

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 8 月 24 日 (24.08.2006)

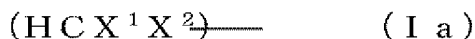
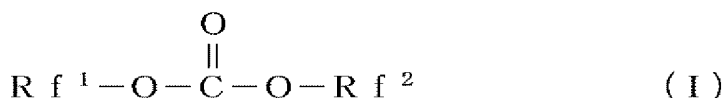
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/088009 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01G 9/035 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NS ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302507
- (22) 国際出願日: 2006 年 2 月 14 日 (14.02.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-039716 2005 年 2 月 16 日 (16.02.2005) JP
特願2005-099370 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005) JP
特願2005-198073 2005 年 7 月 6 日 (06.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高 明天 (KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 山内 昭佳 (YAMAUCHI, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION

(54) 発明の名称: 電解液



fluoroalkyl group having a unit represented by the above formula (Ia) at one end and containing 10-76% by mass of fluorine.) The electrolyte solution is excellent in flame retardance, low temperature characteristics and withstand voltage, while having high solubility of electrolyte salts and excellent compatibility with hydrocarbon solvents.

(57) 要約: 式 (I): (式中、Rf¹は、式 (Ia): (式中、X¹およびX²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; Rf²は-CF₃または前記式 (Ia) 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) で示される鎖状カーボネート (I) と電解質塩 (II) とを含む電解液であって、難燃性、低温特性、耐電圧に優れ、また、電解質塩の溶解性が高く、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。

WO 2006/088009 A1

明 細 書

電解液

技術分野

- [0001] 本発明は、水素原子を末端に有するフルオロアルキル基を少なくとも1個含有する鎖状カーボネートと電解質塩とを含む電解液に関する。

背景技術

- [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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどのカーボネート類が使用されている。しかし、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。
- [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、プロピレンカーボネートやジメチルカーボネートなどの従来から用いられている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。
- [0004] その解決のため、従来フルオロエーテル化合物を添加するという手法が提案されている(特開平6-176768号公報、特開平8-37024号公報、特開平11-307123号公報、特開2000-294281号公報など)。
- [0005] しかし、フルオロエーテル化合物は電解質塩であるリチウム塩の溶解性が低い、また、電解質塩溶解用溶媒として用いられる炭化水素系カーボネートとの相溶性が低く2相分離を起こすという欠点がある。
- [0006] 一方、鎖状カーボネートをフッ素化した含フッ素鎖状カーボネートを用いることも提案されている。たとえば、片方がフルオロアルキル基、他方が炭化水素系アルキル基からなるカーボネート(特開平6-219992号公報)、中心がエチレンで両末端に CF_3 (CF_2) (CH_2) - を有するジカーボネート(特開平10-149840号公報)、両方ともヘキサフルオロイソプロピル基からなるカーボネート(特開2001-256983号公報)と

いったフルオロアルキル基の末端がパーフルオロであるカーボネートのほか、片方がフルオロエーテル基、他方が炭化水素系アルキル基からなるカーボネート(特開2000-327634号公報)、が提案されている。

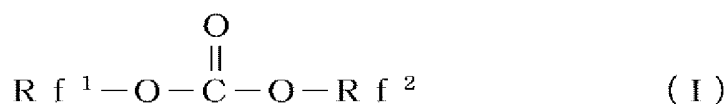
- [0007] しかし、フルオロアルキル基の末端がパーフルオロ基であるカーボネート(特開平10-149840号公報、特開2001-256983号公報)は電解質塩の溶解性が低い、また、炭化水素系溶媒との相溶性がわるいという欠点をもつ。片方が炭化水素系アルキル基からなるカーボネート(特開平6-219992号公報、特開2000-327634号公報)は、電解質塩の溶解性、炭化水素系溶媒との相溶性といった点は改善されるが、一方で、フッ素含有量の低下による難燃性の低下、耐電圧の低下がみられる。
- [0008] また、リチウム二次電池と同様に充放電を繰り返すキャパシタやラジカル電池の電解液においては、難燃性や耐電圧の向上のほか、低温でも粘性が高くなら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。

発明の開示

- [0009] 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、難燃性、低温特性、耐電圧に優れ、また、電解質塩の溶解性が高く、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。
- [0010] 本発明者らは、フルオロアルキル基含有鎖状カーボネートが有する優れた難燃性、低温特性、耐電圧というフルオロアルキル基に基づく効果を維持したまま、その欠点である電解質塩の溶解性の低下、炭化水素系溶媒との相溶性の低下という欠点が、少なくとも一方のフルオロアルキル基の末端に水素原子を含有させることにより解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0011] すなわち本発明は、式(I)：

- [0012] [化1]



- [0013] (式中、Rf¹は、式(Ia)：

- [0014] [化2]



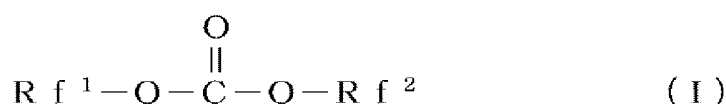
[0015] (式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基; Rf^2 は前記式(Ia)で示される部位または CF_3 —を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基)で示される鎖状カーボネート(I)と電解質塩(II)とを含む電解液に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明の電解液は、電解質塩溶解用溶媒である特定のフルオロアルキル基を含有する鎖状カーボネート(I)と電解質塩(II)とからなる。

[0017] 本発明で用いる鎖状カーボネート(I)は、式(I)：

[0018] [化3]



[0019] (式中、 Rf^1 は、式(Ia)：

[0020] [化4]

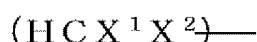


[0021] (式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基(以下、末端に水素原子を有することから「 ω Hフルオロアルキル基」ということもある)、好ましくは炭素数1～16の ω Hフルオロアルキル基; Rf^2 は $-CF_3$ または前記式(Ia)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1～16のフルオロアルキル基)で示される。

[0022] すなわち鎖状カーボネート(I)は、フルオロアルキル基を両方に有する鎖状カーボネートであって、少なくとも一方のフルオロアルキル基が ω Hフルオロアルキル基であるカーボネートであり、 Rf^1 と Rf^2 の相違は、 Rf^1 が末端に水素原子を有する ω Hフルオロアルキル基であるのに対し、 Rf^2 は末端が式(Ia)のほか $-CF_3$ であってもよい点にある。

