

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2012-216544
(P2012-216544A)

(43) 公開日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 E 0 7 8
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H 0 2 9
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 0 1 D	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2012-80295 (P2012-80295)	(71) 出願人 000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-80305 (P2011-80305)	(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(32) 優先日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)	(72) 発明者 坂田 英郎 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
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(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 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学デバイス及び電気化学デバイス用非水電解液

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高温での保存特性及び高電圧サイクル特性に優れる電気化学デバイス、及び、それに用いられる非水電解液を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスであって、前記非水溶媒が、一般式（1）：



（式中、Rfは炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、Rは炭素数1～4のアルキル基である）で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、下記（I）～（III）で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイスである。

（I）一般式（2）：



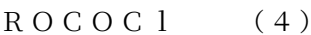
（式中、Rfは前記同様である）で示される化合物、

（II）一般式（3）：



（式中、Rは前記同様である）で示される化合物、

（III）一般式（4）：



（式中、Rは前記同様である）で示される化合物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスであって、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、Rfは炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、Rは炭素数1～4のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、下記(I)～(III)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス。

10

(I)一般式(2) :



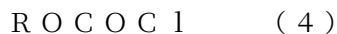
(式中、Rfは前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3) :



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4) :



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物。

20

【請求項 2】

含フッ素鎖状カーボネートが、 $CF_3CH_2OCCOCH_3$ 、又は、 $CF_3CH_2OCCOCH_2CH_3$ である請求項1記載の電気化学デバイス。

【請求項 3】

一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートの含有量が、非水溶媒中0.01～90重量%である請求項1又は2記載の電気化学デバイス。

【請求項 4】

電気化学デバイスが、リチウムイオン二次電池である請求項1～3のいずれかに記載の電気化学デバイス。

【請求項 5】

非水溶媒、及び、電解質塩を含む電気化学デバイス用非水電解液であって、

30

前記非水溶媒が、一般式(1) :



(式中、Rfは炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、Rは炭素数1～4のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、

下記(I)～(III)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス用非水電解液。

(I)一般式(2) :



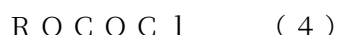
(式中、Rfは前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3) :



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4) :



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物。

40

【請求項 6】

一般式(1-1) :



(式中、Rfは CF_3CH_2- であり、Rは $-CH_3$ 、又は、 $-CH_2CH_3$ である)で示される含フッ素鎖状カーボネートであって、

50

下記 (I) ~ (III) で示される化合物を、合計で 5000 ppm 以下含有する含フッ素鎖状カーボネート。

(I) 一般式 (2-1) :



(式中、Rf は前記同様である) で示される化合物、

(II) 一般式 (3-1) :



(式中、R は前記同様である) で示される化合物、

(III) 一般式 (4-1) :



(式中、R は前記同様である) で示される化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の化合物の含有量を低下させた非水溶媒、及び、電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスに関する。また、本発明は、電気化学デバイスに用いる非水電解液に関する。さらに、本発明は、特定の化合物の含有量を低下させた含フッ素鎖状カーボネートに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの電気化学デバイス用の非水電解液としては、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非水系溶媒に、LiPF₆、LiBF₄ 等の電解質塩を溶解させたものが一般に使用されている。しかしながら、上記のような炭化水素系の溶媒は酸化電位が低いため、今後、高電圧にした場合に電解液が分解してしまうことが考えられる。

【0003】

特許文献 1 には、フッ素化された鎖状カーボネートを用いた非水電解二次電池が、電気分解によるガスの発生を抑制し、高い安全性があることが開示されている。しかしながら、特許文献 1 には、その化合物の不純物については記載されていない。また、このような非水系電解液二次電池は、高温の環境に放置したり、充放電を繰り返したりすると、放電容量が低下する問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 11-195429 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高温での保存特性及び高電圧サイクル特性に優れる電気化学デバイス、及び、それに用いられる非水電解液を提供することを課題とする。また、本発明は、特定の化合物の含有量を低下させた含フッ素鎖状カーボネートを提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、特定の不純物含有量を低下させた非水溶媒を用いることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスであって、前記非水溶媒が、一般式 (1) :

10

20

30

40

50

$RfOCCOOR$ (1)

(式中、 Rf は炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、 R は炭素数1～4のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、下記(I)～(III)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイスに関する。

(I)一般式(2)：

$RfOH$ (2)

(式中、 Rf は前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3)：

ROH (3)

(式中、 R は前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4)：

$ROCCl$ (4)

(式中、 R は前記同様である)で示される化合物。

【0008】

含フッ素鎖状カーボネートが、 $CF_3CH_2OCCOCH_3$ 、又は、 $CF_3CH_2OCCOCH_2CH_3$ であることが好ましい。

【0009】

一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートの含有量が、非水溶媒中0.01～90重量%であることが好ましい。

【0010】

電気化学デバイスが、リチウムイオン二次電池であることが好ましい。

【0011】

また、本発明は、非水溶媒、及び、電解質塩を含む電気化学デバイス用非水電解液であって、

前記非水溶媒が、一般式(1)：

$RfOCCOOR$ (1)

