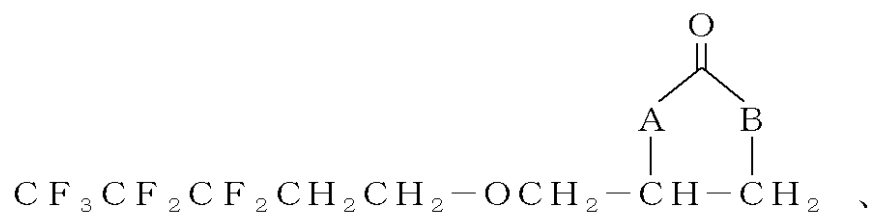
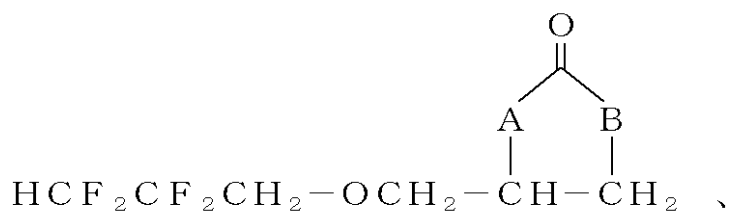
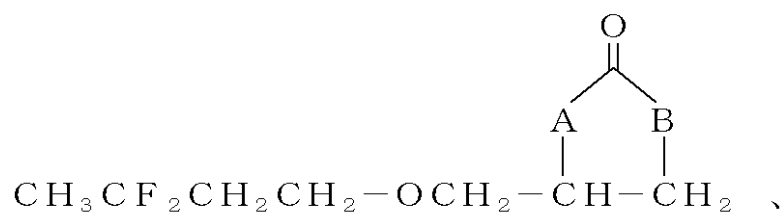
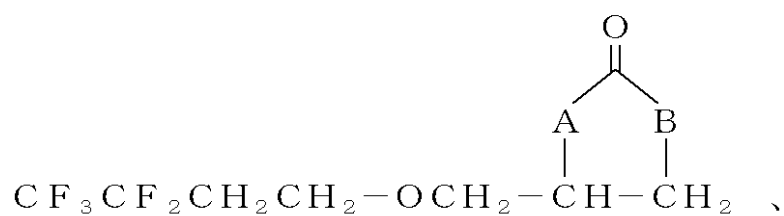
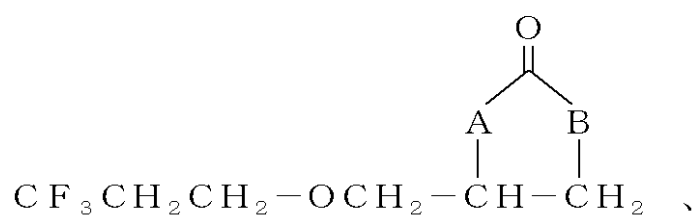
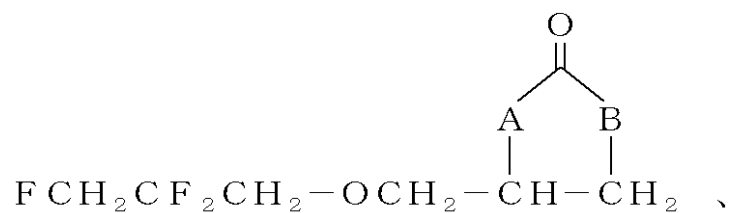
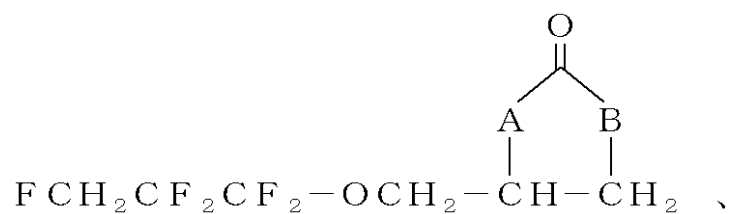
10

20

30

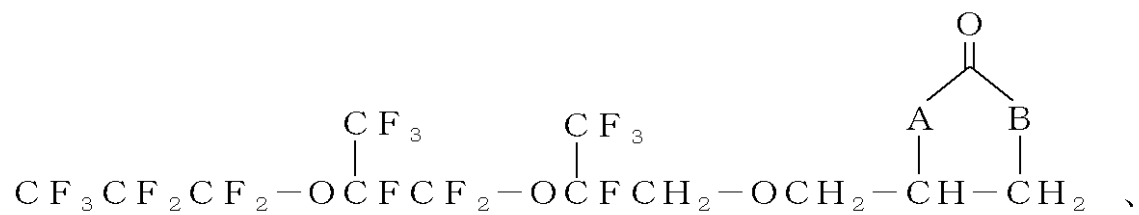
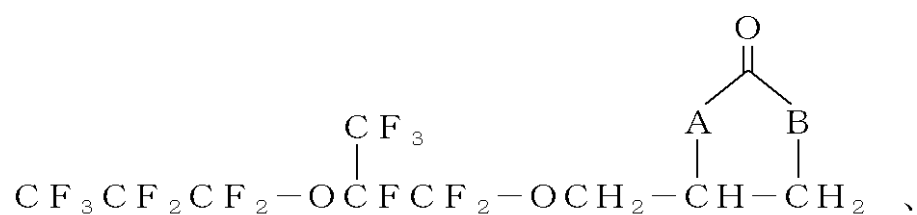
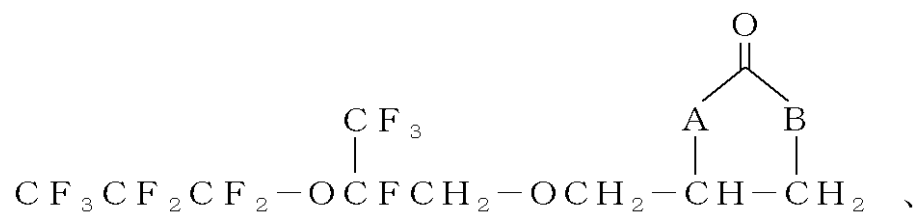
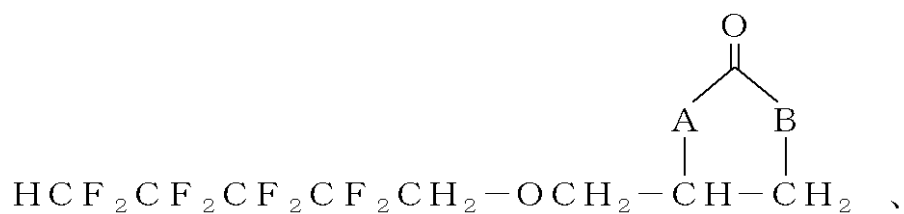
40