[0023] 式(Ia)で示される部位

[0024] [化5]



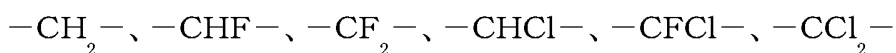
[0025] は、具体的には、 $\text{CH}_3\text{—}$ 、 $\text{HCF}_2\text{—}$ 、 $\text{H}_2\text{CF—}$ であり、本発明の鎖状カーボネートは当該部位を少なくとも一方の末端に有することから、電解質塩の溶解性の向上、炭化水素系溶媒との相溶性の向上が期待できる。

[0026] そして、 Rf^1 および Rf^2 の炭素数はいずれも1～16であることが好ましく、16を超えると、鎖状カーボネート(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 Rf^1 および Rf^2 の炭素数は1～10が好ましく、1～7がより好ましい。

[0027] また、 Rf^1 および Rf^2 のフッ素含有率(質量%)はいずれも10%～76%であり、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 Rf^1 および Rf^2 のフッ素含有率(質量%)は20%以上が好ましく、30%以上がより好ましい。

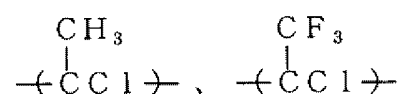
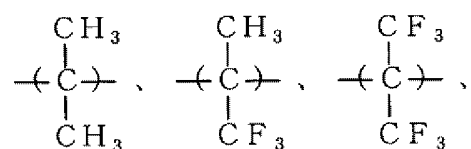
[0028] Rf^1 および Rf^2 は、以上のようなフッ素含有率であればよく、例えば直鎖型や分岐型のアルキレン基に式(Ia)または $-\text{CF}_3$ を結合させた基として、適宜構成すればよい。そうした直鎖型や分岐型のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。

(i) 直鎖型の最小構造単位:



(ii) 分岐型の最小構造単位:

[0029] [化6]

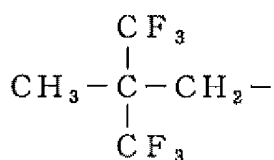
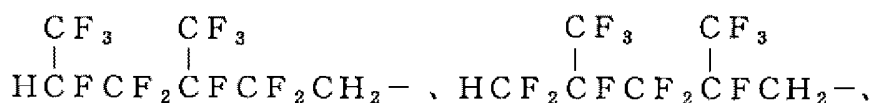
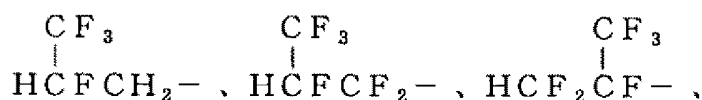
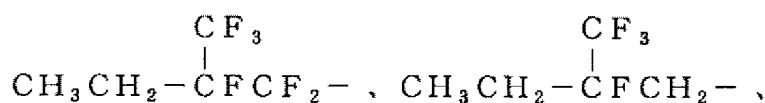
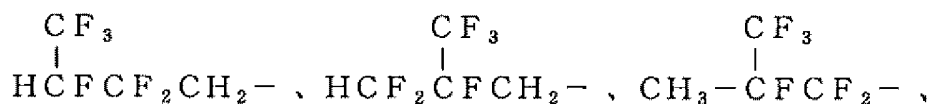
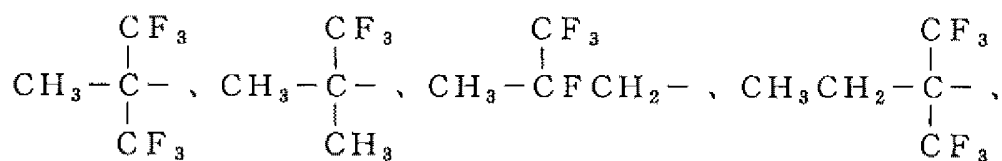


[0030] アルキレン基は、これらの最小構造単位を単独で、または直鎖型(i)同士、分岐鎖型(ii)同士またはこれらを適宜組み合わせで構成される。好ましい具体例は、後述する。

[0031] 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を含有しない最小構成単位から構成されることが好ましい。

[0032] $-\text{Rf}^1$ は、具体的には、 HCF_2- 、 $\text{H}_2\text{CF}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CHFCH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CHFCH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CFCH}_2\text{CFCH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CHFCH}_2\text{CHFCH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CHFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCH}_2\text{CHFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2-$ 、

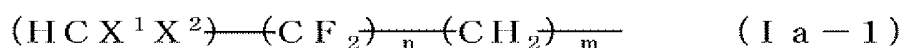
[0033] [化7]



[0034] など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。

[0035] さらに好ましい $-\text{Rf}^1$ としては、

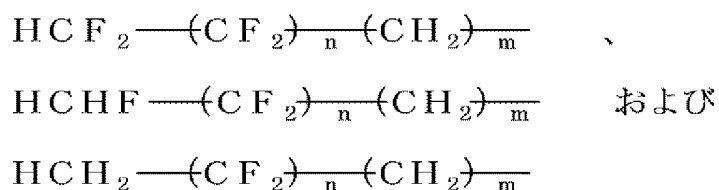
[0036] [化8]



[0037] (式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF; n は0~10の整数; m は0~5の整数; ただし、 $\text{X}^1=\text{X}^2=\text{H}$ のとき、 n は0ではない)で示される ω Hフルオロアルキル基である。

[0038] 式(Ia-1)で示される ω Hフルオロアルキル基としては、

[0039] [化9]

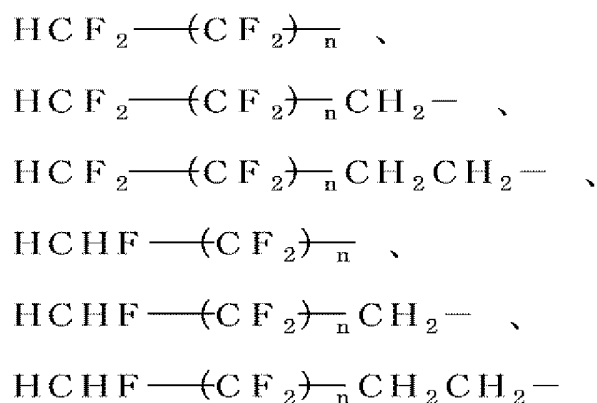


[0040] があげられ、特に、nが0～4の整数の場合、誘電率が高く電解質塩の溶解性が向上し、また他の溶剤との相溶性にも優れている。mについては0～2の整数であることが、難燃性および耐電圧の向上効果に優れており、また低粘性(低温特性)にも優れている。