(式中、 Rf は炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、 R は炭素数1～4のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、

下記(I)～(III)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス用非水電解液に関する。

(I)一般式(2)：

$RfOH$ (2)

(式中、 Rf は前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3)：

ROH (3)

(式中、 R は前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4)：

$ROCCl$ (4)

(式中、 R は前記同様である)で示される化合物。

【0012】

さらに、本発明は、一般式(1-1)：

$RfOCCOOR$ (1-1)

(式中、 Rf は CF_3CH_2- であり、 R は $-CH_3$ 、又は、 $-CH_2CH_3$ である)で示される含フッ素鎖状カーボネートであって、

下記(I)～(III)で示される化合物を、合計で5000ppm以下含有する含フッ素鎖状カーボネートに関する。

(I)一般式(2-1)：

$RfOH$ (2-1)

(式中、R f は前記同様である)で示される化合物、

(I I) 一般式 (3-1) :



(式中、R は前記同様である)で示される化合物、

(I I I) 一般式 (4-1) :



(式中、R は前記同様である)で示される化合物。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、高容量で、保存特性、負荷特性およびサイクル特性に優れる電気化学デバイス、及び、それに用いられる非水電解液を提供することができる。また、本発明は、特定の化合物の含有量を低下させた含フッ素鎖状カーボネートを提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の電気化学デバイスは、正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備え、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、R f は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基であり、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネートを含有し、かつ、

20

下記 (I) ~ (I I I) で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で 5000 ppm 以下含有することを特徴とする。

(I) 一般式 (2) :



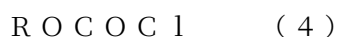
(式中、R f は前記同様である)で示される化合物、

(I I) 一般式 (3) :



(式中、R は前記同様である)で示される化合物、

(I I I) 一般式 (4) :



30

(式中、R は前記同様である)で示される化合物。

【0015】

以下、一般式 (2) ~ (4) で示される化合物を、それぞれ、化合物 (I)、化合物 (I I)、化合物 (I I I) ということもある。

【0016】

R f は、例えば、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ 、 CF_3CH_2- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 等が例示でき、これらの中でも、 CF_3CH_2- が、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

【0017】

40

R は、例えば、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 等が例示でき、これらの中でも、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ が、粘度が低く、レート特性が良好な点から特に好ましい。

【0018】

含フッ素鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCCOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCCOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCCOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCCOCH}_2\text{CH}_3$ 等を挙げることができる。これらの中でも、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCCOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCCOCH}_2\text{CH}_3$ が好ましい。

【0019】

一般式 (1) で示される化合物の含有量が、非水溶媒中 0.01 ~ 90 重量%であること

50

が好ましい。一般式(1)で示される化合物が多くなると放電容量が低下する傾向にあり、その許容できる上限が90重量%である。一般式(1)で示される化合物は比較的少ない量でその効果を発揮できる。好ましい上限値は30重量%以下であり、有効な下限値は0.1重量%以上、さらには0.5重量%以上が好ましい。

【0020】

一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートは、通常、化合物(I)と化合物(III)とを反応させることにより合成することができる。そのため、精製の仕方によっては原料物質である、化合物(I)や化合物(III)が不純物として残ることがある。また、化合物(II)も一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートを合成する際に不純物として発生することがある。このように、化合物(I)～(III)は、一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートの合成の際に生じる不純物であるため、一般式(1)中のRfと、一般式(2)のRfとは同じものになり、かつ、一般式(1)中のRと、一般式(3)、(4)のRとは同じものになる。

10

【0021】

具体的に、一般式(1)で示される化合物の好ましい具体例である、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ 、及び、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ について説明する。

【0022】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ は、通常、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ と CH_3OCOCl とを反応させることにより合成することができるため、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物(I-1))や CH_3OCOCl (化合物(III-1))が不純物として残ることがあり、 CH_3OH (化合物(II-1))も不純物として発生することがある。

20

【0023】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ は、通常、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCl}$ とを反応させることにより合成することができるため、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物(I-1))や $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCl}$ (化合物(III-2))が不純物として残ることがあり、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物(II-2))も不純物として発生することがある。

【0024】

本発明では、化合物(I)～(III)を、一般式(1)で示される化合物に対して500ppm以下、好ましくは3500ppm以下、より好ましくは2500ppm以下とする。化合物(I)～(III)を合計で5000ppmより多く含有すると、高温保存後の放電特性の低下が大きくなる傾向がある。特に、化合物(I)や化合物(II)のアルコールが残っている場合は、Liと容易に反応をしてしまうため、容量が低下してしまう傾向がある。また、化合物(III)は、電池内で容易に水分と反応しHClを発生させるため、外装缶等を錆びさせる原因にもなる。