【化 2 3】



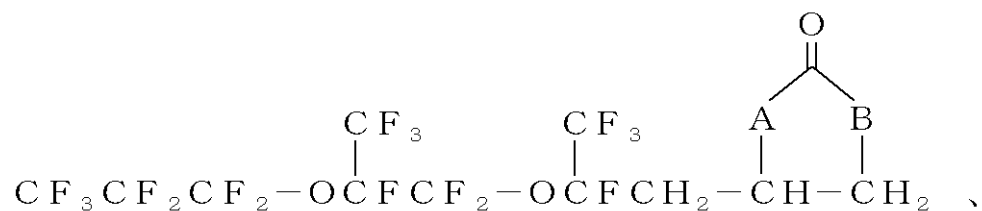
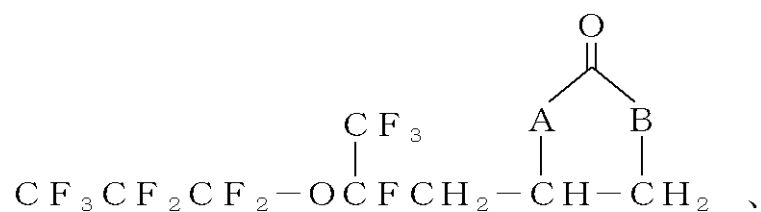
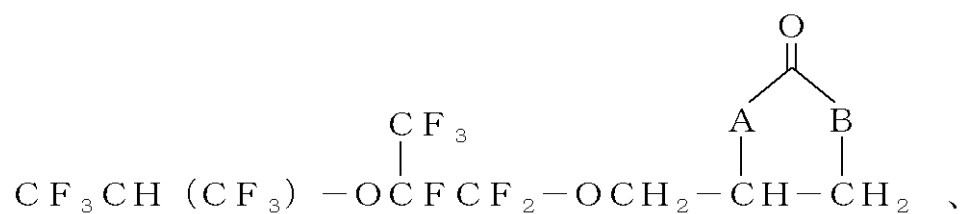
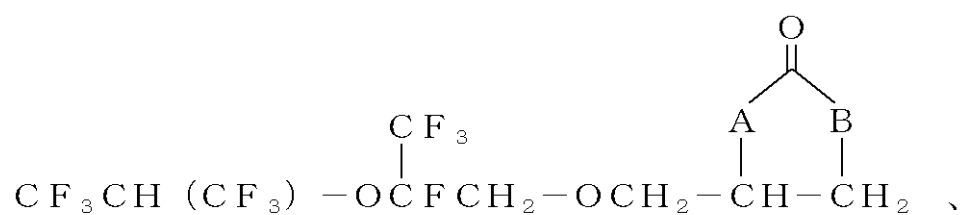
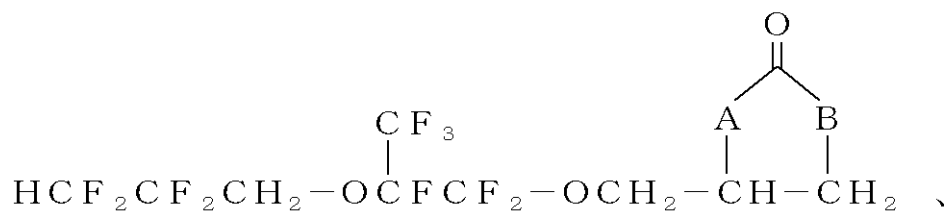
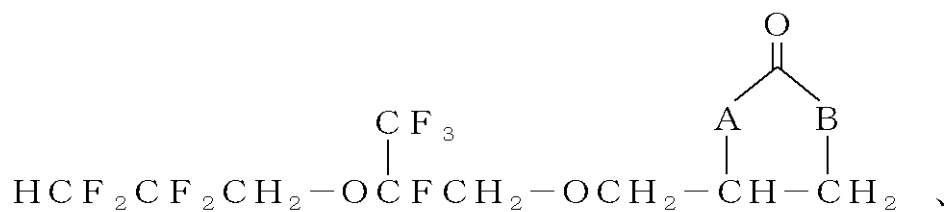
【0 0 8 3】

【化 2 4】



【0084】

【化 2 5】



【0085】

10

20

30

40

50

【化 2 6】



10



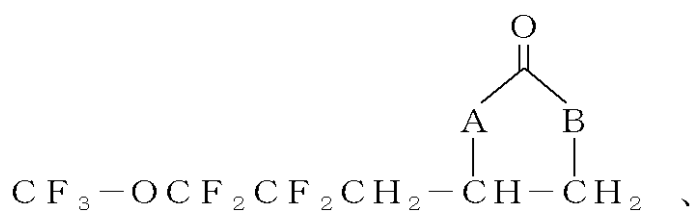
20



30



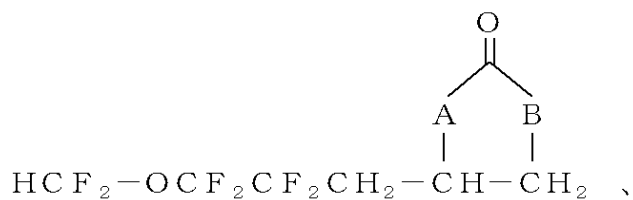
40



【0 0 8 6】

50

【化 2 7】



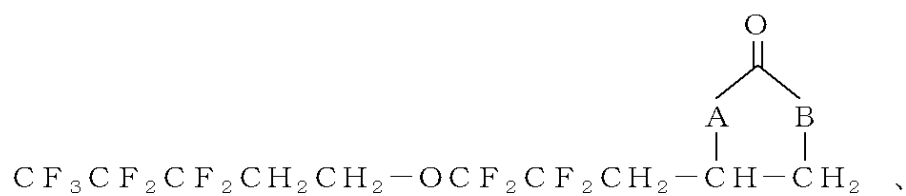
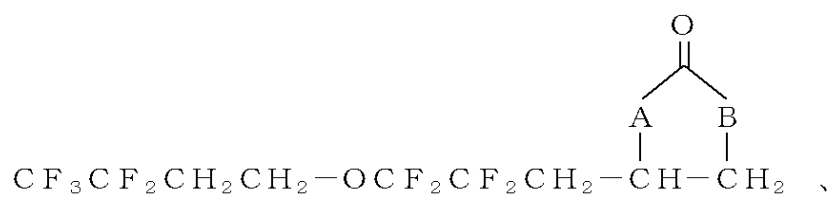
10



20



30



40



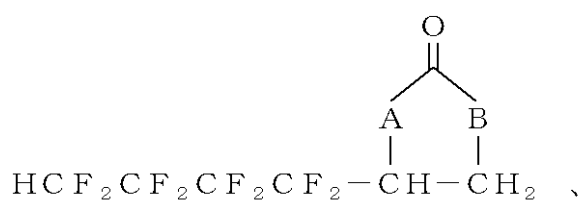
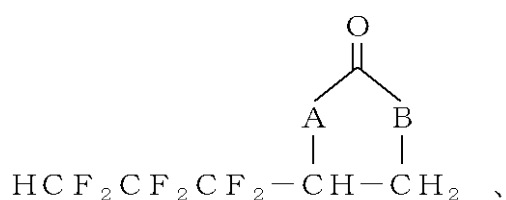
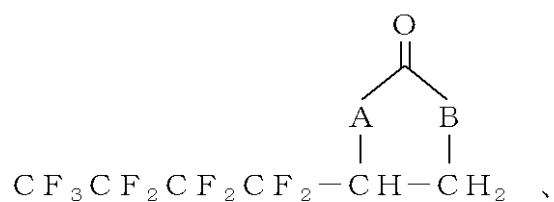
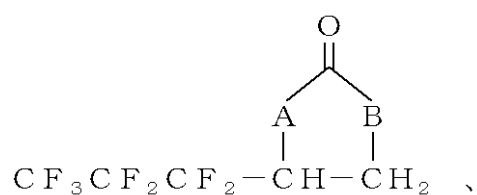
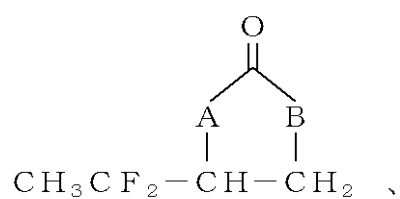
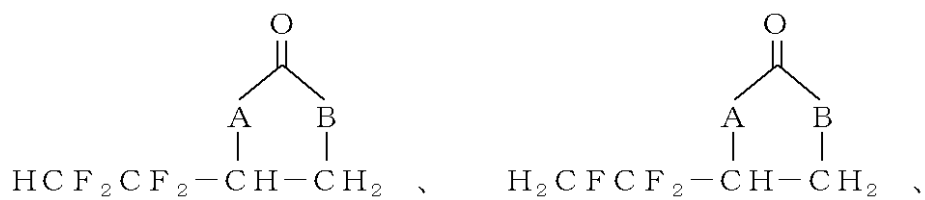
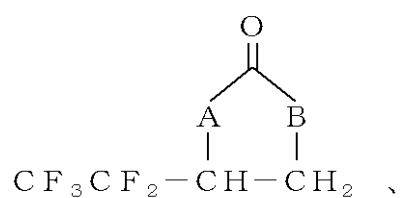
【0 0 8 7】

50

本発明において、特に好ましい含フッ素アルキル基含有含フッ素ラク톤の具体例をつぎにあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。各式中、AおよびBのいずれか一方は、結合している水素原子が置換されているか置換されていない炭素原子、好ましくは CX^6X^7 (X^6 および X^7 は式(I)と同じ)であり、他方は酸素原子である。

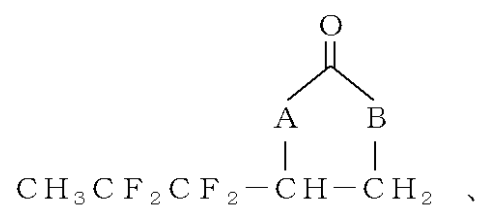
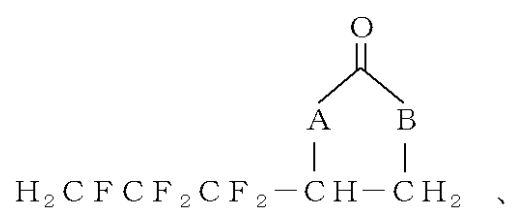
【0088】