[0041] nとmの合計は、0以上、15以下、好ましくは6以下である。15を超えると、電解質塩の溶解性の向上効果や他の溶剤との相溶性が低下してくる。

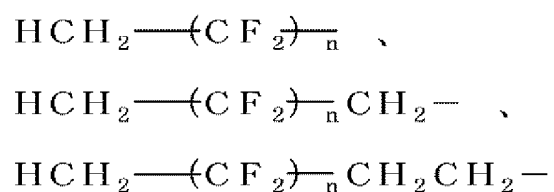
[0042] 具体的には、

[0043] [化10]



[0044] (式中、nは0～10の整数、好ましくは0～4の整数、特に好ましくは0～2の整数)、

[0045] [化11]



[0046] (式中、nは1～10の整数、好ましくは1～4の整数、特に好ましくは1または2)があげられる。

[0047] Rf^2 は、これらの Rf^1 の ω Hフルオロアルキル基に加えて、 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH(CF_3)-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、 $CF_3CH(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ などといった Rf^1 の上記例示において末端の CH_3- 、 HCF_2- 、 H_2CF- を CF_3- に変更したものなどが例示できる。

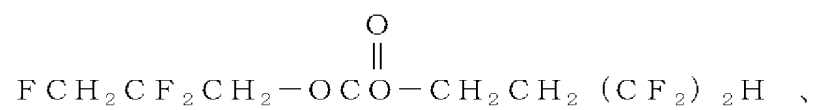
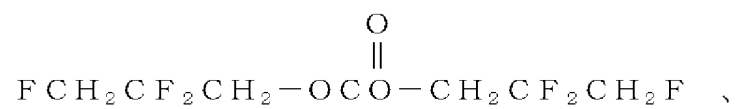
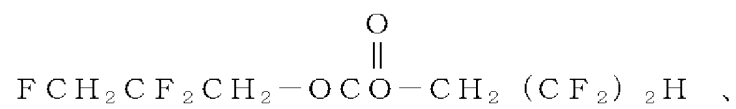
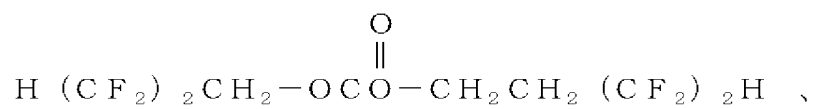
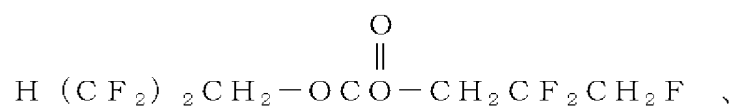
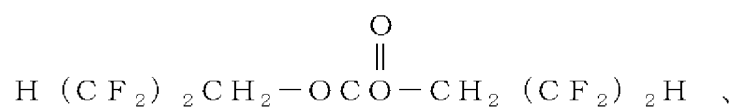
[0048] これらのフルオロアルキル基 Rf^1 と Rf^2 の組合せで少なくとも一方が ω Hフルオロアルキル基である鎖状カーボネート(I)が構成される。 Rf^1 と Rf^2 の組合せは、 Rf^2 の末端が CF_3- である場合と式(Ia)の ω Hの場合とがあり、いずれでもよいが、両方とも式(Ia)末端である ω Hフルオロアルキル基であることが好ましい。また、 Rf^1 と Rf^2 がいずれも ω Hフルオロアルキル基である場合、 ω Hフルオロアルキル基は同じであっても異なってもよい。

[0049] Rf^1 および Rf^2 が共に ω Hフルオロアルキル基である場合は、 ω H末端による誘電率向上効果により、電解質塩の溶解性や有機溶媒との相溶性が向上する反面、粘性が高くなる場合がある。一方、 Rf^2 が CF_3 末端である場合は、粘性が低下するという効果が奏される。

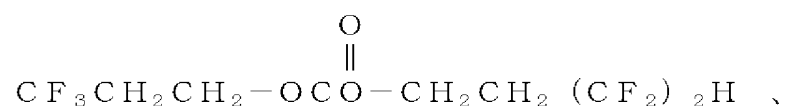
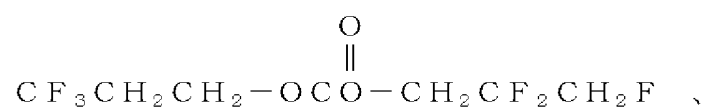
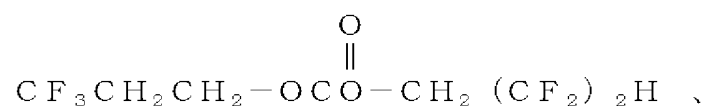
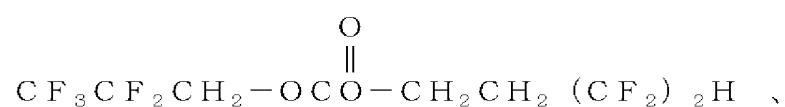
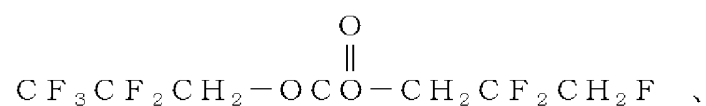
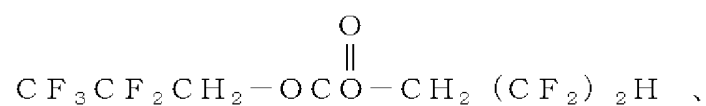
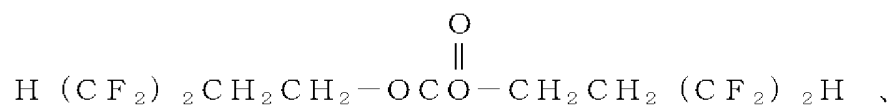
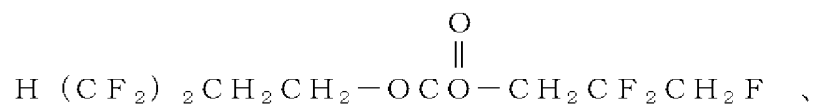
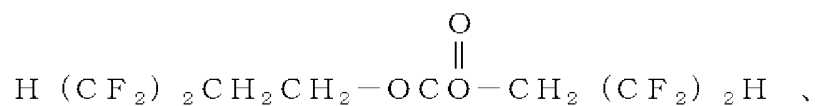
[0050] なお、式(I)で示される ω Hフルオロアルキル基を少なくとも一方に含有する鎖状カーボネート(I)は文献未記載の新規化合物である。