30

【0025】

また、分子起動計算により求めた化合物(I)～(III)のHOMOエネルギーは、一般式(1)で示される化合物よりも高いため、耐酸化性が弱い。そのため、高電圧化した場合に分解してしまい、劣化の要因になると考えられる。このことから非水溶媒中の化合物(I)～(III)の含有量が少ないほど、電池の保存特性の低下は少なくなると考えられる。

40

【0026】

前述のように、化合物(I)～(III)は、一般式(1)で示される化合物に含まれる不純物である。従って、一般式(1)で示される化合物を予め精製することにより、非水溶媒中の化合物(I)～(III)の合計含有量を前記範囲内(一般式(1)で示される化合物に対して5000ppm以下)とすることができる。ここで、ppmは、重量基準であり、一般式(1)で示される化合物に対して5000ppm以下とは、一般式(1)で示される化合物100重量部に対して、0.5重量部以下であることを示す。

【0027】

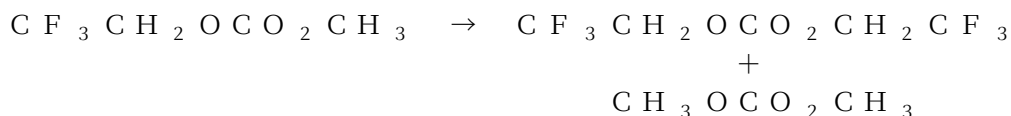
一般式(1)で示される化合物の精製方法としては、例えば、理論段数10段以上の蒸留塔を用いて精留する方法が挙げられる。

50

【0028】

また、一般式（１）で示される化合物の精製方法において、減圧下で蒸留を行ってもよい。

一般式（１）で示される化合物の精製において、高温で蒸留を行うと、副生成物が発生する。例えば、一般式（１）で示される化合物が、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ の場合、以下の反応が起こり、副生成物が発生する。



一般式（１）で示される化合物の蒸留を減圧下で行うことにより、低温で蒸留を行うことができ、このような副生成物の発生をより抑制することができる。

10

この場合、蒸留の温度は、 90°C 以下が好ましく、 70°C 以下がより好ましい。

【0029】

非水溶媒のその他の成分としては、非水系電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものをを用いることができる。例えば、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等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート（炭素数1～4のアルキル基が好ましい）；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル化合物；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル等が挙げられる。これらは2種類以上を併用してもよい。

20

【0030】

非水溶媒として好ましいものの一つは、アルキレンカーボネートとジアルキルカーボネートとを主体とするものである。なかでも、炭素数2～4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートを20～45容量%、及び、炭素数1～4のアルキル基を有するジアルキルカーボネートを55～80容量%で含有する混合溶媒であるものが、電解液の電気伝導率が高く、サイクル特性と大電流放電特性が高いため、好ましい。

【0031】

炭素数2～4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートが好ましい。

30

【0032】

炭素数1～4のアルキル基を有するジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、及び、エチル-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートが好ましい。

【0033】

好ましい非水溶媒の他の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、及び、 γ -バレロラクトンから選ばれる有機溶媒を60容量%以上、好ましくは85容量%以上含有するものである。この非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少ない。なかでも、エチレンカーボネート5～45容量%と γ -ブチロラクトン55～95容量%を含む混合物、またはエチレンカーボネート30～60容量%とプロピレンカーボネート40～70容量%を含む溶媒が、サイクル特性と大電流放電特性等のバランスがよいため、好ましい。

40

【0034】

非水溶媒として好ましいもののさらに他の例は、含燐有機溶媒を含むものである。含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、及び、リン酸エチレンエチル等が挙げられる。

50

含燐有機溶媒を非水溶媒中に10容量%以上となるように含有させると、電解液の燃焼性を低下させることができる。特に含燐有機溶媒の含有率が10～80容量%で、他の成分が主として、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アルキレンカーボネート、及び、ジアルキルカーボネートから選ばれる非水溶媒にリチウム塩を溶解して電解液とすると、サイクル特性と大電流放電特性とのバランスがよくなる。

【0035】

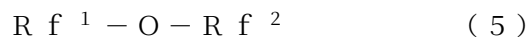
さらに、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを、非水溶媒中に8重量%以下含有させることが好ましく、0.01～8重量%がより好ましい。前記範囲で含有させると、一般式(1)で示される化合物の負極での副反応を抑制し、保存特性及び電池のサイクル特性をさらに向上させることができるため、好ましい。環状炭酸エステルの添加量が8重量%を超えると、保存後の電池特性が低下する場合がある。下限値としては0.1重量%、上限値としては3重量%がさらに好ましい。

【0036】

分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネートまたは4,5-ジビニルエチレンカーボネート、特にビニレンカーボネートまたは4-ビニルエチレンカーボネートが好ましい。これらの2種類以上を併用してもよい。

【0037】

さらに、本発明で用いる非水溶媒には、一般式(5)：



(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のフルオロアルキル基；ただし、少なくとも一方はフルオロアルキル基)で示される含フッ素エーテルを含有することができる。但し、前記含フッ素エーテルの不純物である、下記(I')、(II')で示される化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で5000ppm以下含有することが好ましい。