【化 2 8】



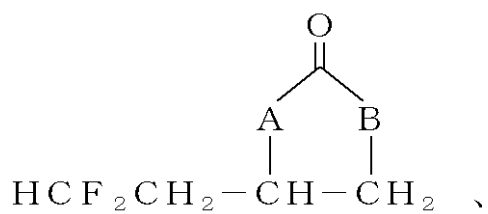
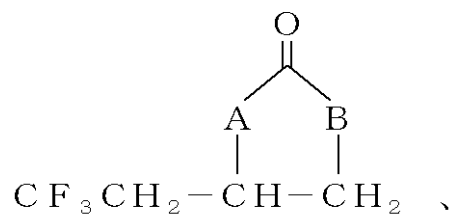
【0 0 8 9】

【化 2 9】

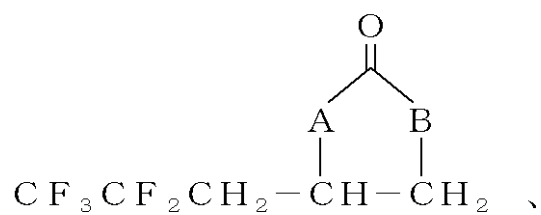


【0 0 9 0】

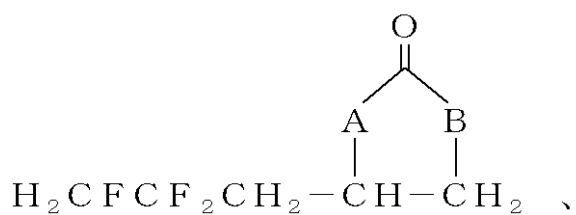
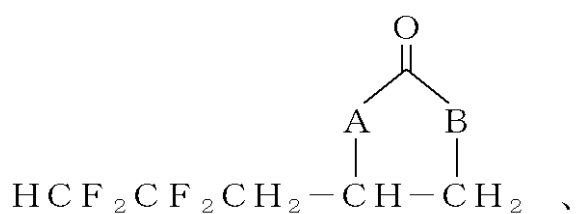
【化 3 0】



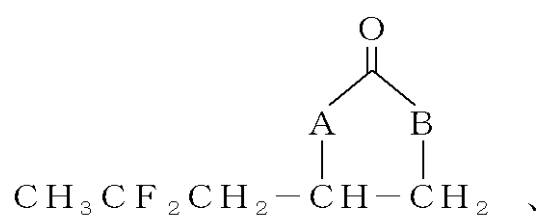
10



20



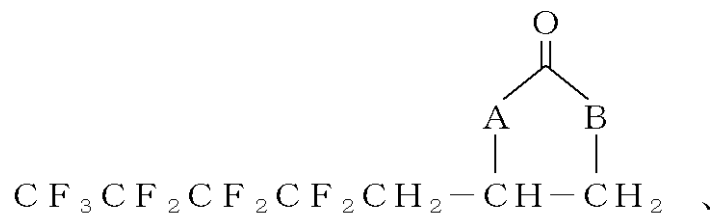
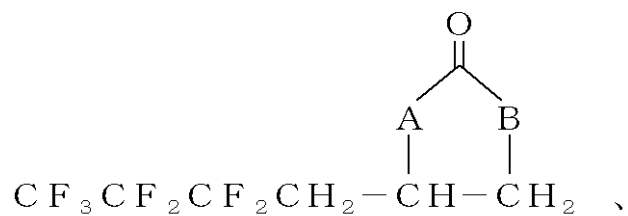
30



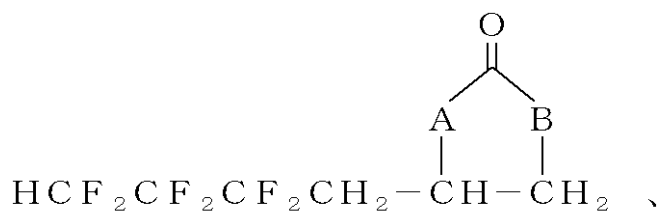
40

【0 0 9 1】

【化 3 1】



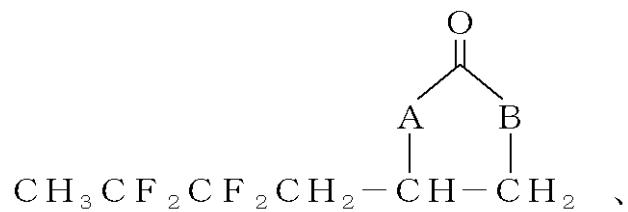
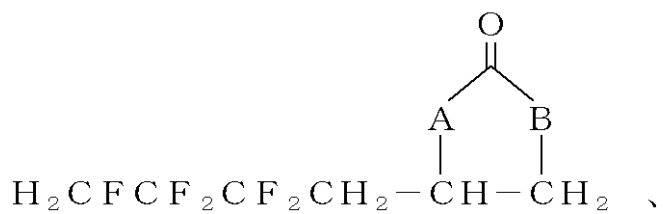
10



20



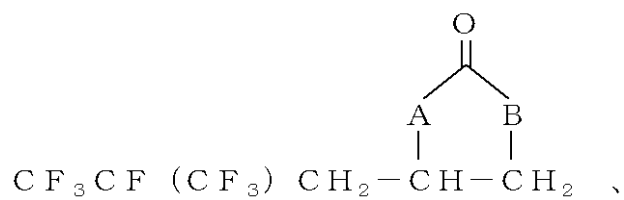
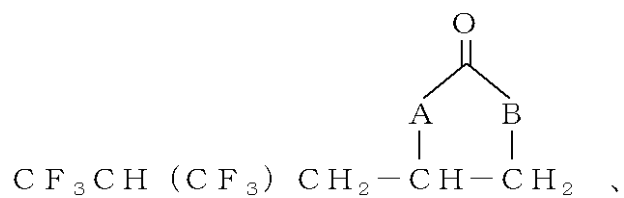
30



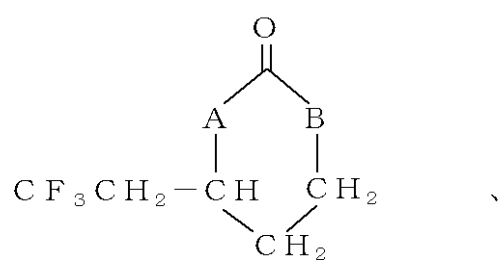
40

【0 0 9 2】

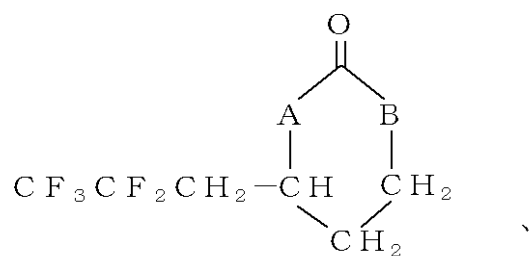
【化 3 2】



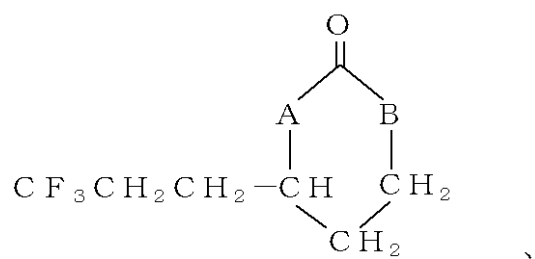
10



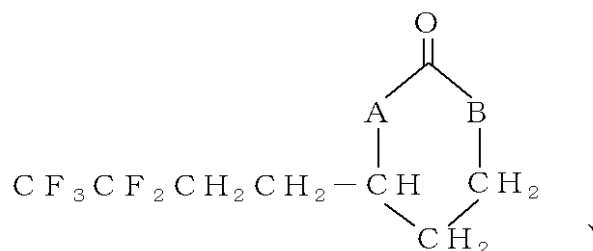
20



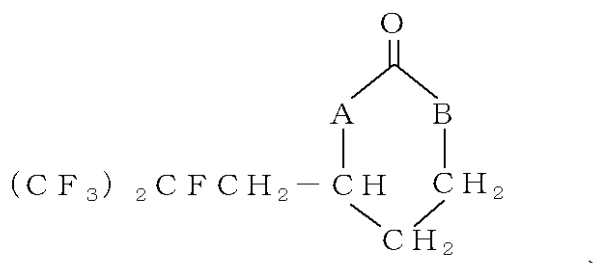
30



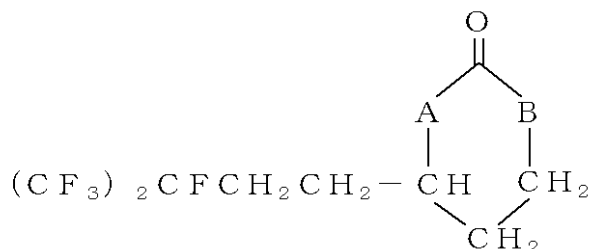
【化 3 3】



10



20



【0093】

これらの中でも、Aが酸素原子でBが炭素原子である含フッ素ラクトンが、合成が容易である点から好ましい。

【0094】

30

R^{f1}が含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数が2以上の含フッ素アルキル基で5員環の含フッ素ラクトンの合成法としては、つぎの(1)～(6)の方法が例示できるが、これらのみに限定されるものではなく、適宜変更してもよい。