つぎに好ましい ω Hフルオロアルキル基含有含フッ素鎖状カーボネートの具体例を示すが、これらのみに限定されるものではない。

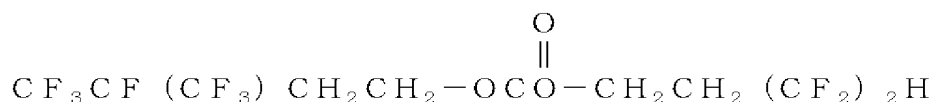
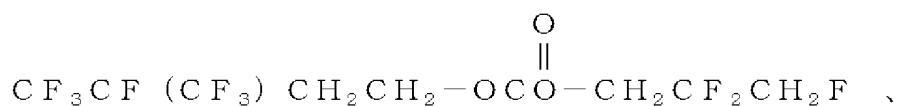
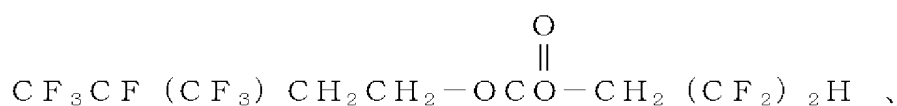
[0051] [化12]



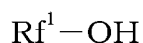
[0052] [化13]



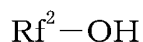
[0053] [化14]



[0054] 合成法としては、式(Ib)：



または

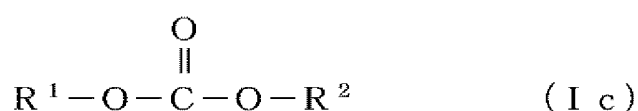


(式中、 Rf^1 および Rf^2 は前記と同じ)で示されるフルオロアルコールの1種または2種をつぎの反応に供する方法が例示できる。

(1) 塩基性条件下、 COCl_2 、 COF_2 、トリホスゲンなどのホスゲンと反応させる。

(2) 塩基触媒または酸触媒の存在下に式(Ic)：

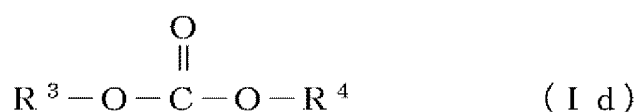
[0055] [化15]



[0056] (式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なりアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基)で示される化合物と反応させ、副生成するアルコール(メタノールやエタノール)を留去させながら反応を進める。

(3) 塩基触媒または酸触媒の存在下に式(Id)：

[0057] [化16]

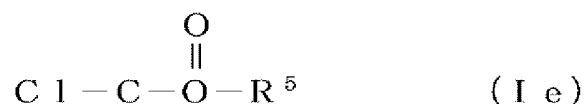


[0058] (式中、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なりアリール基、好ましくはフェニル基)で示さ

れる化合物と反応させる。

(4) 塩基性条件下に式 (Ie) :

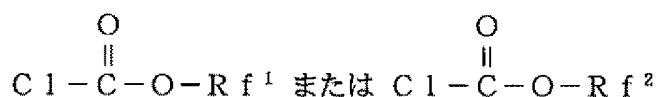
[0059] [化17]



[0060] (式中、 R^5 はアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基)で示される化合物と反応させ、副生成するアルコール(メタノールやエタノール)を留去させながら反応を進める。

(5) $\text{Rf}^1 - \text{OH}$ または $\text{Rf}^2 - \text{OH}$ を当量または過剰量のホスゲンやトリクロロホスゲンの存在下で反応させて

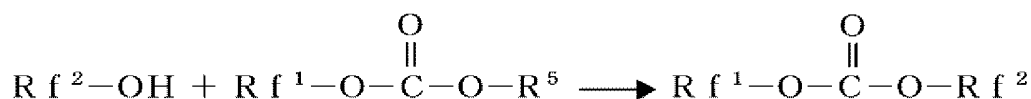
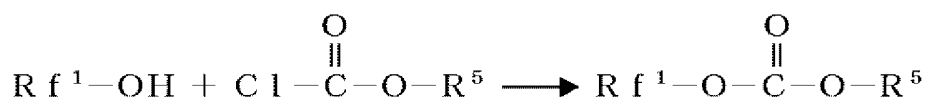
[0061] [化18]



[0062] を得た後、それぞれに別種の含フッ素アルコールを反応させるという2段階で合成する。

[0063] Rf^1 と Rf^2 を別種の ω Hフルオロアルキル基とする場合は、上記(3)、(4)の方法を用いて2段階で合成すればよい。

[0064] [化19]

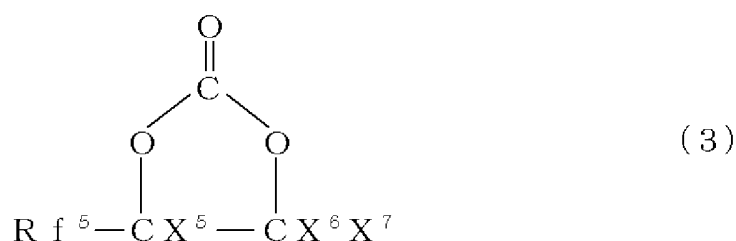


[0065] また、 Rf^1 と Rf^2 を別種の ω Hフルオロアルキル基とする場合は、(3)の手法を用いてもよい。

[0066] さらにまた、 Rf^2 が CF_3 -末端のフルオロアルキル基である鎖状カーボネートは、上記と同様の反応で合成できるが、特に(3)、(4)または(5)の方法で合成することが望ましい。