(I')含フッ素不飽和化合物(以下、化合物(I')ということもある)

(II')一般式(6)：



(式中、 Rf^1 は前記同様)

で示される水酸基含有化合物(以下、化合物(II')ということもある)。

【0038】

前記一般式(5)で示される含フッ素エーテルの具体例としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ 、 $C_6F_{13}OC_2H_5$ 、 $C_8F_{17}OCH_3$ 、 $C_8F_{17}OC_2H_5$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2OCH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OC_4H_9$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(CH_3)_2$ 等が挙げられる。これらの中でも、耐酸化性、及び、LiPF₆等の電解質塩との相溶性の点から、 $HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$ 、及び、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ からなる群から選ばれる1種以上の化合物であることが好ましく、 $HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$ がより好ましい。

【0039】

前記一般式(5)で示される含フッ素エーテルの含有量は、非水溶媒中40重量%以下であることが好ましく、3~40重量%であることがより好ましい。

【0040】

含フッ素不飽和化合物(I')は、一般式(5)で示される含フッ素エーテルを合成する際に発生する副生成物に由来するものである。具体的には、一般式(5)で示される含フッ素エーテルからフッ化水素(HF)が脱離して不飽和結合が生じたものである。さらに具体的には、例えば、(I'-1) $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、(I'-2) $\text{HCF}_2\text{CF}=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、(I'-3) $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、(I'-4) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFCF}_3$ 、(I'-5) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、(I'-6) $\text{HCF}_2\text{CF}=\text{CHOCF}_2\text{CFHCF}_3$ を挙げることができる。

10

【0041】

また、水酸基含有化合物(II')としては、一般式(5)で示される含フッ素エーテルを合成する際の原料に由来するものであり、一般式(6)：

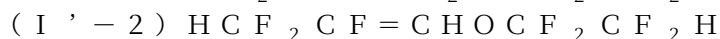


で示されるものである。ここで、 Rf^1 としては、一般式(5)と同様のものを挙げることができ、具体的には、(II'-1) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を挙げることができる。

【0042】

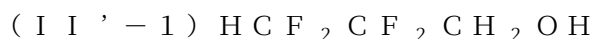
具体的には、一般式(5)で示される含フッ素エーテルが、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ であり、

含フッ素不飽和化合物(I')が、



であり、

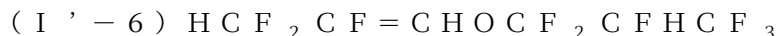
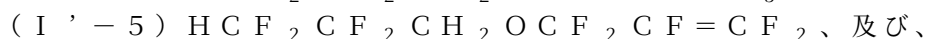
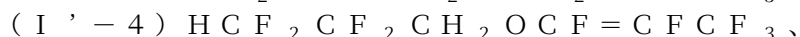
水酸基含有化合物(II')が、



である組み合わせ、又は、

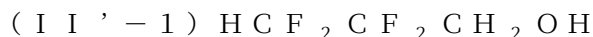
一般式(5)で示される含フッ素エーテルが、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ であり、

含フッ素不飽和化合物(I')が、



であり、

水酸基含有化合物(II')が、



である組み合わせが好ましい。

20

30

40

【0043】

化合物(I')、(II')は、含フッ素エーテルに含まれる不純物である。従って、一般式(5)で示される含フッ素エーテルを用いる場合は、当該含フッ素エーテルを予め精製して用いることにより、非水溶媒中の化合物(I')、(II')の含有量を前記範囲内(含フッ素エーテルに対して合計で5000ppm以下)とすることができる。ここで、ppmは、重量基準であり、含フッ素エーテルに対して5000ppm以下とは、含フッ素エーテル100重量部に対して、0.5重量部以下であることを示す。

【0044】

化合物(I')、(II')の含有量の上限值としては、前記含フッ素エーテルに対して合計で3500ppm以下であることが好ましく、2000ppm以下であることがより

50

好ましい。化合物 (I')、(II') の合計量が 5000 ppm より多いと、高温保存後の放電特性の低下や、高電圧化した場合のサイクル劣化が大きくなる傾向がある。化合物 (I')、(II') の中でも、特に Rf^1OH (化合物 (II')) が残っている場合は Li と容易に反応をしてしまうため、容量が落ちてしまう傾向がある。また、含フッ素不飽和化合物 (I') は二重結合を有するため、これらが多く残っている場合、容易に電解液中の水分等と反応し分解してしまう傾向がある。

【0045】

本発明においては、一般式 (1) で示される化合物と一般式 (5) で示される化合物を含む非水溶媒を用いることで、さらに耐酸化性が高く安全性の高い電池を作製することが可能であるため好ましい。

10

【0046】

さらに、非水溶媒中には、必要に応じて他の有用な化合物、例えば、従来公知の添加剤、脱水剤、脱酸剤、過充電防止剤を含有させてもよい。

【0047】

添加剤としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、及び、エリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、及び、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1, 3-プロパンスルホン、1, 4-ブタンスルホン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、及び、テトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、及び、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン、及び、フルオロベンゼン等の炭化水素化合物等が挙げられる。これらを非水溶媒中に 0.1~5 重量% 含有させると、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性が良好となる。