【0095】

式(I)においてX¹、X²およびX³がいずれもHの場合は、式(I-a)：



(式中、R^{f1}は前記と同じ)で示される含フッ素アルコール(I-a)をつぎの反応に供する方法が例示できる。

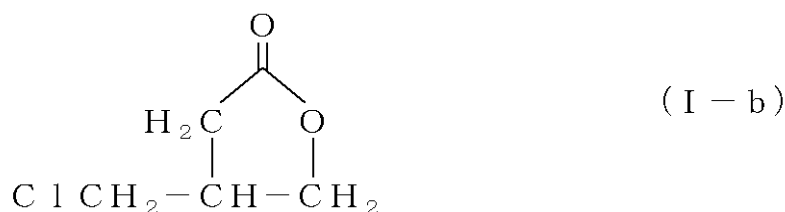
【0096】

(1) 塩基触媒の存在下に式(I-b)：

40

【0097】

【化 3 4】



と含フッ素アルコール(I-a)を求核置換する。

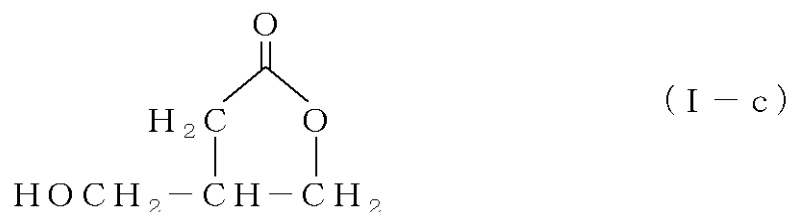
50

【0098】

(2) 酸触媒の存在下に式 (I-c) :

【0099】

【化35】



10

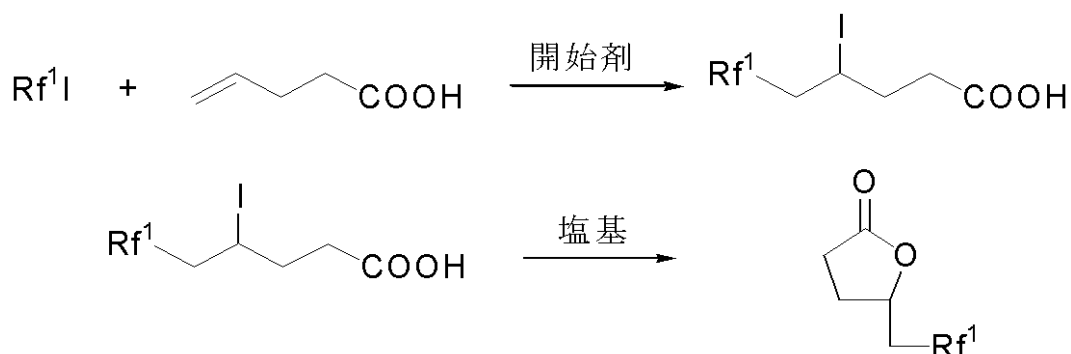
と含フッ素アルコール (I-a) を脱水縮合する。

【0100】

(3) Rf^1I と $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ をラジカル反応させて $\text{Rf}^1\text{CH}_2\text{CHI}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ を得る。その後付加体を塩基存在下で環化させることで含フッ素ラクトン化合物を得る。

【0101】

【化36】



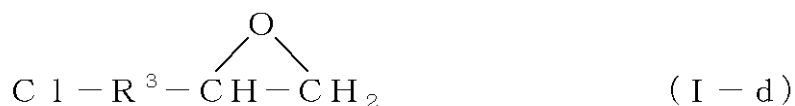
20

【0102】

(4) 式 (I-d) :

【0103】

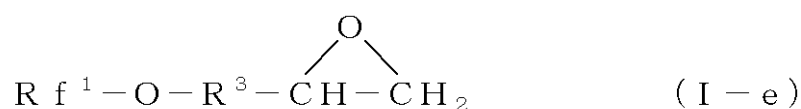
【化37】



(式中、 R^3 はエーテル基を含んでもよい炭素数 1~15 のアルキレン基) のエポキシ化合物と含フッ素アルコール (I-a) を求核置換して式 (I-e) :

【0104】

【化38】

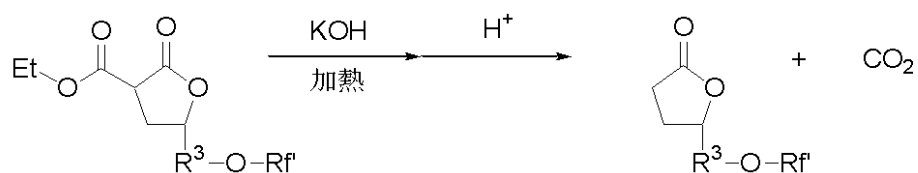
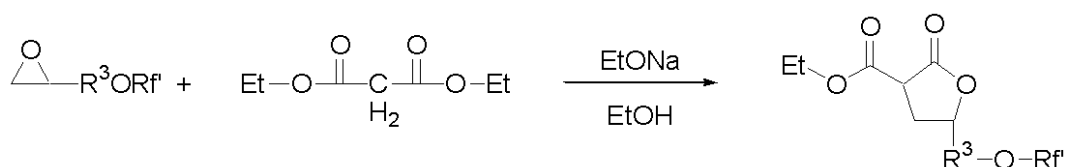


40

を得た後、含フッ素エポキシ化合物 (I-e) とマロン酸ジエチルを塩基存在下で反応を行いラクトンを合成する。その後アルカリ金属水酸化物と塩を形成し脱炭酸後、酸処理を行い対応するラクトン化合物を合成する。

【0105】

【化 3 9】



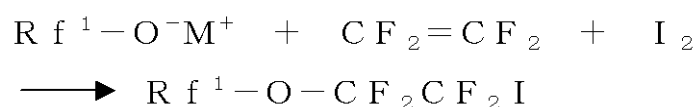
10

【0106】

合成法(4)で用いるエポキシ化合物(I-e)の別の合成法としては、たとえばつぎの方法があげられる。

【0107】

【化 4 0】

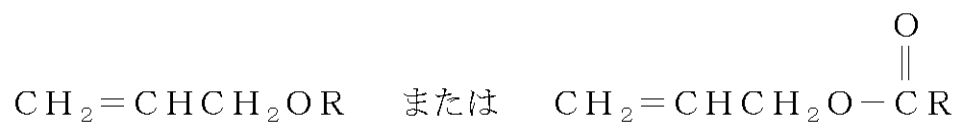


20

とし、ついでこれらに

【0108】

【化 4 1】



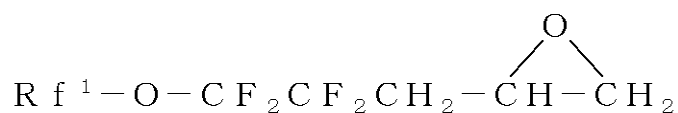
(式中、Rはアルキル基またはH)

を反応させれば、

30

【0109】

【化 4 2】



が得られる。

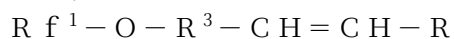
【0110】

式(I)においてX¹、X²およびX³のいずれか1つがHではない場合の合成法としては、たとえば(4)のエポキシ化合物からのラクトン合成法が採用できる。

40

【0111】

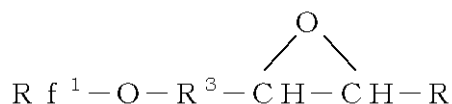
また、



をO₃、KMnO₄、NaOClなどを用いて酸化して対応するエポキシ化合物：

【0112】

【化 4 3】



に変換し、ついで上記（４）の方法により含フッ素ラクトンに変換することもできる。

【0 1 1 3】

R f^1 が含フッ素アルキル基である５員環の含フッ素ラクトンの合成法としては、たとえばつぎの方法が例示できる。

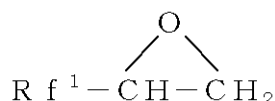
10

【0 1 1 4】

（５） $\text{R f}^1-\text{CH}=\text{CH}_2$ を O_3 、 KMnO_4 または NaOCl を用いて対応するエポキシ化合物：