- [0067] 本発明において、電解質塩溶解用溶媒として、 ω Hフルオロアルキル基を含有する鎖状カーボネート(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。
- [0068] 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、ラクトン系溶媒、エステル系溶媒などの非フッ素系溶媒、さらには含フッ素鎖状カーボネート(I)以外の含フッ素系溶媒であってもよい。
- [0069] 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-ジオキソラン、4-メチル-1,3-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、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、アセトニトリルが好ましい。
- [0070] また含フッ素鎖状カーボネート(I)以外の含フッ素系溶媒としては、たとえば特開平6-219992号公報～特開2000-327634号公報に記載されている含フッ素系カーボネート、特に特開平6-219992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や特開平6-176768号公報～特開2000-294281号公報に記載されている含フッ素エーテルが好ましい。
- [0071] また、特に高耐電圧が必要なキャパシタ用途では、他の電解質塩溶解用溶媒(III)として含フッ素環状カーボネートを用いることが望ましい。さらには、式(3)：

[0072] [化20]



[0073] (式中、 Rf^5 はフッ素含有率が10～76質量%である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^5 および X^6 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^7 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)で示される環状カーボネートが好ましい。

[0074] 併用可能な特に好ましい環状カーボネートの具体例としては、たとえば式(3)において、 $X^5=X^6=X^7=H$ でかつ Rf^5 が、 CF_3- 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3CH(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2OCH_2-$ 、 $H(CF_3)CH_2OCH_2-$ 、 CF_3OCH_2- 、 $CF_3CF_2CH_2OCH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CH_2OCH_2-$ である含フッ素環状カーボネートなどがあげられる。

[0075] 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、含フッ素鎖状カーボネート(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。これは含フッ素鎖状カーボネート(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、含フッ素鎖状カーボネート(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電解液では、さらなる不燃性の向上が期待できる。

[0076] 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。

[0077] 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、特に前記の本発明の含フッ素鎖状カーボネート以外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。

[0078] さらにキャパシタ用で特に使用電圧を高くする場合、本発明の含フッ素鎖状カーボ

ネート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本発明の含フッ素鎖状カーボネート以外の含フッ素カーボネート、特に含フッ素環状カーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、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。

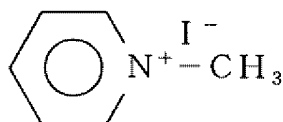
- [0079] つぎに本発明の電解液の他方の成分である電解質塩(II)について説明する。
- [0080] 本発明で使用可能な電解質塩(II)は従来公知の金属塩、液体状の塩(イオン性液体)、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩などがあげられる。
- [0081] これらの電解質塩は電解液の使用目的によって特に好適な化合物がある。つぎに用途別に好適な電解質塩を例示するが、例示した具体例に限定されるものではなく、また、他の用途においては、以下の例示の電解質塩を適宜使用することができる。
- [0082] まず、リチウム二次電池の金属塩としては、ホウ素アニオン型、酸素アニオン型、窒素アニオン型、炭素アニオン型、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。
- [0083] 酸素アニオン型としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Li}$ 、 LiC_2O_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。
- [0084] 窒素アニオン型としては、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{TFSI})\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}(\text{BETI})\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})\text{Li}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{Li}$ などを用いればよく、特に、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{TFSI})\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}(\text{BETI})\text{Li}$ を用いることが好ましい。
- [0085] 無機金属塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_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。
- [0086] 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 $x+y=4$)で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩、具体的には Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NPF_6 。

NAsF_4 、 Et NSbF_6 、 $\text{Et NCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et N}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Et NC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 Et MeBF_4 、 Et MeClO_4 、 Et MePF_6 、 Et MeAsF_6 、 Et MeSbF_6 、 $\text{Et MeCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et Me}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Et MeC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を用いればよく、特に、 Et NBF_4 、 Et NPF_6 、 Et NSbF_6 、 Et NAsF_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ために好ましい。また、スピロビピロリジニウム塩も粘性が低く、特に低温特性が優れているために好ましい。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。

[0087] 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。

[0088] 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 、

[0089] [化21]



[0090] などが例示できる。

[0091] 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。

[0092] 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

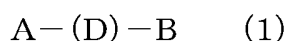
ージアルキルイミダゾリウムカチオン; 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン(DMPI⁺)などのトリアルキルイミダゾリウムカチオンなどが好ましい。

- [0093] 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。
- [0094] 具体例としては、EMIA AlCl_4 、EMIB F_4 、EMIP F_6 、EMIA Sf_6 、EMII、EMICH C_3OO 、EMIC F_3COO 、EMIC F_3COO 、EMIC F_3SO_3 、EMIC F_4SO_3 、EMI(CF_3SO_2) N 、EMI($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$) N 、BMIA AlCl_4 、BMIB F_4 、BMIP F_6 、BMIA Sf_6 、BMII、BMICH C_3OO 、BMIC F_3COO 、BMIC F_3COO 、BMIC F_3SO_3 、BMIC F_4SO_3 、BMI(CF_3SO_2) N 、BMI($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$) N 、DMPIA AlCl_4 、DMPIB F_4 、DMPIP F_6 、DMPIA Sf_6 、DMPII、DMPICH C_3OO 、DMPIC F_3COO 、DMPIC F_3COO 、DMPIC F_3SO_3 、DMPIC F_4SO_3 、DMPI(CF_3SO_2) N 、DMPI($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$) N などが例示できる。
- [0095] 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。
- [0096] 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、 ω H末端フルオロアルキル基含有鎖状カーボネート(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。
- [0097] 本発明の電解液は、電解質塩(II)を ω H末端フルオロアルキル基含有鎖状カーボネート(I)、またはカーボネート(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。
- [0098] 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。
- [0099] 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

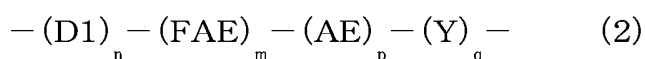
公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報);それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体(特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報)などがあげられる。特に、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いることが望ましい。

[0100] 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。

[0101] このイオン伝導性化合物は、式(1):

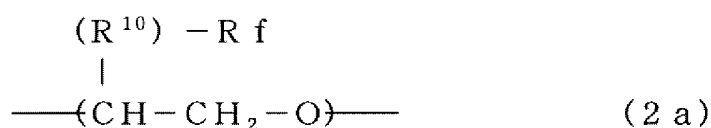


[式中、Dは式(2):



