

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5524347号  
(P5524347)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587

請求項の数 18 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-539785 (P2012-539785)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月21日(2011.10.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/074339  
 (87) 国際公開番号 W02012/053644  
 (87) 国際公開日 平成24年4月26日(2012.4.26)  
 審査請求日 平成24年11月15日(2012.11.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-189632 (P2011-189632)  
 (32) 優先日 平成23年8月31日(2011.8.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-237173 (P2010-237173)  
 (32) 優先日 平成22年10月22日(2010.10.22)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 三尾 茂  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 中村 光雄  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

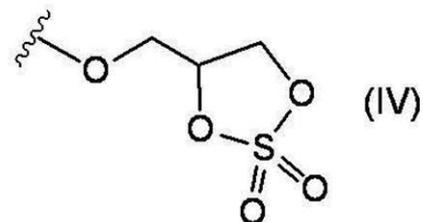
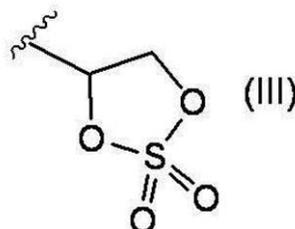
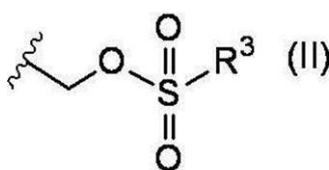
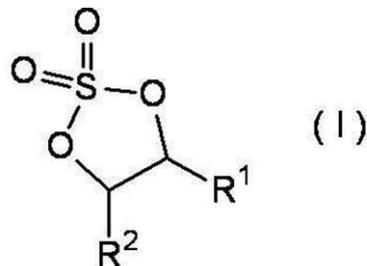
(54) 【発明の名称】 環状硫酸エステル化合物、それを含有する非水電解液、及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物を含有する非水電解液。

【化1】



〔一般式 (I) 中、 $R^1$  は一般式 (II) で表される基又は式 (III) で表される基を表し、 $R^2$  は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、一般式 (II) で表される基、又は式 (II I) で表される基を表す。

一般式 (II) 中、 $R^3$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、および式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

【請求項 2】

前記一般式 (I) において、 $R^1$  は、前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、又は前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、又は前記式 (III) で表される基である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】

前記一般式 (I) において、 $R^1$  は前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。) 又は前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  は水素原子又はメチル基である請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解液。

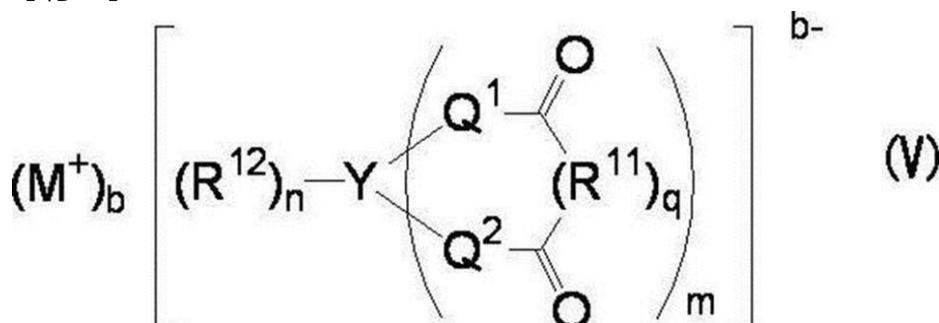
【請求項 4】

前記一般式 (I) において、 $R^1$  は前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  は水素原子である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 5】

さらに、下記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方を含有する請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【化 2】



〔一般式 (V) 中、M は、アルカリ金属を表し、Y は、遷移元素、又は周期律表の 13 族、14 族もしくは 15 族元素を表し、b は 1 ~ 3 の整数を表し、m は 1 ~ 4 の整数を表し、n は 0 ~ 8 の整数を表し、q は 0 又は 1 を表す。 $R^{11}$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリーレン基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また q が 1 で m が 2 ~ 4 の場合には m 個の  $R^{11}$  はそれぞれが結合していてもよい。) を表し、 $R^{12}$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリール基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また、n が 2 ~ 8 の場合は n 個の  $R^{12}$  はそれぞれが結合して環を形成してい