【0 1 1 5】

【化 4 4】



20

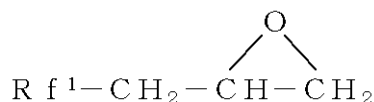
を合成し、ついで上記（４）の方法により含フッ素ラクトンに変換する。

【0 1 1 6】

（６） $\text{R f}^1\text{I}$ と $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ または $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ （ R はアルキル基または H ）をラジカル反応させて、 $\text{R f}^1-\text{CH}_2=\text{CHCHICH}_2\text{OR}$ と $\text{R f}^1-\text{CH}_2\text{CHICH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ を得た後、環化させて対応するエポキシ化合物：

【0 1 1 7】

【化 4 5】



30

を合成し、ついで上記（４）の方法により含フッ素ラクトンに変換する。

【0 1 1 8】

なお、式（Ⅰ）で示される含フッ素ラクトンのうち、 R f^1 が含フッ素エーテル基または炭素数２以上の含フッ素アルキル基である化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0 1 1 9】

本発明において、電解質塩溶解用溶媒として、含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基を有する含フッ素ラクトン（Ⅰ）に加えて、他の電解質塩溶解用溶媒（Ⅲ）を１種または２種以上混合して使用してもよい。

40

【0 1 2 0】

他の電解質塩溶解用溶媒（Ⅲ）としては、炭化水素系カーボネート溶媒やニトリル系溶媒、炭化水素系ラクトン系溶媒、エステル系溶媒などの非フッ素系溶媒、さらには含フッ素ラクトン（Ⅰ）以外の含フッ素系溶媒、たとえば含フッ素カーボネート溶媒であってもよい。特に、該含フッ素ラクトンが固体である場合、他の電解質塩溶解用溶媒（Ⅲ）を加えることが望ましい。

【0 1 2 1】

非フッ素系溶媒としては、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、１，２-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、２-メチルテトラヒドロフラン、１，３-ジオキサラン、４-メチル-１，３-

50

ジオキソラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル、グルタロニトリル、ジメチルスルホキシド、メチルピロリドンなどがあげられ、特に誘電率や耐酸化性、電気化学的安定性の向上の点からエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、グルタロニトリルなどがあげられ、特に誘電率や耐酸化性が好ましい。

【0122】

10

また含フッ素ラクトン（I）以外の含フッ素系溶媒としては、たとえば特開平06-219992号公報、特開平10-149840号公報、特開2001-256983号公報、特開2000-327634号公報などに記載されている含フッ素系カーボネート類；特開平11-195429号公報、特開平07-283083号公報、特開2001-256983号公報、特開2003-163031号公報などに記載されている含フッ素ラクトン類；特開平06-176768号公報、特開平08-37024号公報、特開平11-307123号公報、特開2000-294281号公報などの含フッ素エーテル類などが使用でき、これらのうち、特に特開平06-219992号公報および特開2001-256983号公報に記載されている含フッ素系カーボネート類や上記特許公報に記載されている含フッ素エーテル類が好ましい。

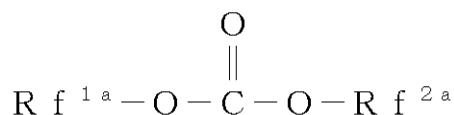
20

【0123】

そのほか、式：

【0124】

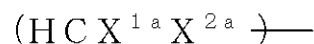
【化46】



（式中、Rf^{1a}は、式：

【0125】

【化47】

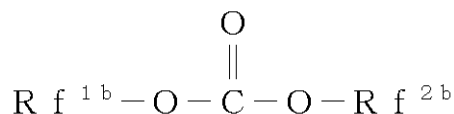


（式中、X^{1a}およびX^{2a}は同じかまたは異なりHまたはF）で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基；Rf^{2a}は前記式で示される部位または-CF₃を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基）で示される鎖状カーボネート；

式：

【0126】

【化48】



（式中、Rf^{1b}はCF₃を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基；Rf^{2b}はフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基）で示される鎖状カーボネート；

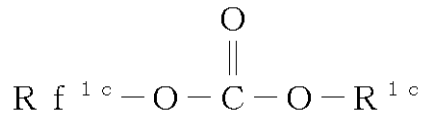
式：

【0127】

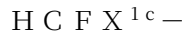
30

40

【化 4 9】



(式中、R f^{1c}は式：



(式中、X^{1c}はHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基；R^{1c}は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基)で示される鎖状カーボネートなども併用してもよい。特に、高耐電圧が必要なキャパシタ用途では、電解質塩溶解用溶媒(III)として上記の含フッ素鎖状カーボネートを用いることが望ましい。

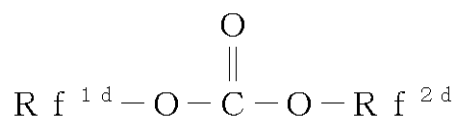
10

【0 1 2 8】

併用可能な含フッ素鎖状カーボネートとしては、たとえば式：

【0 1 2 9】

【化 5 0】



20

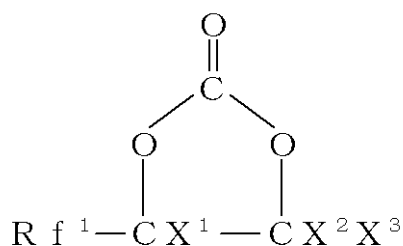
において、R f^{1d}およびR f^{2d}が、H(CF₂)₂CH₂—、FCH₂CF₂CH₂—、H(CF₂)₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂—、CF₃CH₂CH₂—、CF₃CF(CF₃)CH₂CH₂—、C₃F₇OCF(CF₃)CH₂—、CF₃OCF(CF₃)CH₂—、CF₃OCF₂—などの含フッ素基を組み合わせた鎖状カーボネートであることが好ましい。

【0 1 3 0】

また、式：

【0 1 3 1】

【化 5 1】



30

(式中、R f¹は含フッ素エーテル基、含フッ素アルコキシ基または炭素数2以上の含フッ素アルキル基；X¹およびX²は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、CF₃またはCH₃；X³はH、F、Clまたは水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基)で示される含フッ素環状カーボネートも併用可能である。

40

【0 1 3 2】

ところで含フッ素エーテルは、不燃性を高める効果に優れており有用であるが、非フッ素系電解質塩溶解用溶媒、特にエチレンカーボネートやジエチレンカーボネートなどの炭化水素系カーボネートと相溶性が低く、非フッ素系電解質塩溶解用溶媒に一定量以上混合すると2層に分離することがあった。しかし、含フッ素ラクトン(I)が共存しているとこれら3成分の均一溶液が容易に形成できる。これは含フッ素ラクトン(I)が含フッ素エーテルと非フッ素系電解質塩溶解用溶媒とを相溶させる相溶化剤として作用しているものと推定され、したがって、含フッ素ラクトン(I)と電解質塩(II)と非フッ素系電解質塩溶解用溶媒と含フッ素エーテルとを含む均一な電解液では、さらなる不燃性の向上が

50

期待できる。

【0133】

他の電解質塩溶解用溶媒（III）の混合量は、全電解質塩溶解用溶媒中の1質量%以上、好ましくは10質量%以上、特に20質量%以上とすることが電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく、上限は、難燃性や低温特性、耐電圧の点から98質量%、好ましくは90質量%、特に80質量%である。

【0134】

特にキャパシタでは、大きな電流密度に対応し得るため、電解液の電解質塩濃度は高いほど望ましい。この観点から、電解質塩の溶解性に優れた炭化水素系溶媒、特に前記の含フッ素カーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、1,3-ジオキソランなどを併用することが好ましい。

10

【0135】

さらにキャパシタ用で特に使用電圧を高くする場合、本発明の含フッ素ラクトン自体は耐酸化電圧が高いので、組み合わせる他の溶媒および電解質塩も耐酸化電圧の高いものが好ましい。この観点から、他の溶媒としては特に前記の含フッ素カーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンが好ましく、電解質塩としては後述するもののうち、アニオンが BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- である塩が好ましい。