(式中、D1は、式(2a):

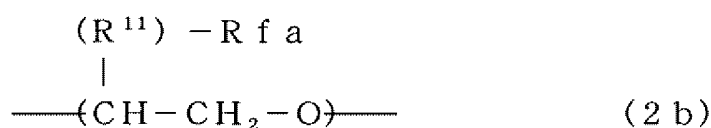
[0102] [化22]



[0103] (式中、Rfは架橋性官能基を有していてもよいフルオロエーテル基;R¹⁰はRfと主鎖を結合する基または結合手)で示される側鎖にフルオロエーテル基を有するエーテル単位;

FAEは、式(2b):

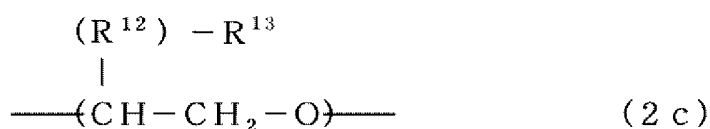
[0104] [化23]



[0105] (式中、Rfa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Rfa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;

AEは、式(2c):

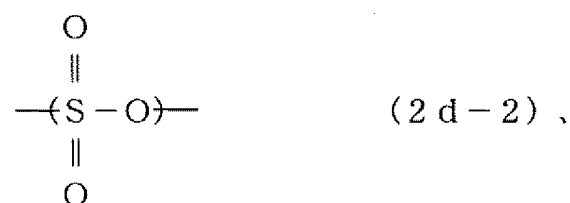
[0106] [化24]



[0107] (式中、 R^{13} 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; R^{12} は R^{13} 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;

Yは、式(2d-1)～(2d-3):

[0108] [化25]



[0109] 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、FAE、AEおよびYの結合順序は特定されない); AおよびB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もよいフェニル基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{14}$ (R^{14} 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もよいアルキル基)、エステル基またはカーボネート基(ただし、Dの末端が酸素原子の場合は $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{14}$ 、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。

- [0110] 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。
- [0111] なお、本発明の電解液は低温（例えば0℃や−20℃）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℃での粘度が100mPa・秒以下であることが好ましく、30mPa・秒以下であることがより好ましく、15mPa・秒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℃での粘度が100mPa・秒以下であることが好ましく、40mPa・秒以下であることがより好ましく、15mPa・秒以下であることが特に好ましい。
- [0112] 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。
- [0113] 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、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3.5V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3.0V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。
- [0114] 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

- [0115] 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。
- [0116] なお、本発明で採用した測定法は以下のとおりである。

NMR: BRUKER社製のAC-300を使用。

¹⁹F-NMR:

測定条件: 282MHz (トリクロロフルオロメタン=0ppm)

^1H -NMR:

測定条件: 300MHz (テトラメチルシラン=0ppm)

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。

フッ素含有率(質量%):

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。

[0117] 合成例1

攪拌装置を備えた200mlのガラス製3口フラスコの上部にドライアイス・アセトン還流管を取り付け、十分に窒素置換を行なったのち、つぎのフルオロアルコール: $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 60.25g (456mmol)と、ジフェニルカーボネート53.67g (251mmol)を入れた。

[0118] ついで K_2CO_3 9.52g (94mmol)を入れ、還流(130°C)下に3時間攪拌を行なった。反応溶液は不均一な白色から黄色へと変化した。得られた反応溶液を室温に戻し、1N-HCl水溶液によりクエンチを行ない、下層の目的物を採取し、さらに飽和 Na_2CO_3 で2回洗浄を行なった。ついで蒸留(0.3mmHg)し、70°Cの留分として両末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを得た(収率31%)。

[0119] この両末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析して、両末端がHのフルオロアルキルカーボネートであることを確認した。

[0120] ^{19}F -NMR: (neat): -126.0ppm (4F)、-139.4~-139.0ppm (4F)

^1H -NMR: (neat): 4.67~4.78ppm (4H)、5.84~6.25ppm (2H)

[0121] またIR測定によりカルボニル基の伸縮振動を1751.7 cm^{-1} および1805.1 cm^{-1} に確認した。

[0122] 合成例2 (ω Hフルオロアルキルカーボネートの合成)

攪拌装置を備えた500mlのガラス製3口フラスコの上部に還流管をつけ水洗トラップ、アルカリトラップに気体がフローできるようにし、またトラップを抜け出た気体はドラ

フト外に除去できる実験装置を組み反応を行なった。つぎにフルオロアルコール: $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 120.29g (518mmol)、トリエチルアミン 54g (517mmol)、THF 200ml を反応容器に加え氷浴撹拌を行なった。発熱に注意しながら N_2 をフローしながら COF_2 ガス 17~34g (当量以上) 加えた。導入開始時は白煙が生じたが、当量以上導入した時点で白煙を生じなくなった。30分撹拌後反応溶液を 1N HCl 水溶液で洗浄し下層の目的生成物を採取した。ついで蒸留 (0.3mmHg) し、120℃ の留分として両末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを得た (収率 93%)。

[0123] この両末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析により分析して、両末端が H のフルオロアルキルカーボネートであることを確認した。

[0124] ^{19}F -NMR: (neat): -122.33~-122.14ppm (4F)、-127.09~-127.03ppm (4F)、-131.80ppm (4F)、-139.59~-139.39ppm (4F)
 ^1H -NMR: (neat): 4.46~4.56ppm (4H)、5.62~6.05ppm (2H)

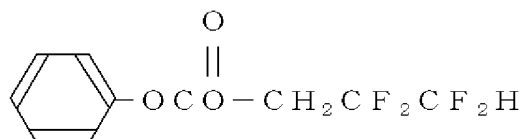
[0125] また IR 測定によりカルボニル基の伸縮振動を 1751.7cm^{-1} および 1805.1cm^{-1} に確認した。

[0126] 合成例 3 (片末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートの合成)

撹拌装置を備えた 200ml のガラス製 3 口フラスコの上部にドライアイス・アセトン還流管を取り付け、十分に窒素置換を行なったのち、つぎのフルオロアルコール: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 30.13g (228mmol) と、ジフェニルカーボネート 53.67g (251mmol) を入れた。