20

【0048】

過充電防止剤としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化物、 α -ブチルベンゼン、 α -アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン、及び、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、及び、2, 6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。これらを非水溶媒中に 0.1~5 重量% 含有させると、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる。

30

【0049】

本発明で用いる電解質塩としては、任意のものを用いることができるが、リチウム塩が好ましい。リチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、及び、 $LiBF_4$ 等の無機リチウム塩； $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_4(C_2F_5)_2$ 、 $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiBF_2(CF_3)_2$ 、 $LiBF_2(C_2F_5)_2$ 、 $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$ 、及び、 $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ 等の含フッ素有機酸リチウム塩等が挙げられ、これらを単独または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ または $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、特に $LiPF_6$ または $LiBF_4$ が好ましい。また、 $LiPF_6$ または $LiBF_4$ 等の無機リチウム塩と、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ または $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用すると、高温保存した後の劣化が少なくなるため、好ましい。

40

【0050】

50

なお、非水溶媒が γ -ブチロラクトンを 55 容量%以上含むものである場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の 50 重量%以上を占めることが好ましい。リチウム塩中、 LiBF_4 が 50～95 重量%、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれるリチウム塩が 5～50 重量% 占めるものが特に好ましい。

【0051】

電解液中の電解質塩濃度は、0.5～3 モル/リットルであるのが好ましい。この範囲以外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下してしまう傾向がある。

【0052】

本発明の電気化学デバイスとしては、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタを挙げることができる。以下、リチウムイオン二次電池の構成について説明する。

10

【0053】

リチウムイオン二次電池を構成する負極の材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金等を用いることができる。これらの負極材料の 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0054】

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、またはこれらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。

20

【0055】

負極の製造は、常法によればよい。例えば、負極材料に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

【0056】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、及び、エチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

30

【0057】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、及び、カゼイン等が挙げられる。

【0058】

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

【0059】

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケルまたはステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすい点、及び、コストの点から銅箔が好ましい。

40

【0060】

電池を構成する正極の材料としては、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく、例えば、式 (1) : $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$ (式中、 $0.9 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 は Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 B 、 Ga 、 In 、 Si 、及び、 Ge よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属) で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、式 (2) : $\text{LiNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 B 、 Ga 、 In 、 Si 、及び、 Ge よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属) で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、または、式 (3) : $\text{LiCo}_{1-d}\text{M}^3_d\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 は Fe 、 N

50

i、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si、及び、Geよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が好ましい。

【0061】

なかでも具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、または $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が、エネルギー密度が高く、高出力なリチウムイオン二次電池を提供できる点から好ましい。

【0062】

そのほか、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiV_3O_6 等の正極活物質でもよい。

【0063】

正極活物質の配合量は、正極合剤の50～99質量%、さらには80～99質量%が、電池容量が高い点から好ましい。

【0064】

本発明において、とくにハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池に使用される場合は、高出力が要求されるため、正極活物質の粒子は二次粒子が主体となり、その二次粒子の平均粒子径が40 μm 以下で平均一次粒子径1 μm 以下の微粒子を0.5～7.0体積%含有することが好ましい。平均一次粒子径が1 μm 以下の微粒子を含有させることにより電解液との接触面積が大きくなり電極と電解液の間でのリチウムイオンの拡散をより早くすることができ出力性能を向上させることができる。

【0065】

正極の結着剤としては負極と同様のものを用いることが出来、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンーアクリル酸共重合体、及び、エチレンーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0066】

また、正極の増粘剤についても負極と同様の物が用いることが出来、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、及び、カゼイン等が挙げられる。

【0067】

導電材としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

【0068】

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタンもしくはタンタル等の金属またはその合金が挙げられる。これらのうち、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0069】

本発明のリチウムイオン二次電池に使用するセパレーターの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば任意である。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布等が好ましい。

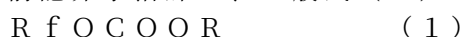
【0070】

電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレーターの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

【0071】

さらに、本発明は、非水溶媒、及び、電解質塩を含む電気化学デバイス用非水電解液であって、

前記非水溶媒が、一般式(1)：



(式中、Rfは炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、Rは炭素数1～4のアルキル

10

20

30

40

50

基である)で示される含フッ素鎖状カーボネートを含むし、かつ、下記(I)～(III)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス用非水電解液に関する。

(I)一般式(2)：



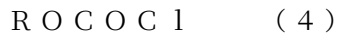
(式中、Rfは前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3)：