10

20

30

40

50

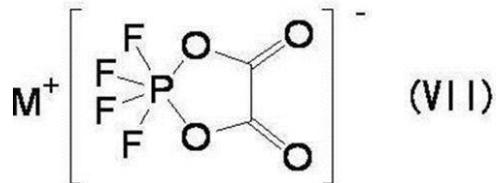
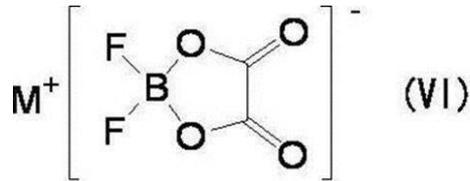
てもよい。) 、又は  $-Q^3 R^{13}$  を表す。  $Q^1$ 、  $Q^2$  及び  $Q^3$  は、それぞれ独立に、  $O$ 、  $S$  または  $NR^{14}$  を表し、  $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数  $1 \sim 10$  のアルキル基、炭素数  $1 \sim 10$  のハロゲン化アルキル基、炭素数  $6 \sim 20$  のアリール基、又は炭素数  $6 \sim 20$  のハロゲン化アリール基(これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、  $R^{13}$  または  $R^{14}$  が複数個存在する場合はそれぞれが結合して環を形成してもよい。)を表す。]

【請求項 6】

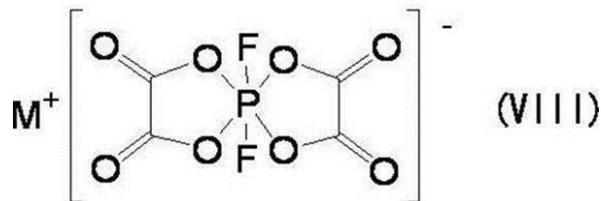
前記一般式 (V) で表される電解質化合物が、下記一般式 (VI) で表される化合物、下記一般式 (VII) で表される化合物、下記一般式 (VIII) で表される化合物、及び、下記一般式 (IX) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 5 に記載の非水電解液。

10

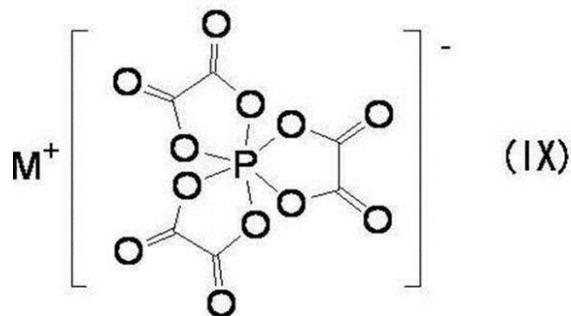
【化 3】



20



30

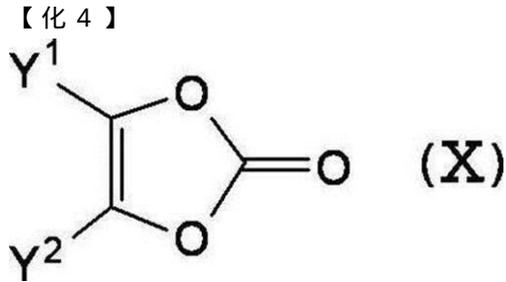


40

〔一般式 (VI) ~ (IX) 中、M は、一般式 (V) における M と同義である。〕

【請求項 7】

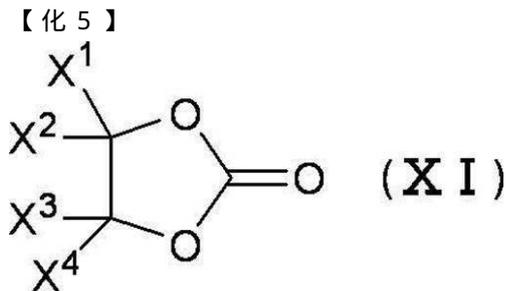
さらに、下記一般式 (X) で表される化合物を含有する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。



〔一般式 (X) 中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を示す。〕 10

【請求項 8】

さらに、下記一般式 (XI) で表される化合物を含有する請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。



20

〔一般式 (XI) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は、各々独立に、フッ素原子により置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を表す。但し、 $X^1$  ~  $X^4$  が同時に水素原子であることはない。〕

【請求項 9】

前記一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物の含有量が、0.001 質量% ~ 10 質量%である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 10】

30

前記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方の含有量が、0.001 質量% ~ 10 質量%である請求項 5 に記載の非水電解液。

【請求項 11】

前記一般式 (X) で表される化合物の含有量が、0.001 質量% ~ 10 質量%である請求項 7 に記載の非水電解液。

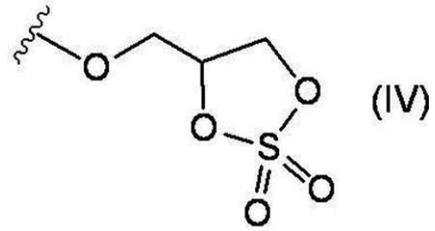
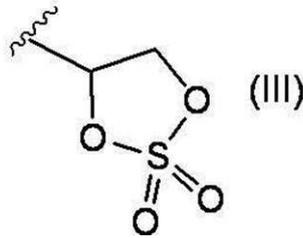
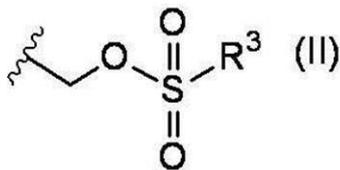
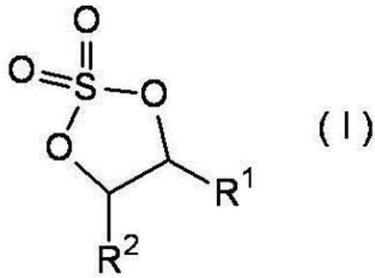
【請求項 12】