[0127] ついで K_2CO_3 9.52g (94mmol) を入れ、還流 (130℃) 下に 3 時間撹拌を行なった。反応溶液は不均一な白色から黄色へと変化した。得られた生成物は、次式:

[0128] [化 26]

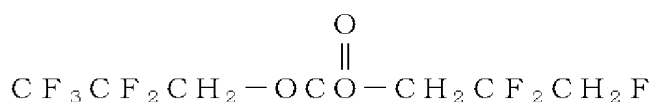


[0129] で示されるカーボネートであった。

[0130] 得られた反応溶液を室温に戻し、1N-HCl 水溶液によりクエンチを行ない、下層

の目的物を採取し、さらに飽和 Na_2CO_3 で2回洗浄を行なった。ついで蒸留(0.3mmHg)し、65°Cの留分として片末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを得た(収率60%)。

[0131] [化27]



[0132] この片末端 ω Hフルオロアルキルカーボネートを ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析して、両末端がHのフルオロアルキルカーボネートであることを確認した。

[0133] ^{19}F -NMR: (neat): -85.73ppm(3F)、-117.9~-114.8ppm(2F)、-125.4~-125.3ppm(2F)、-138.8~-138.6ppm(2F)

^1H -NMR: (neat): 5.35~5.45ppm(4H)、6.49~6.93ppm(H)

[0134] またIR測定によりカルボニル基の伸縮振動を 1778.32cm^{-1} に確認した。

[0135] 比較合成例1(Rf^1 が $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ で Rf^2 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ のカーボネートの合成)

攪拌装置を備えた500mlのガラス製3口フラスコの上部に還流管を取り付け、充分に窒素置換を行なったのち、フルオロアルコール: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 50.1g(378mmol)、トリエチルアミン46.4g(459mmol)、THF200mlを加え氷浴で攪拌した。その後滴下ロートを用いてクロロギ酸プロピル56.24g(459mmol)を滴下した。反応溶液は塩の生成とともに白濁し、7°Cの発熱が確認できた。滴下終了後3時間攪拌。攪拌後1N HClによりクエンチを行ない、下層の目的生成物を採取し純水で2回洗浄した。

[0136] MgSO_4 で乾燥後、蒸留(0.3mmHg)を行ない32°Cの留分として、比較用のカーボネートを得た(収率90%)。

[0137] このカーボネートを ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR分析により分析して、一方が ω Hフルオロアルキル基で他方が非フッ素系のアルキル基であるカーボネートであることを確認した。

[0138] ^{19}F -NMR: (neat): -126.9~-126.0ppm(2F)、-139.5~-139.2ppm(

2F)

^1H -NMR: (neat): 1.00~1.06ppm (3H)、1.71~1.84ppm (2H)、4.20~4.25ppm (2H)、4.59~4.69ppm (2H)、5.87~6.29ppm (H)

[0139] またIR測定によりカルボニル基の伸縮振動を 1762.26cm^{-1} に確認した。

[0140] 比較合成例2(EC/DECの調整)

エチレンカーボネートおよびジエチレンカーボネートを重量で1対1に混合し、均一な混合溶液を得た。

[0141] 実施例1~3および比較例1~2

合成例1、2および3でそれぞれ得た ω -Hフルオロアルキル基を両側に有するカーボネートと、比較合成例1で得た ω -Hフルオロアルキル基と非フッ素アルキル基からなるカーボネートおよび比較合成例2で得た炭化水素系カーボネート混合物について、引火点、粘度、炭化水素系溶剤との相溶性を調べた。更に、上記溶液に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 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。

[0142] 引火点:

JIS K2265(タグ密閉式)に準じて、溶液の引火点を測定する。

[0143] 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3mV/sec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。

[0144] 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1~500mPa・秒のコーンを用い、回転数60rpm、温度25、0、-20℃で溶液の粘度を測定する。

[0145] 電解質塩の溶解性:

溶液に $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 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。

[0146] 炭化水素系溶媒との相溶性:

溶液に炭化水素系溶媒を室温で50容量%になるまで加え、十分に攪拌し、目視で溶解性を観察する。使用する炭化水素系溶媒はプロピレンカーボネート(PC)およびジエチレンカーボネート(DEC)とする。

○:均一に溶解した。

×:2相に分離した。

[0147] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
カーボネート	合成例1	合成例2	合成例3	比較合成例1	比較合成例2
引火点(°C)	>80	>80	>80	35	24
耐電圧(V)	>10	>10	>10	5.9	5.6
粘度(25°C:mPa・秒)	0.8	1.0	1.0	0.6	0.6
粘度(0°C:mPa・秒)	2.2	2.4	1.8	2.4	固体化
粘度(-20°C:mPa・秒)	5.3	5.2	3.7	5.9	固体化
電解質塩の溶解性					
LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	○	○	○	○	○
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	○	×	○	○	○
炭化水素系溶媒との相溶性					
PC	○	○	○	○	○
DEC	○	○	○	○	○

[0148] 実施例4～5および比較例3

3mlのサンプル瓶に比較合成例2で得たエチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)の混合溶媒1gを入れ、含フッ素エーテル(CF₃CF₂CH₂OCF₂C

F₂H)を0.5g加えて十分に攪拌したところ、2層に分離した。

- [0149] この2層分離溶液に合成例1、合成例2および比較合成例1でそれぞれ合成した含フッ素鎖状カーボネートを1.2g添加し、十分に攪拌した後静置して、混合溶液の状態を目視で観察した。基準は、均一となった場合を○、懸濁状態になったものを△、沈殿(分離)が生じたものを×とする。結果を表2に示す。

[0150] [表2]

表 2

	実施例4	実施例5	比較例3
非フッ素系溶媒	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
含フッ素エーテル	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	同左	同左
含フッ素カーボネート	合成例1	合成例2	比較合成例1
相溶性	○	○	×

[0151] 実施例6

つぎの方法でコイン型リチウム二次電池を作製した。

[0152] (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20 μm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。

[0153] (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18 μm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。

[0154] (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(缶体)に上記正極を収容し、その上に本発明の