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4)：



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物。

【0072】

本発明の電気化学デバイス用非水電解液に用いる非水溶媒、電解質塩、及び、それぞれの添加量については、前記と同様である。

【0073】

また、本発明は、一般式(1-1)：



(式中、Rfは CF_3CH_2- であり、Rは $-CH_3$ 、又は、 $-CH_2CH_3$ である)で示される含フッ素鎖状カーボネートであって、

下記(I)～(III)で示される化合物を、合計で5000ppm以下含有する含フッ素鎖状カーボネートに関する。

(I)一般式(2-1)：



(式中、Rfは前記同様である)で示される化合物、

(II)一般式(3-1)：



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物、

(III)一般式(4-1)：



(式中、Rは前記同様である)で示される化合物。

【0074】

一般式(1-1)中、Rが $-CH_3$ の場合、 CF_3CH_2OH 、 CH_3OH 、及び、 CH_3OCOCl を合計で5000ppm以下含有する、 $CF_3CH_2OCOCH_3$ となる。一般式(1-1)中、Rが $-CH_2CH_3$ の場合、 CF_3CH_2OH 、 CH_3CH_2OH 、及び、 CH_3CH_2OCOCl を合計で5000ppm以下含有する、 $CF_3CH_2OCOCH_2CH_3$ となる。

【0075】

上記(I)～(III)で示される化合物を5000ppm以下含有する含フッ素鎖状カーボネートを含む非水溶媒、及び電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスは、高温での保存特性及び高電圧サイクル特性に優れるものである。

【0076】

上記(I)～(III)で示される化合物は、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して5000ppm以下であり、好ましくは3500ppm以下、より好ましくは2500ppm以下である。上記(I)～(III)で示される化合物を5000ppmより多く含有すると、高温保存後の放電特性の低下が大きくなる傾向がある。なお、ppmの定義については前記同様である。

【実施例】

【0077】

10

20

30

40

50

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0078】

合成例1 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ の合成方法

10 L の四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置して反応装置を準備した。その後、氷浴下で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (750 g ; 7.5 モル) とクロロギ酸メチル (708.8 g ; 7.5 モル) と溶媒としてジグライム (700 mL) を加え攪拌した。その後滴下ロートを用いて、発熱に注意しながらトリエチルアミン (758.3 g ; 7.5 モル) を加えた。次第にトリエチルアミン塩酸塩が析出し反応溶液が乳白色へと変化した。

反応終了後、反応溶液を 1 N HCl 水溶液で洗浄した。

10

【0079】

洗浄後分液した有機層を10段の蒸留精製塔を用いて精留した。初留の約5%を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 (I-1))、 CH_3OH (化合物 (II-1))、 CH_3OCOCl (化合物 (III-1)) の含有量の異なる精留 A、B、C を得た。

【0080】

フラクション A ~ C をガスクロマトグラフィー ((株) 島津製作所製、GC-17A ; カラム : DB624 (Length 60、I.D. 0.32、Film 1.8 μm) ; 50 $^{\circ}\text{C}$ から 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分で 250 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温 ; インジェクション、ディテクター (FID) 共に 250 $^{\circ}\text{C}$) で測定することにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ の純度、および化合物 (I-1)、(II-1)、(III-1) の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ に対する含有量を求めた。結果を表1に示す。

20

【0081】

【表1】

	純度 (%)	含有量 (ppm)			化合物(I)~(III)の 総含有量 (ppm)
		化合物 (I-1)	化合物 (II-1)	化合物 (III-1)	
精留 A	99.05	4000	1500	2700	8200
精留 B	99.45	2900	600	1400	4900
精留 C	99.68	1500	200	600	2300

30

【0082】

合成例2 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ の合成方法

10 L の四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置して反応装置を準備した。その後、氷浴下で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (750 g ; 7.5 モル) とクロロギ酸エチル (813.3 g ; 7.5 モル) と溶媒としてジグライム (1250 mL) を加え攪拌した。その後滴下ロートを用いて、発熱に注意しながらトリエチルアミン (758.3 g ; 7.5 モル) を加えた。次第にトリエチルアミン塩酸塩が析出し反応溶液が乳白色へと変化した。反応終了後、反応溶液を 1 N HCl 水溶液で洗浄した。

40

【0083】

洗浄後分液した有機層を10段の蒸留精製塔を用いて精留した。初留の約5%を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 (I-1))、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (化合物 (II-2))、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCl}$ (化合物 (III-2)) の含有量の異なる精留 D、E、F を得た。

【0084】

フラクション D ~ F をガスクロマトグラフィー ((株) 島津製作所製、GC-17A ; カラム : DB624 (Length 60、I.D. 0.32、Film 1.8 μm) ; 50 $^{\circ}\text{C}$ から 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分で 250 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温 ; インジェクション、ディテクター (FID) 共に 250 $^{\circ}\text{C}$) で測定することにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ の純度、および化合物

50

(I-1)、(II-2)、(III-2)の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ に対する含有量を求めた。結果を表2に示す。

【0085】

【表2】

	純度 (%)	含有量 (ppm)			化合物(I)~(III)の 総含有量 (ppm)
		化合物 (I-1)	化合物 (II-2)	化合物 (III-2)	
精留D	99.02	2200	2700	4200	9100
精留E	99.49	550	850	3200	4600
精留F	99.70	200	100	2100	2400