前記一般式 (XI) で表される化合物の含有量が、0.001 質量% ~ 10 質量%である請求項 8 に記載の非水電解液。

【請求項 13】

下記一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物を有効成分として含むリチウム二次電池用添加剤。 40

【化6】



〔一般式(I)中、R<sup>1</sup>は一般式(II)で表される基又は式(III)で表される基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、一般式(II)で表される基、又は式(III)で表される基を表す。〕

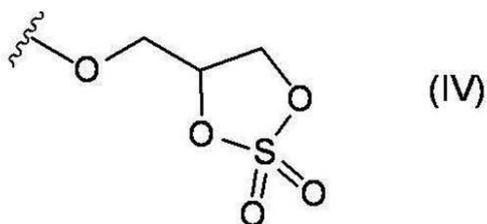
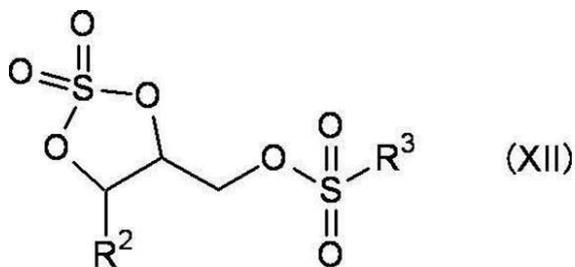
一般式(II)中、R<sup>3</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基を表す。一般式(II)、式(III)、および式(IV)における波線は、結合位置を表す。

一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式(II)で表される基が2つ含まれる場合、2つの一般式(II)で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。〕

【請求項14】

下記一般式(XII)で表される環状硫酸エステル化合物。

【化8】



〔一般式(XII)中、R<sup>2</sup>は、水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基であり、R<sup>3</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基である。〕

【請求項15】

前記一般式(XII)中、R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基であり、R<sup>3</sup>は、フッ素原子、

10

20

30

40

50

メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式(IV)で表される基である請求項14に記載の環状硫酸エステル化合物。

【請求項16】

4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、4-エチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、又はビス((2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェートである請求項14に記載の環状硫酸エステル化合物。

【請求項17】

正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化合物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれた少なくとも1種を負極活物質として含む負極と、請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の非水電解液と、を含むリチウム二次電池。

10

【請求項18】

正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化合物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれた少なくとも1種を負極活物質として含む負極と、請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の非水電解液と、を含むリチウム二次電池を、充放電させて得られたリチウム二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の充電保存時の開放電圧の維持性能に優れた非水電解液、それを用いたリチウム二次電池、電解液の添加剤として有用なリチウム二次電池用添加剤、該添加剤に好適な環状硫酸エステル化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急拡大している。

30

リチウム二次電池は、主に、リチウムを吸蔵放出可能な材料を含む正極および負極、並びに、リチウム塩と非水溶媒とを含む非水電解液から構成される。

正極に用いられる正極活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  のようなリチウム金属酸化物が用いられる。

また、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、エチレンカーボネート、メチルカーボネートなどカーボネート類の混合溶媒(非水溶媒)に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  のようなLi電解質を混合した溶液が用いられている。

40

一方、負極に用いられる負極用活物質としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物(金属単体、酸化物、リチウムとの合金など)や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵、放出が可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛を採用したリチウム二次電池が実用化されている。

【0003】

電池性能の中で、特に自動車用途のリチウム二次電池に関しては、高出力化と長寿命化が必要とされている。電池の抵抗をいろいろな条件にわたって小さくすることと、電池の寿命性能を向上することとの両立が大きな課題となっている。

電池の抵抗が上昇する要因のひとつとして、負極表面に形成される、溶媒の分解物や無機塩による皮膜が知られている。一般的に負極表面は、充電条件で負極活物質中にリチウ

50

ム金属が存在することから、電解液の還元分解反応が起こることが知られている。このような還元分解が継続的に起これば、電池の抵抗が上昇し、充放電効率が低下し、電池のエネルギー密度が低下することになる。また、一方で正極においても、経時的な劣化反応が起こり、抵抗が持続的に上昇して電池性能の低下を招くことが知られている。これらの課題を克服するため、種々の化合物を電解液に添加する試みがなされてきた。