【0136】

つぎに本発明の電解液の他方の成分である電解質塩（II）について説明する。

【0137】

本発明で使用可能な電解質塩（II）は従来公知の金属塩、液体状の塩（イオン性液体）、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩などがあげられる。

20

【0138】

これらの電解質塩は電解液の使用目的によって特に好適な化合物がある。つぎに用途別に好適な電解質塩を例示するが、例示した具体例に限定されるものではなく、また、他の用途においては、以下の例示の電解質塩を適宜使用することができる。

【0139】

まず、リチウム二次電池の金属塩としては、ホウ素アニオン型、酸素アニオン型、窒素アニオン型、炭素アニオン型、リンアニオン型などの各種有機金属塩を用いることができ、酸素アニオン型、窒素アニオン型を用いることが好ましい。

30

【0140】

酸素アニオン型としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ などを用いればよく、特に、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ を用いることが好ましい。

【0141】

窒素アニオン型としては、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ （TFSL）、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ （BETL）、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$ などを用いればよく、特に、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ （TFSL）、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ （BETL）を用いることが好ましい。

40

【0142】

無機金属塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 などを用いることができ、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 を用いることが好ましい。

【0143】

キャパシタ用としては、有機金属塩としては、 $(\text{Me})_x(\text{Et})_y\text{N}$ （Meはメチレン、Etはエチレン、xおよびyは同じかまたは異なり0～4の整数で、かつ $x+y=4$ ）で示される4級アンモニウム塩、具体的には Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbF_6 、 $\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$

50

、 $\text{Et}_4\text{NC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 Et_3MeBF_4 、 $\text{Et}_3\text{MeClO}_4$ 、 Et_3MePF_6 、 $\text{Et}_3\text{MeAsF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeSbF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{Me}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_3\text{MeC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を用いればよく、特に、 Et_4NBF_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NSbF_6 、 Et_4NAsF_6 を用いることが好ましい。

また、テトラアルキル4級アンモニウム塩のうち、アルキル基の1個か2個がエーテルである4級アンモニウム塩を用いることが粘性低下の点で望ましい。たとえば、N，N－ジエチル－N－メチル－N－(2－メトキシエチル)アンモニウム塩などは粘性が低いいため好ましい。また、スピロビピロリジニウム塩、またはスピロビピリジニウムの水素原子を一部フッ素原子で置換した塩も粘性が低く、特に低温特性が優れているため好ましい。また、テトラアルキル4級アンモニウム塩のうち、アルキル基が1つ以上の含フッ素アルキル基、または含フッ素エーテル基であるものが、耐酸化性向上、粘性低下の点から好ましい。さらには、フッ素原子または含フッ素アルキル基、含フッ素エーテル基を含有するイミダゾリウム塩も耐酸化性向上、粘性低下の点から好ましい。塩のアニオン種としては、耐酸化性の優れた BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましい。

【0144】

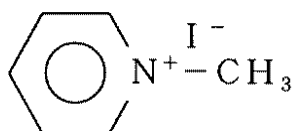
無機金属塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 KPF_6 、 KBF_4 、 KAsF_6 、 KClO_4 などを用いることができ、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 NaPF_6 、 NaBF_4 を用いることが好ましい。

【0145】

色素増感太陽電池用としては、 $\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{NI}$ ($\text{R}^6\sim\text{R}^9$ は同じかまたは異なり、炭素数1～3のアルキル基)、 LiI 、 NaI 、 KI 、

【0146】

【化52】



などが例示できる。

【0147】

電解質塩(II)として液体状の塩を使用するときは、リチウム二次電池やキャパシタ、色素増感太陽電池用として、有機および無機のアニオンとポリアルキルイミダゾリウムカチオン、N－アルキルピリジニウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、エーテル鎖を含むテトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルフォスフォニウムカチオン、スピロビピロリジニウムカチオンとの塩があげられ、特に1，3－ジアルキルイミダゾリウム塩、スピロビピロリジニウム塩、エーテル鎖を含むアルキルアンモニウム塩が好ましい。また、上記塩のカチオンの一部がフッ素に置換されたものが粘性低下、耐酸化性向上の点から望ましい。

【0148】

ポリアルキルイミダゾリウムカチオンとしては、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン(EMI^+)、1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン(BMI^+)などの1，3－ジアルキルイミダゾリウムカチオン；1，2－ジメチル－3－プロピルイミダゾリウムカチオン(DMP^+)などのトリアルキルイミダゾリウムカチオンなどが好ましい。また、これらの水素原子の一部がフッ素に置換されたものが望ましい。

【0149】

好ましい無機アニオンとしては、たとえば AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 I^- などが、有機アニオンとしてはたとえば CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などがあげられる。

【0150】

具体例としては、EMIALCl₄、EMIBF₄、EMIPF₆、EMIASF₆、EMII、EMICH₃COO、EMICF₃COO、EMIC₃F₇COO、EMICF₃SO₃、EMIC₄F₉SO₃、EMI(CF₃SO₂)₂N、EMI(C₂F₅SO₂)₂N、BMIALCl₄、BMIBF₄、BMIPF₆、BMIASF₆、BMII、BMICH₃COO、BMICF₃COO、BMIC₃F₇COO、BMICF₃SO₃、BMIC₄F₉SO₃、BMI(CF₃SO₂)₂N、BMI(C₂F₅SO₂)₂N、DMPIALCl₄、DMPIBF₄、DMPIPF₆、DMPIASF₆、DMPII、DMPICH₃COO、DMPICF₃COO、DMPIC₃F₇COO、DMPICF₃SO₃、DMPIC₄F₉SO₃、DMPI(CF₃SO₂)₂N、DMPI(C₂F₅SO₂)₂Nなどが例示できる。

【0151】

特に色素増感太陽電池用としては、EMII、BMII、DMPIIなどのヨウ化物が好適である。

【0152】

電解質塩(II)の配合量は要求される電流密度、用途、電解質塩の種類などによって異なるが、含フッ素ラクトン(I)100質量部に対し0.1質量部以上、さらには1質量部以上、特に5質量部以上で、200質量部以下、さらには100質量部以下、特に50質量部以下とすることが好ましい。

【0153】

本発明の電解液は、電解質塩(II)を含フッ素ラクトン(I)、または含フッ素ラクトン(I)と電解質塩溶解用溶媒(III)からなる溶媒に溶解させることで調製される。

【0154】

また、本発明の電解液は、本発明の電解液に使用する溶媒に溶解または膨潤する高分子材料と組み合わせてゲル状(可塑化された)のゲル電解液としてもよい。

【0155】

かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体(特開平8-222270号公報、特開2002-100405号公報)；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂(特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報)；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体(特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報)などがあげられる。特に、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解質用高分子材料として用いることが望ましい。

【0156】

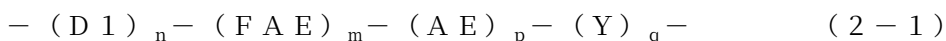
そのほか、特願2004-301934号明細書に記載されているイオン伝導性化合物も使用できる。

【0157】

このイオン伝導性化合物は、式(1-1)：



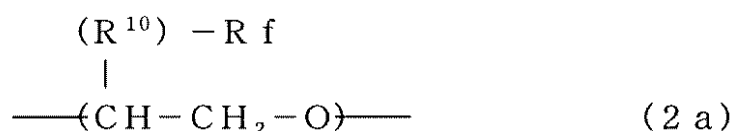
[式中、Dは式(2-1)：



(式中、D1は、式(2a)：

【0158】

【化53】



(式中、Rfは架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基；R¹⁰はRfと主鎖を結合する基または結合手)で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位

10

20

30

40

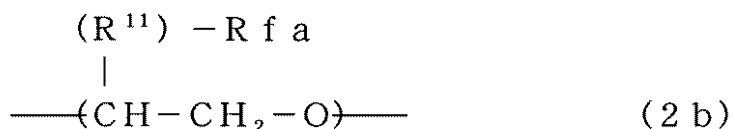
50

;

F A Eは、式 (2 b) :

【0159】

【化54】



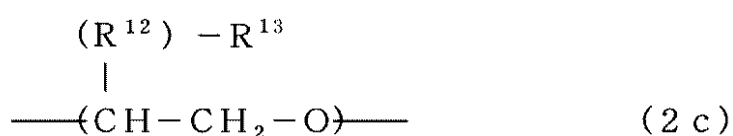
(式中、R f aは水素原子、架橋性官能基を有していてもよい含フッ素アルキル基；R¹¹はR f aと主鎖を結合する基または結合手)で示される側鎖に含フッ素アルキル基を有するエーテル単位；