10

【0086】

合成例3 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ の合成方法

10Lの四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置して反応装置を準備した。その後、氷浴下で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (750g; 7.5モル)とクロロギ酸メチル (708.8g; 7.5モル)と溶媒としてジグリム (700mL)を加え攪拌した。その後滴下ロートを用いて、発熱に注意しながらトリエチルアミン (758.3g; 7.5モル)を加えた。次第にトリエチルアミン塩酸塩が析出し反応溶液が乳白色へと変化した。

反応終了後、反応溶液を1N HCl水溶液で洗浄した。

20

【0087】

洗浄後分液した有機層を10段の蒸留精製塔を用いて精留した。精留は、10段の蒸留精製塔を用いて減圧下 (15KPa)で65℃で行った。初留の約5%を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物(I-1))、 CH_3OH (化合物(II-1))、 CH_3OCCl (化合物(III-1))の含有量の異なる精留G、H、Iを得た。

【0088】

フラクションG~Iをガスクロマトグラフィー ((株)島津製作所製、GC-17A; カラム: DB624 (Length 60、I.D 0.32、Film 1.8μm); 50℃から10℃/分で250℃まで昇温; インジェクション、ディテクター (FID) 共に250℃)で測定することにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ の純度、および化合物(I-1)、(II-1)、(III-1)の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ に対する含有量を求めた。結果を表3に示す。

30

【0089】

【表3】

	純度 (%)	含有量 (ppm)			化合物(I)~(III)の 総含有量 (ppm)
		化合物 (I-1)	化合物 (II-1)	化合物 (III-1)	
精留G	97.5	25000	0	0	25000
精留H	99.4	6000	0	0	6000
精留I	99.9<	0	0	0	0

40

【0090】

実施例1

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合物 (容量比3:7) 97重量部に、精留Cの $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ 3重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

【0091】

50

(コイン型電池の作製)

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン (呉羽化学 (株) 製、商品名 KF-7200) を 92/3/5 (質量%) で混合した正極活物質を N-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした正極合剤スラリーを準備した。アルミ集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥して正極合剤層 (厚さ 50 μm) を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して、正極積層体を製造した。正極積層体を打ち抜き機で直径 1.6 mm の大きさに打ち抜き、円状の正極を作製した。

【0092】

別途、人造黒鉛粉末に、蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴムを固形分で 6 質量% となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状としたものを負極集電体 (厚さ 10 μm の銅箔) 上に均一に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、打ち抜き機で直径 1.6 mm の大きさに打ち抜き円状の負極を作製した。

【0093】

上記の円状の正極を厚さ 20 μm の微孔性ポリエチレンフィルム (セパレータ) を介して正極と負極を対向させ、電解液を注入し、電解液がセパレーター等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0094】

(電池特性の測定)

コイン型リチウムイオン二次電池について、つぎの要領で高電圧でのサイクル特性と高温保存特性を調べた。

【0095】

充放電条件

充電: 0.5 C、4.3 V にて充電電流が 1/10 C になるまでを保持 (CC・CV 充電)

放電: 0.5 C、3.0 V cut (CC 放電)

【0096】

(高電圧サイクル特性)

高電圧サイクル特性については、上記の充放電条件 (1.0 C で所定の電圧にて充電電流が 1/10 C になるまで充電し 1 C 相当の電流で 3.0 V まで放電する) で行う充放電サイクルを 1 サイクルとし、5 サイクル後の放電容量と 100 サイクル後の放電容量を測定する。高電圧サイクル特性は、つぎの計算式で求められた値を容量維持率の値とする。その結果を表 4 に示す。

【0097】

【数 1】

$$\text{容量維持率 (\%)} = \frac{100 \text{ サイクル放電容量 (mAh)}}{5 \text{ サイクル放電容量 (mAh)}} \times 100$$

【0098】

(高温保存特性)

高温保存特性については上記の充放電条件 (1.0 C で所定の電圧にて充電電流が 1/10 C になるまで充電し 1 C 相当の電流で 3.0 V まで放電する) により充放電を行い、放電容量を調べた。その後、再度上記の充電条件で充電をし、85 °C の恒温槽の中に 1 日保存した。保存後の電池を 25 °C において、上記の放電条件で放電終止電圧 3 V まで放電させて残存容量を測定し、さらに上記の充電条件で充電した後、上記の放電条件での定電流で、放電終止電圧 3 V まで放電を行って回復容量を測定した。保存前の放電容量を 100 とした場合の回復容量を表 4 に示す。

【0099】

実施例 2

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 B の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0100】

実施例 3

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 F の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0101】

実施例 4

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 E の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

10

【0102】

実施例 5

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 I の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0103】

比較例 1

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 A の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0104】

20

比較例 2

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ に化合物 (I-1) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0105】

比較例 3

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ に化合物 (II-1) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0106】