その試みとして、種々の環状硫酸エステル化合物を含有させて電池性能を改善する試みがなされている（例えば、特開平10-189042号公報、特開2003-151623号公報、特開2003-308875号公報、特開2004-22523号公報、特開2005-011762号公報参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記各文献に記載されている、低級アルキル基を有する環状硫酸エステルを添加することにより、負極上に緻密な皮膜が形成され、この皮膜により電解液中の有機溶媒と負極の反応が継続的に抑えられることで電池容量の維持がもたらされるとされている。

しかし、上記各文献に記載の低級アルキル基を有する環状硫酸エステルを添加すると、充電状態での電位が低下する（詳しくは、電池の充電保存時において開放電圧が低下する）という問題が新たに生ずることが判明した。

【0005】

本発明は、前記課題に応えるためになされたものであり、本発明の目的は、電池の容量維持性能を改善しながら、かつ、電池の充電保存時における開放電圧の低下を著しく抑制できる非水電解液、および、該非水電解液を用いたリチウム二次電池を提供することである。

本発明のさらなる目的は、このような非水電解液に有用なりチウム二次電池用添加剤、および、非水電解液用添加剤として有用な環状硫酸エステル化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題に対し、鋭意検討した結果、リチウム二次電池の非水電解液に対し、特定の化合物を加えることにより、電池の容量維持性能を改善しつつ、電位低下（電池の充電保存時における開放電圧の低下）を著しく抑制できることを見出し、本発明を完成した。

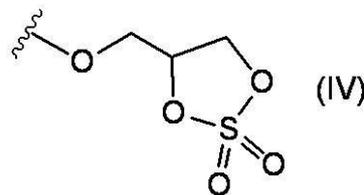
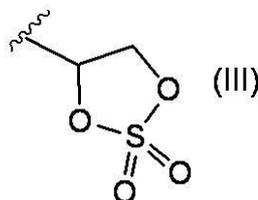
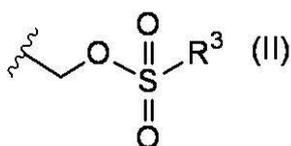
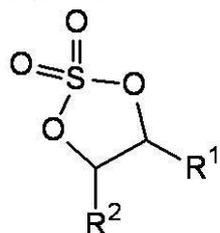
すなわち本発明の課題を解決する手段は、以下のとおりである。

【0007】

< 1 > 下記一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物を含有する非水電解液。

【0008】

【化1】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

〔一般式 ( I ) 中、 $R^1$  は一般式 ( II ) で表される基又は式 ( III ) で表される基を表し、 $R^2$  は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、一般式 ( II ) で表される基、又は式 ( III ) で表される基を表す。

一般式 ( II ) 中、 $R^3$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 ( IV ) で表される基を表す。一般式 ( II )、式 ( III )、および式 ( IV ) における波線は、結合位置を表す。

一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 ( II ) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 ( II ) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

10

## 【 0 0 1 0 】

< 2 > 前記一般式 ( I ) において、 $R^1$  は、前記一般式 ( II ) で表される基 ( 但し、前記一般式 ( II ) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 ( IV ) で表される基を表す。 )、又は前記式 ( III ) で表される基であり、 $R^2$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、前記一般式 ( II ) で表される基 ( 但し、前記一般式 ( II ) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 ( IV ) で表される基を表す。 )、又は前記式 ( III ) で表される基である < 1 > に記載の非水電解液。

< 3 > 前記一般式 ( I ) において、 $R^1$  は前記一般式 ( II ) で表される基 ( 但し、前記一般式 ( II ) 中、 $R^3$  はフッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 ( IV ) で表される基を表す。 ) 又は前記式 ( III ) で表される基であり、 $R^2$  は水素原子又はメチル基である < 1 > 又は < 2 > に記載の非水電解液。

20

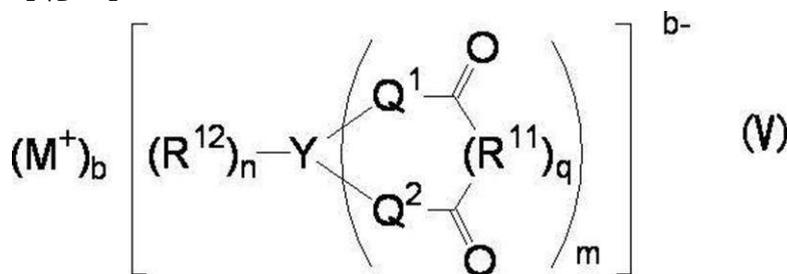
< 4 > 前記一般式 ( I ) において、 $R^1$  は前記式 ( III ) で表される基であり、 $R^2$  は水素原子である < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

## 【 0 0 1 1 】

< 5 > さらに、下記一般式 ( V ) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウム (  $LiOP(O)F_2$  ) の少なくとも一方を含有する < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