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。

- [0155] 本発明の電解液1: LiPF_6 (1M) EC/DEC/合成例1の電解液(1/1/0.2質量%)である。充放電は1Cにて行った。初期容量と100サイクル後での容量の低下率を調べたところ、容量低下率は8%であった。

本発明の電解液2: LiPF_6 (1M) EC/DEC/合成例1の電解液(1/1/0.1質量%)である。充放電は1Cにて行った。初期容量と100サイクル後での容量の低下率を調べたところ、容量低下率は5%であった。

本発明の電解液3: LiPF_6 (1M) EC/DEC/合成例2の電解液(1/1/0.2質量%)である。充放電は1Cにて行った。初期容量と100サイクル後での容量の低下率を調べたところ、容量低下率は10%であった。

本発明の電解液4: LiPF_6 (1M) EC/DEC/合成例2の電解液(1/1/0.1質量%)である。充放電は1Cにて行った。初期容量と100サイクル後での容量の低下率を調べたところ、容量低下率は7%であった。

- [0156] 実施例7

水蒸気賦活された比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 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。

- [0157] 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°C で加熱処理して水分を除き、合成例1で合成した化合物に、電解質塩として $\text{TEMA}\cdot\text{BF}_4$ 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 $160\mu\text{m}$ 、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。

- [0158] このキャパシタに直流電圧(5V)を48時間印加したのち、1.0～5.0Vで5mA/cm²の電流密度で2000回充放電を行い、その前後の容量を測定し、初期からの容量低下率を求めた。
- [0159] その結果、145F/gであった初期容量が2000回後には138F/gとなり、容量低下率は4.8%であった。
- [0160] 電解質塩をDEMA・BF₄に変更したほかは同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製し、容量減少率を調べたところ、152F/gであった初期容量が2000回後には146F/gとなり、容量低下率は3.9%であった。
- [0161] 電解質塩をスピロ(1,1')ビピロリジニウム・BF₄に変更したほかは同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製し、容量減少率を調べたところ、162F/gであった初期容量が2000回後には152F/gとなり、容量低下率は6.2%であった。
- [0162] 実施例8

実施例6および7において使用した電解液0.3g、ならびに比較合成例2で調製した電解液0.3g中にヘキサフルオロプロペンを6.9モル%含む数平均分子量150,000のポリフッ化ビニリデン1gを120℃で完全に溶解させ、金属基板上にキャストした。その後、室温で充分冷却し、金属基板から形成された固体電解質膜を剥がして、ゲル型電解質膜(1.3g)を得た。これらのゲル型電解質膜はいずれも固体の自立膜であった。

- [0163] これらのゲル型電解質膜を金属メッシュではさみ、ガスバーナーの炎をあてて、燃焼試験を行ったところ、比較合成例2で得た電解液を用いたゲル型電解質膜は燃焼したが、実施例6および7で使用した電解液を用いたゲル型電解質膜は燃焼しなかった。

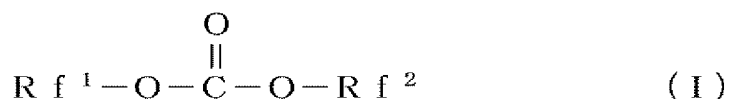
産業上の利用可能性

- [0164] 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電解液を提供することができる。

請求の範囲

[1] 式(I):

[化1]



(式中、Rf¹は、式(Ia):

[化2]

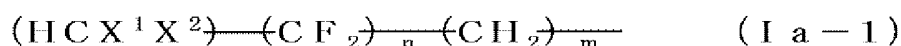


(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基; Rf²は前記式(Ia)で示される部位または-CF₃を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基)で示される鎖状カーボネート(I)と電解質塩(II)とを含む電解液。

[2] 前記鎖状カーボネート(I)において、Rf¹およびRf²が、同じかまたは異なり、いずれも式(Ia)で示される部位を末端に有するフルオロアルキル基である請求の範囲第1項記載の電解液。

[3] 前記鎖状カーボネート(I)において、Rf¹およびRf²が、同じかまたは異なり、いずれも式(Ia-1):

[化3]



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF; nは0～10の整数; mは0～5の整数; ただし、X¹=X²=Hのとき、nは0ではない)で示される水素原子を末端に含むフルオロアルキル基である請求の範囲第2項記載の電解液。

[4] 前記式(Ia-1)において、nが0～4の整数でmが0～2の整数(ただし、X¹=X²=Hのとき、nは0ではない)である請求の範囲第3項記載の電解液。

[5] 前記鎖状カーボネート(I)において、Rf¹および/またはRf²が、フッ素含有率が30～76質量%のフルオロアルキル基である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の電解液。

- [6] 0℃での粘度が30mPa・秒以下である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の電解液。
- [7] -20℃での粘度が40mPa・秒以下である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電解液。
- [8] 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の電解液を備える電気化学デバイス。
。
- [9] 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の電解液を備え、耐電圧が3.5V以上である電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01), H01G9/035(2006.01), H01M10/40(2006.01),
H01M14/00(2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02(2006.01), H01G9/035(2006.01), H01M10/40(2006.01),
H01M14/00(2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-14134 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text (Family: none)	1-9
X A	JP 10-144346 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 29 May, 1998 (29.05.98), Full text (Family: none)	1-2, 5-9 3-4
X	JP 2003-217656 A (Yuasa Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), Full text (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 March, 2006 (20.03.06)

Date of mailing of the international search report
28 March, 2006 (28.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302507

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-307120 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	1-9
X	JP 10-247519 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Full text (Family: none)	1-9
P, X	JP 2005-47875 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02 (2006.01), H01G9/035 (2006.01), H01M10/40 (2006.01), H01M14/00 (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02 (2006.01), H01G9/035 (2006.01), H01M10/40 (2006.01), H01M14/00 (2006.01)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-14134 A (三菱化学株式会社) 2004.01.15, 全文 (ファミリーなし)	1-9
X A	JP 10-144346 A (日本電信電話株式会社) 1998.05.29, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 5-9 3-4
X	JP 2003-217656 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-9
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.03.2006	国際調査報告の発送日 28.03.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9062

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-307120 A (三井化学株式会社) 1999. 11. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 10-247519 A (三洋電機株式会社) 1998. 09. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-9
P, X	JP 2005-47875 (旭硝子株式会社) 2005. 02. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-9