30

比較例 4

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ に化合物 (III-1) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0107】

比較例 5

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を精留 D の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0108】

比較例 6

40

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 F の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ に化合物 (I-1) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0109】

比較例 7

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 F の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ に化合物 (II-2) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0110】

比較例 8

50

精留 C の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$ を、精留 F の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ に化合物 (I I I - 2) を 10000 ppm の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【表 4】

	高電圧サイクル試験 容量維持率 (%)	高温保存試験 回復容量
実施例1	96.8	93.0
実施例2	95.7	91.2
実施例3	95.5	91.8
実施例4	94.8	90.3
実施例5	95.0	96.0
比較例1	87.7	82.3
比較例2	86.9	80.9
比較例3	83.9	77.6
比較例4	81.5	74.3
比較例5	86.8	81.5
比較例6	85.8	79.8
比較例7	82.5	76.8
比較例8	80.8	72.9

10

20

【0111】

表 4 の実施例 1 ～ 5 と比較例 1 ～ 8 との比較から、非水溶媒中の化合物 (I) ～ (I I I) の合計含有量を 5000 ppm 以下にすることで、高温での保存特性、高電圧サイクル特性が向上することがわかる。さらに、実施例 1 と実施例 2 あるいは実施例 3 と実施例 4 との比較より、非水溶媒中 (I) ～ (I I I) の合計含有量を 2500 ppm 以下にすることで、さらに特性が向上することがわかる。

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月10日(2012.8.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

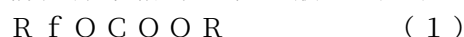
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備える電気化学デバイスであって、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、Rf は炭素数 1 ～ 4 の含フッ素アルキル基であり、R は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である) で示される含フッ素鎖状カーボネート含有し、かつ、

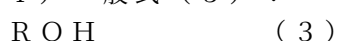
下記 (I) ～ (I I I) で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で 5000 ppm 以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス。

(I) 一般式 (2) :

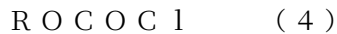


(式中、Rf は前記一般式 (1) 中の Rf と同一である) で示される化合物、

(I I) 一般式 (3) :



(式中、Rは前記一般式(1)中のRと同一である)で示される化合物、
(I I I)一般式(4)：



(式中、Rは前記一般式(1)中のRと同一である)で示される化合物。

【請求項2】

含フッ素鎖状カーボネートが、 $\text{C F}_3 \text{C H}_2 \text{O C O O C H}_3$ 、又は、 $\text{C F}_3 \text{C H}_2 \text{O C O O C H}_2 \text{C H}_3$ である請求項1記載の電気化学デバイス。

【請求項3】

一般式(1)で示される含フッ素鎖状カーボネートの含有量が、非水溶媒中0.01～90重量%である請求項1又は2記載の電気化学デバイス。

【請求項4】

電気化学デバイスが、リチウムイオン二次電池である請求項1～3のいずれかに記載の電気化学デバイス。

【請求項5】

非水溶媒、及び、電解質塩を含む電気化学デバイス用非水電解液であって、
前記非水溶媒が、一般式(1)：



(式中、R fは炭素数1～4の含フッ素アルキル基であり、Rは炭素数1～4のアルキル基である)で示される含フッ素鎖状カーボネートを含有し、かつ、
下記(I)～(I I I)で示される化合物を、前記含フッ素鎖状カーボネートに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、電気化学デバイス用非水電解液。

(I)一般式(2)：



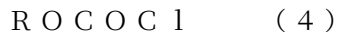
(式中、R fは前記一般式(1)中のR fと同一である)で示される化合物、

(I I)一般式(3)：



(式中、Rは前記一般式(1)中のRと同一である)で示される化合物、

(I I I)一般式(4)：



(式中、Rは前記一般式(1)中のRと同一である)で示される化合物。

【請求項6】

一般式(1-1)：



(式中、R fは $\text{C F}_3 \text{C H}_2-$ であり、Rは $-\text{C H}_3$ 、又は、 $-\text{C H}_2 \text{C H}_3$ である)で示される含フッ素鎖状カーボネートであって、

下記(I)～(I I I)で示される化合物を、合計で5000ppm以下含有し、
電気化学デバイス用非水電解液の非水溶媒に用いることを特徴とする含フッ素鎖状カーボネート。

(I)一般式(2-1)：



(式中、R fは前記一般式(1-1)中のR fと同一である)で示される化合物、

(I I)一般式(3-1)：



(式中、Rは前記一般式(1-1)中のRと同一である)で示される化合物、

(I I I)一般式(4-1)：



(式中、Rは前記一般式(1-1)中のRと同一である)で示される化合物。

フロントページの続き

- (72)発明者 中澤 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
- (72)発明者 佐藤 知世
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 中園 葵
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 足立 有希
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 澤木 恭平
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 谷 明範
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 富田 真裕
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 田枝 真由子
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

Fターム(参考) 5E078 AA01 AA05 DA03 DA15 DA19

5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12
AM03 HJ01 HJ02