## 【 0 0 1 2 】

## 【 化 2 】



30

## 【 0 0 1 3 】

〔一般式 ( V ) 中、 $M$  は、アルカリ金属を表し、 $Y$  は、遷移元素、又は周期律表の 13 族、14 族もしくは 15 族元素を表し、 $b$  は 1 ~ 3 の整数、 $m$  は 1 ~ 4 の整数、 $n$  は 0 ~ 8 の整数、 $q$  は 0 又は 1 を表す。 $R^{11}$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリーレン基 ( これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また  $q$  が 1 で  $m$  が 2 ~ 4 の場合には  $m$  個の  $R^{11}$  はそれぞれが結合していてもよい。 ) を表し、 $R^{12}$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリール基 ( これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また、 $n$  が 2 ~ 8 の場合は  $n$  個の  $R^{12}$  はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。 )、又は  $-Q^3R^{13}$  を表す。 $Q^1$ 、 $Q^2$  及び  $Q^3$  は、それぞれ独立に、 $O$ 、 $S$  または  $NR^{14}$  を

40

50

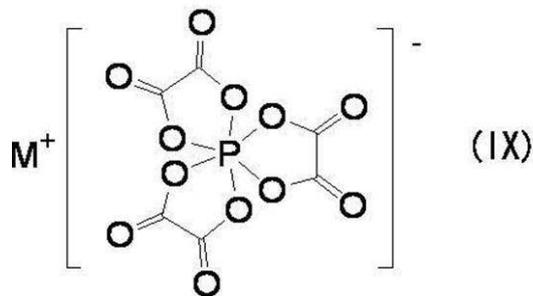
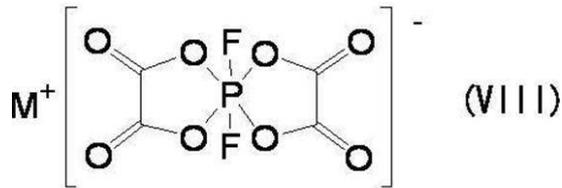
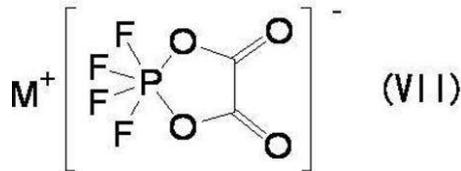
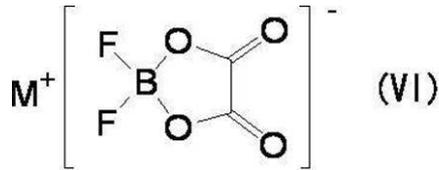
表し、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、 $R^{13}$  または  $R^{14}$  が複数個存在する場合はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）を表す。]

【0014】

< 6 > 前記一般式 (V) で表される電解質化合物が、下記一般式 (VI) で表される化合物、下記一般式 (VII) で表される化合物、下記一般式 (VIII) で表される化合物、及び、下記一般式 (IX) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である < 5 > に記載の非水電解液。

【0015】

【化 3】



【0016】

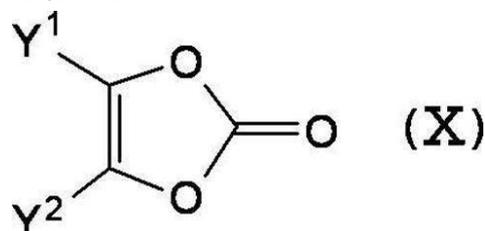
〔一般式 (VI) ~ (IX) 中、M は、一般式 (V) における M と同義である。〕

【0017】

< 7 > さらに、下記一般式 (X) で表される化合物を含有する < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【0018】

【化 4】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 9 】

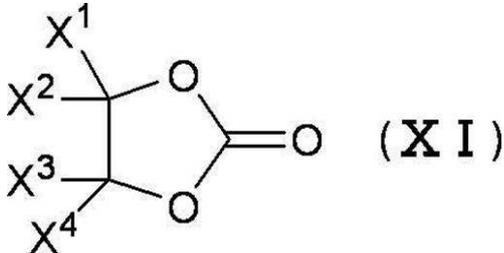
〔一般式 ( X ) 中、 Y <sup>1</sup> 及び Y <sup>2</sup> は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を示す。〕

## 【 0 0 2 0 】

< 8 > さらに、下記一般式 ( XI ) で表される化合物を含有する < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

## 【 0 0 2 1 】

## 【化 5】



10

## 【 0 0 2 2 】

〔一般式 ( XI ) 中、 X <sup>1</sup>、 X <sup>2</sup>、 X <sup>3</sup> 及び X <sup>4</sup> は、各々独立に、フッ素原子により置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を表す。但し、 X <sup>1</sup> ~ X <sup>4</sup> が同時に水素原子であることはない。〕