10

A Eは、式 (2 c) :

【0160】

【化55】



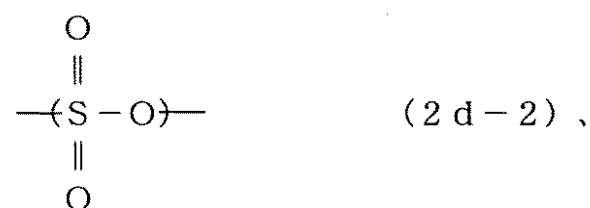
(式中、R¹³は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基または架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基；R¹²はR¹³と主鎖を結合する基または結合手)で示されるエーテル単位；

20

Yは、式 (2 d-1) ~ (2 d-3) :

【0161】

【化56】



30



40

【0162】

の少なくとも1種を含む単位；

nは0~200の整数；mは0~200の整数；pは0~10000の整数；qは1~100の整数；ただしn+mは0ではなく、D1、F A E、A EおよびYの結合順序は特定されない)；

PおよびQは同じかまたは異なり、水素原子、フッ素原子および／または架橋性官能基を含んでいてもよいアルキル基、フッ素原子および／または架橋性官能基を含んでいてもよいフェニル基、-COOH基、-OR¹⁴ (R¹⁴は水素原子またはフッ素原子および／または架橋性官能基を含んでいてもよいアルキル基)、エステル基またはカーボネート基 (た

50

だし、Dの末端が酸素原子の場合は —COOH 基、 —OR^{14} 、エステル基およびカーボネート基ではない)] で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。

【0163】

本発明の電解液には必要に応じて、他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、たとえば金属酸化物、ガラスなどがあげられる。

【0164】

なお、本発明の電解液は低温（例えば 0°C や -20°C ）で凍ったり、電解質塩が析出しないことが好ましい。具体的には、 0°C での粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。さらにまた、具体的には、 -20°C での粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。

10

【0165】

本発明の電解液は、難燃性、低温特性、耐電圧、電解質塩の溶解性および炭化水素系溶媒との相溶性を同時に向上させることができるので、電気化学デバイスの電解液として好適である。

【0166】

すなわち本発明は、上記の電解液を備えた電気化学デバイスにも関する。電気化学デバイスとしては、リチウム二次電池、キャパシタ（電解二重層キャパシタ）、ラジカル電池、太陽電池（特に色素増感型太陽電池）、燃料電池、各種電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ、などがあげられ、特にリチウム二次電池、電解二重層キャパシタ、特に耐電圧が 3.5 V 以上である電気二重層キャパシタが好適である。耐電圧が 3.0 V 以上で安定なことが高容量の電気二重層キャパシタには求められるが、本発明の電気二重層キャパシタは充分にその要求を満たすものである。

20

【0167】

そのほか、本発明の電解液は、帯電防止用コーティング材のイオン伝導体などとしても使用できる。

【実施例】

30

【0168】

つぎに本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明はかかる例のみに限定されるものではない。

【0169】

なお、本発明で採用した測定法は以下のとおりである。

【0170】

(1) NMR：BRUKER社製のAC-300を使用。

^{19}F -NMR：

測定条件： 282 MHz （トリクロロフルオロメタン＝ 0 ppm ）

^1H -NMR：

測定条件： 300 MHz （テトラメチルシラン＝ 0 ppm ）

40

【0171】

(2) IR：

Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計1760Xで室温にて測定する。

【0172】

(3) ガスクロマトグラフィ

装置：GC17A GAS CHROMATOGRAPH（（株）島津製作所製）

測定条件： 100°C で5分間保持した後 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 230°C まで昇温し、 230°C で10分間保持する。

50

使用カラム：D B 6 2 4

【0173】

(4) フッ素含有率

酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法（フッ素イオンメーター、オリオン社製 901型）で測定することにより求める（質量％）。

【0174】

合成例1

ステンレススチール製の500mlオートクレーブを用いて反応を行った。オートクレーブ内にアゾイソブチロニトリル（AIBN）（840mg：5mmol）、4-ペンテン酸（25g：250mmol）を加え、ドライアイス-アセトン溶液を用いてオートクレーブを冷却し、系内を真空下にした。

10

【0175】

その後、 C_2F_5I （67g：275mmol）を液化して加えた。攪拌しながら、オートクレーブを室温に戻し、その後70℃まで熱を加えた。その時の内圧は0.8MPaであった。1時間攪拌を行った後反応を止めた。ガスクロマトグラフィ法により4-ペンテン酸の消失を確認した。

【0176】

つぎにその反応溶液を500mlの還流管を付けた三口フラスコに移した。反応溶液を60℃まで熱を加え滴下ロートを用いて K_2CO_3 水溶液（34.6g、水100ml）を滴下した。滴下と同時に二酸化炭素の発生が確認できた。

20

【0177】

二酸化炭素の発生が終了した時点で滴下を終了した。滴下後反応溶液は2相に分離していた。下層の溶液を抜き出し蒸留を行った。目的生成物を収率60%（32.9g：151mmol）で得た。

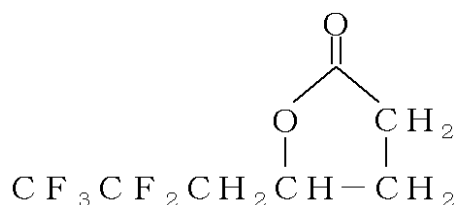
【0178】

この生成物を ^{19}F -NMR、 1H -NMR分析により分析したところ、側鎖に含フッ素アルキル基を有する5員環の含フッ素ラクトン：

【0179】

【化57】

30



であることが確認された。

【0180】

^{19}F -NMR：（neat）：-85.69ppm（3F）、-117.69~-114.98ppm（2F）

40

1H -NMR：（neat）：2.33~2.51ppm（1H）、2.76~3.08ppm（5H）、5.18~5.28ppm（1H）

【0181】

またIR測定によりカルボニル基の伸縮振動を1789.8 cm^{-1} に確認した。

【0182】

この含フッ素ラクトンのフッ素含有率は43.6質量%であった。

【0183】

合成例2

SUS製の500mlオートクレーブを用いて反応を行った。オートクレーブ内にAIBN（771mg：4.70mmol）、4-ペンテン酸（23.62g：236mmol）、

50

(CF_3)₂CFI (67 g: 275 mmol)を加えた。攪拌しながら、その後70℃まで熱を加えた。その時の内圧は0 MPaであった。1時間攪拌を行った後反応を止めた。ガスクロマトグラフィ法により4-ペンテン酸の消失を確認した。つぎにその反応溶液を500 mlの還流管を付けた三口フラスコに移した。反応溶液を60℃まで熱を加え滴下ロートを用いて K_2CO_3 水溶液(32.0 g、水80 ml)を滴下した。滴下と同時に二酸化炭素の発生が確認できた。二酸化炭素の発生が終了した時点で滴下を終了した。滴下後反応溶液は2相に分離していた。下層の溶液を抜き出し蒸留を行った。目的生成物を収率70%(45.6 g: 170 mmol)で得た。

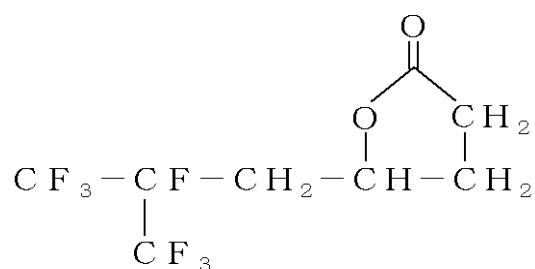
【0184】

この生成物を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析したところ、側鎖に含フッ素アルキル基を有する5員環の含フッ素ラクトン：

10

【0185】

【化58】



20

であることが確認された。

【0186】

^{19}F -NMR: (neat): -183.7 ~ -183.5 ppm (1F)、-76.6 ~ -76.5 ppm (2F)

^1H -NMR: (neat): 1.51 ~ 2.78 ppm (6H)、4.83 ~ 4.93 ppm (1H)