## 【 0 0 2 3 】

< 9 > 前記一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物の含有量が、 0 . 0 0 1 質量% ~ 1 0 質量% である < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

< 1 0 > 前記一般式 ( V ) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方の含有量が、 0 . 0 0 1 質量% ~ 1 0 質量% である < 5 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

< 1 1 > 前記一般式 ( X ) で表される化合物の含有量が、 0 . 0 0 1 質量% ~ 1 0 質量% である < 7 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

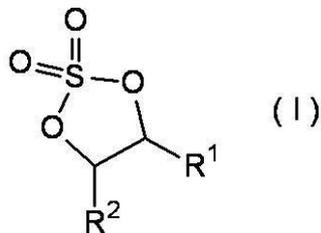
< 1 2 > 前記一般式 ( XI ) で表される化合物の含有量が、 0 . 0 0 1 質量% ~ 1 0 質量% である < 8 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

## 【 0 0 2 4 】

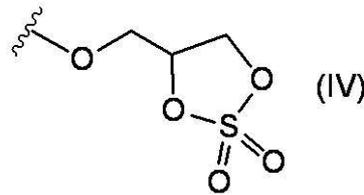
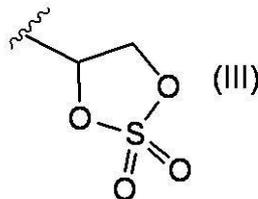
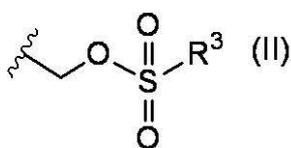
< 1 3 > 下記一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物を有効成分として含むリチウム二次電池用添加剤。

## 【 0 0 2 5 】

## 【化 6】



40



## 【 0 0 2 6 】

〔一般式 ( I ) 中、 R <sup>1</sup> は一般式 ( II ) で表される基又は式 ( III ) で表される基を表し、 R <sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、一般式 ( II ) で表される基、又は式 ( II )

50

1) で表される基を表す。

一般式 (II) 中、 $R^3$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、および式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

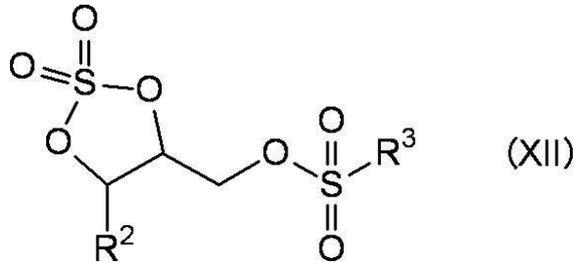
一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

【0030】

< 14 > 下記一般式 (XII) で表される環状硫酸エステル化合物。

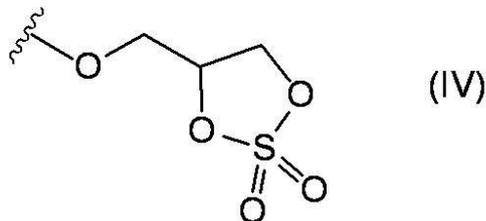
【0031】

【化8】



10

20



【0032】

〔一般式 (XII) 中、 $R^2$  は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 $R^3$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基である。]

30

【0033】

< 15 > 前記一般式 (XII) 中、 $R^2$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^3$  は、フッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 (IV) で表される基である < 14 > に記載の環状硫酸エステル化合物。

【0034】

< 16 > 4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、又はビス( ( 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル ) メチル ) サルフェートである < 14 > に記載の環状硫酸エステル化合物。

【0035】

< 17 > 正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれた少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、< 1 > ~ < 12 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、を含むリチウム二次電池。

40

【0036】

< 18 > 正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれた少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、< 1 > ~ <

50

12 > のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、を含むリチウム二次電池を、充放電させて得られたリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0037】

本発明によれば、リチウム二次電池に用いる非水電解液であって、電池の容量維持性能を改善しながら、かつ、電池の充電保存時における開放電圧の低下を著しく抑制できる非水電解液、および、該非水電解液を用いたリチウム二次電池を提供することができる。

また、本発明によれば、このような非水電解液に有用なリチウム二次電池用添加剤、および、非水電解液用添加剤として有用な新規な環状硫酸エステル化合物を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を示すコイン型電池の模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明の環状硫酸エステル化合物、それを用いた非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、およびリチウム二次電池について具体的に説明する。

【0040】

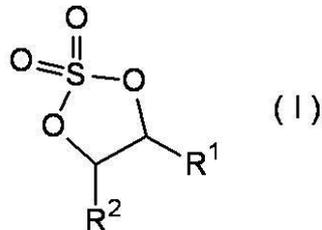
〔一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物〕

本発明の環状硫酸エステル化合物は、下記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物である。

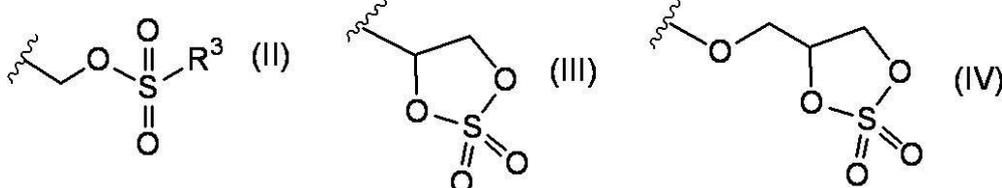
20

【0041】

【化9】



30



【0042】

一般式(I)中、R<sup>1</sup>は一般式(II)で表される基又は式(III)で表される基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、一般式(II)で表される基、又は式(III)で表される基を表す。

40

一般式(II)中、R<sup>3</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基を表す。一般式(II)、式(III)、および式(IV)における波線は、結合位置を表す。

一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式(II)で表される基が2つ含まれる場合、2つの一般式(II)で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。

【0043】

前記一般式(I)中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

50

## 【 0 0 4 4 】

前記一般式 ( I ) 中、「炭素数 1 ~ 6 のアルキル基」とは、炭素数が 1 ~ 6 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

一般式 ( I ) 中、「炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基」とは、炭素数が 1 ~ 6 個である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキル基であり、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、プロモメチル基、プロモエチル基、プロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基などが具体例として挙げられる。

炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

前記一般式 ( I ) 中、「炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基」とは、炭素数が 1 ~ 6 個である直鎖又は分岐鎖アルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、1-エチルプロポキシ基、ヘキシルオキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基などが具体例として挙げられる。

炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基がより好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

前記一般式 ( I ) 中の  $R^1$  として、好ましくは、前記一般式 ( II ) で表される基 ( 一般式 ( II ) において、 $R^3$  は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は式 ( IV ) で表される基であることが好ましい。 )、又は前記式 ( III ) で表される基である。

前記一般式 ( I ) 中の  $R^2$  として、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、前記一般式 ( II ) で表される基 ( 一般式 ( II ) において、 $R^3$  は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は、式 ( IV ) で表される基であることが好ましい。 )、又は前記式 ( III ) で表される基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

## 【 0 0 4 8 】

前記一般式 ( I ) 中の  $R^1$  が前記一般式 ( II ) で表される基である場合、前記一般式 ( II ) 中の  $R^3$  は前述のとおり、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 ( IV ) で表される基であるが、 $R^3$  としてより好ましくは、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は、式 ( IV ) で表される基であり、更に好ましくは、フッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は、式 ( IV ) で表される基である。

前記一般式 ( I ) 中の  $R^2$  が前記一般式 ( II ) で表される基である場合、一般式 ( II ) 中の  $R^3$  の好ましい範囲については、前記一般式 ( I ) 中の  $R^1$  が前記一般式 ( II ) で表される基である場合における  $R^3$  の好ましい範囲と同様である。

## 【 0 0 4 9 】

前記一般式 ( I ) における  $R^1$  及び  $R^2$  の好ましい組み合わせとしては、 $R^1$  が、前記

10

20

30

40

50

一般式 (II) で表される基 (前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基であることが好ましい)、又は前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  が、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、前記一般式 (II) で表される基 (前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基であることが好ましい。)、又は前記式 (III) で表される基である組み合わせである。

前記一般式 (I) における  $R^1$  及び  $R^2$  のより好ましい組み合わせとしては、 $R^1$  が前記一般式 (II) で表される基 (前記一般式 (II) 中、 $R^3$  はフッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 (IV) で表される基であることが好ましい) 又は前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  が水素原子又はメチル基である組み合わせである。

10

前記一般式 (I) における  $R^1$  及び  $R^2$  の特に好ましい組み合わせとしては、前記一般式 (I) において、 $R^1$  が前記式 (III) で表される基であり、 $R^2$  が水素原子である組み合わせ (最も好ましくは 1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトール) である。

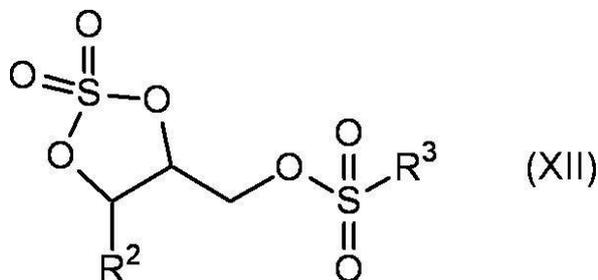
【0050】

前記一般式 (I) において、 $R^1$  が前記一般式 (II) で表される基である環状硫酸エステル化合物は、下記一般式 (XII) で表される環状硫酸エステル化合物である。