【0187】

またIR測定によりカルボニル基の伸縮振動を1783.8 cm^{-1} に確認した。

【0188】

この含フッ素ラクトンのフッ素含有率は49.60質量%であった。

30

【0189】

比較合成例1

窒素雰囲気下、還流管、滴下ロート、温度計を付けた500 mlの四口フラスコに、ナトリウムエトキシド(86 ml: 245 mmol)、エタノール100 mlを入れ攪拌した。続いて、マロン酸ジエチル(37.5 g: 234 mmol)を30℃に保ちながら滴下し反応させた。滴下後、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-エポキシプロパン(25 g: 223 mmol)を滴下した。発熱がおさまったところで、反応器の温度を80℃にし30分攪拌した。つぎに、KOH溶液(16 g: 285 mmol)を滴下した。この時、気体の発生を確認した。気体の発生が見られなくなった時点で、温度を下げ、反応液をHCl溶液に注いだ。このとき、酸性であることを確認した。酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去後、蒸留精製を行なった。目的生成物を収率40%(12 g: 78 mmol; 沸点 = 64℃/3 mmHg)で得た。

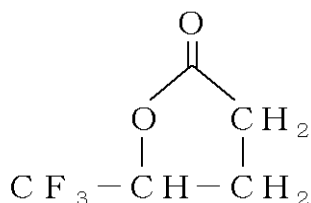
40

【0190】

この生成物を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析したところ、 CF_3 が含フッ素ラクトンに直接結合した炭素数1の含フッ素アルキル基含有含フッ素ラクトン：

【0191】

【化 5 9】



であることが確認された。

【0192】

10

^{19}F -NMR : (neat) : $-79.29 \sim -79.26$ ppm (3 F)

^1H -NMR : (neat) : $2.28 \sim 2.43$ ppm (1 H) $2.55 \sim 2.70$ ppm (3 H)、 $5.01 \sim 5.14$ ppm (1 H)

【0193】

また IR 測定によりカルボニル基の伸縮振動を 1801 cm^{-1} に確認した。

【0194】

この含フッ素ラク톤のフッ素含有率は 37.0 質量%であった。

【0195】

比較合成例 2

500 ml オートクレーブに無水コハク酸 (20 g : 0.20 mol)、亜鉛 (26.7 g : 0.41 mmol)、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (1 滴)、 I_2 (0.25 g : 0.98 mmol)、 CH_3CN (152 g)、ピリジン (64 g : 0.80 mmol) を加え、反応容器内を真空下にしその状態で 5 分攪拌を行った。続いて、 CF_3I (90 g : 563 mmol) を導入した。このとき反応温度が 50°C まで発熱した。その後 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ に保ったまま 1.5 時間程度攪拌後、内容物を取り出した。取り出した反応溶液に、酢酸エチル (300 ml) を加え攪拌、ろ過を行い亜鉛を除去した。続いて 1 N-HCl 溶液で 3 回クエンチし、分液により上層を採取した。採取した上層はエバポレーターにより濃縮し、ガスクロマトグラフィ法による分析を行った。続いて、濃縮した溶液の蒸留を行った。蒸留により収率 20% で目的生成物を得た (8.8 g)。

20

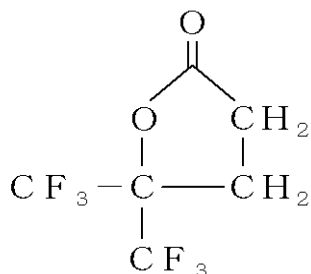
【0196】

30

この生成物を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析により分析したところ、 CF_3 が含フッ素ラク톤に直接結合した炭素数 1 の含フッ素アルキル基含有含フッ素ラクトン：

【0197】

【化 6 0】



40

であることが確認された。

【0198】

^{19}F -NMR : (neat) : $-77.93 \sim -77.90$ ppm (6 F)

^1H -NMR : (neat) : $3.62 \sim 3.81$ ppm (4 H)

【0199】

また IR 測定によりカルボニル基の伸縮振動を 1825 cm^{-1} に確認した。

【0200】

この含フッ素ラク톤のフッ素含有率は 51.33 質量%であった。

50

【0201】

実施例1～2および比較例1～2

合成例1～2でそれぞれ得た含フッ素アルキル基を有する含フッ素ラクトンと、比較合成例1～2で得た含フッ素アルキル基含有含フッ素ラクトンについて粘度、耐塩基性試験を調べた。さらに、上記溶液に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を1モル／リットルの濃度になるように配合し、電解液を調製した。この電解液について、耐電圧、電解質塩の溶解性を調べた。結果を表1に示す。

【0202】

耐電圧：

3電極式電圧測定セル（作用極、対極：白金（なお、対極と作用極の面積比を5：1とする）、参照極：Ag。宝泉（株）製のHSセル）に電解液を入れ、ポテンシオスタットで $3\text{mV}/\text{s}$ で電位走引し、分解電流が 0.1mA 以上流れなかった範囲を耐電圧（V）とする。

10

【0203】

粘度：

B型回転粘度計（東海八神（株）製のVISCONE CVシリーズ）により、測定粘度範囲 $1\sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ のコーンを用い、回転数 60rpm 、温度 $25、0、-20^\circ\text{C}$ で溶液の粘度を測定する。

【0204】

電解質塩の溶解性：

20

溶液に $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ および4フッ化ホウ酸4エチルアンモニウム $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4]$ をそれぞれ室温で1モル／リットルになるように加え、十分に攪拌し、目視で溶解性を観察する。

○：均一に溶解した。

△：若干懸濁している状態となった。

×：不溶分が沈殿した。

【0205】

耐塩基性試験：

10重量% K_2CO_3 水溶液と含フッ素ラクトンをサンプル瓶に1：1の体積比で混合し攪拌を行う。1時間攪拌後の溶液の状態を目視によって検討する。

30

○：分解せず、2層分離のまま。

×：分解し、均一層になる。

【0206】

【表 1】

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ラクトン化合物	合成例1	合成例2	比較合成例1	比較合成例2
耐電圧(V)	8.4	8.8	—	—
粘度(25℃:mPa・秒)	16.7	11.8	—	—
電解質塩の溶解性				
LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	○	○	△	△
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	○	○	△	△
耐塩基性効果	○	○	×	○

10

【0207】

耐塩基性試験に関して合成例1、2、比較合成例2に関して変化は確認されなかったが、比較合成例1に関しては紫色に呈色しており溶液も均一になっていた。分析したところ分解が確認できた。

20

【0208】

実施例3

つぎの方法でコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0209】

(正極の作製)

正極活物質としてLiCoO₂(85質量%)にカーボンブラック(6質量%)およびポリフッ化ビニリデン(呉羽化学(株)製の商品名KF-1000)(9質量%)を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散しスラリー状としたものを用い、これを正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

30

【0210】

(負極の作製)

人造黒鉛粉末(テイクカル社製の商品名KS-44)94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を固形分で6重量%となるように加えてディスパーザーで混合し、スラリー状にしたものを負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0211】

(コイン型リチウム二次電池の作製)

正極集電体をかねるステンレス製の缶体に上記正極を収容し、その上に下記に示す各種の電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して上記負極を載置し、この缶体と、負極集電体をかねる封口板とを絶縁用ガスケットを介してかしめて密封し、コイン型リチウム二次電池を作製した。

40

【0212】

実施例4

水蒸気賦活された比表面積2000m²/gのフェノール樹脂系活性炭とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とカーボンブラックとの質量比で8:1:1の混合物にエタノールを加えて混練した。これをシート状に成形後、厚さ0.6mmにロール圧延し、得られたシートを直径12mmの円盤に打ち抜き、電極を作製した。

50

【0213】

この円盤状の電極を、コイン型セルの集電体兼ハウジング部材とするステンレススチール製のケースの正極側および負極側の内側に、それぞれ黒鉛系接着剤を用いて接着した。次にこのステンレス製ケースごと減圧下、200℃で加熱処理して水分を除き、合成例2で合成した化合物に、電解質塩としてテトラメチルアンモニウム・BF₄を1M濃度となるように溶解して電解液を調製し、この電解液を円盤状の電極中に含浸させた。ついで、両電極の間にポリプロピレン繊維不織布製のセパレータ（厚さ160μm、空隙率70%）をはさみ、ステンレスケースを絶縁体であるガスケットを介してかしめ封印し、直径18.4mm、厚さ2.0mmのコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

フロントページの続き

(72)発明者 宮脇 瞳

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 竹口 泰裕

(56)参考文献 特開2003-045483 (JP, A)

特開平11-340101 (JP, A)

特開2001-256983 (JP, A)

特開昭62-290073 (JP, A)

特開昭63-032871 (JP, A)

特開2003-163031 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/00、 9/016- 9/02、 9/025、
9/038、 9/058、 9/07、 9/10、
9/155、 9/21、 9/26- 9/28、

H01M 10/36-10/40