【0051】

20

【化10】



【0052】

30

一般式 (XII) 中、 $R^2$  及び  $R^3$  は、一般式 (I) 及び一般式 (II) における  $R^2$  及び  $R^3$  とそれぞれ同義である。

【0053】

一般式 (XII) で表される環状硫酸エステル化合物としては、 $R^2$  が、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 $R^3$  が、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基である化合物が好ましい。

更に、一般式 (XII) で表される環状硫酸エステル化合物としては、 $R^2$  が、水素原子又はメチル基であって、 $R^3$  が、フッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 (IV) で表される基である化合物が特に好ましい。

40

【0054】

前記一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物として、好ましくは、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、ビス ( ( 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル ) メチル ) サルフェート、1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトール、又は 1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - D, L - スレイトールであり、更に好ましくは、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、ビス ( ( 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル ) メチル ) サルフェート、

50

又は 1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトールであり、特に好ましくは、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、又はビス( ( 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル ) メチル ) サルフェートである。

【 0 0 5 5 】

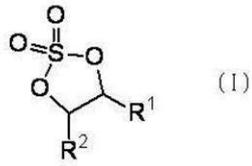
本発明における一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物の具体例〔例示化合物 1 ~ 例示化合物 3 0 〕を、一般式 ( I ) における各置換基を明示することで下記の表に記載するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

下記例示化合物の構造中、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、「Pent」はペンチル基を、「Hex」はヘキシル基を、「OMe」はメトキシ基を、「OEt」はエトキシ基を、「OPr」はプロポキシ基を、「OBu」はブトキシ基を、「OPent」はペンチルオキシ基を、「OHex」はヘキシルオキシ基を、それぞれ表す。また、R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> における「波線」は、結合位置を表す。

なお、2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン環の 4 位及び 5 位の置換基に由来する立体異性体が生じる場合があるが、両者とも本発明に含まれる化合物である。

【 0 0 5 6 】

【化 1 1】



例示化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1		H	Me
2		H	Et
3		H	Pr
4		H	iPr
5		H	Bu
6		H	tBu
7		H	Pent
8		H	Hex
9		H	CF <sub>3</sub>
10		H	CHF <sub>2</sub>

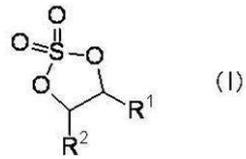
10

20

30

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】



例示化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
11		H	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
12		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
13		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
14		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
15		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
16		H	
17		Me	Me
18		Et	Me
19		Hex	Me
20			Me

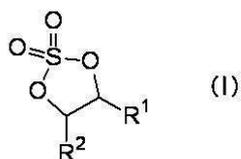
10

20

30

【 0 0 5 8 】

## 【化 1 3】



例示化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
21			Et
22		H	—
23			—
24		H	F
25		H	OMe
26		H	OEt
27		H	OPr
28		H	OBu
29		H	OPent
30		H	OHex

10

20

30

## 【 0 0 5 9】

前記一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物のうち、分子内に 2 個以上の不斉炭素が存在する場合はそれぞれ立体異性体 ( ジアステレオマー ) が存在するが、特に記載しない限りは、対応するジアステレオマーの混合物である。

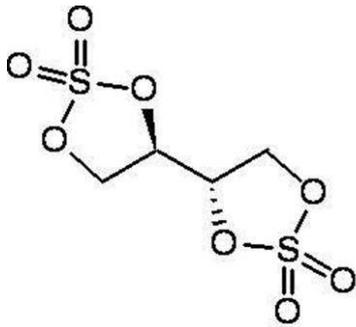
40

例えば、例示化合物 2 2 ( 4 , 4 ' - ビス ( 2 , 2 - ジオキソ - 1 , 3 , 2 - ジオキサチオラン ) ) においては、2 種類のジアステレオマーが存在し、それぞれ下記例示化合物 2 2 a 及び下記例示化合物 2 2 b のように表示される。

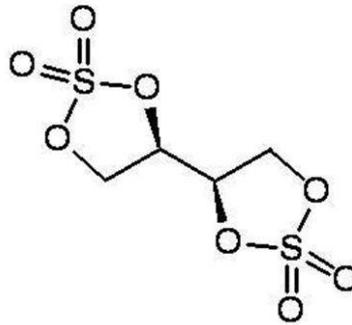
本明細書中では、例示化合物 2 2 a を 1 , 2 : 3 , 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトールと称することがあり、例示化合物 2 2 b を 1 , 2 : 3 , 4 - ジ - O - スルファニル - D , L - スレイトールと称することがある。

## 【 0 0 6 0】

【化14】



例示化合物22a



例示化合物22b

10

【0061】

なお、前記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物は、後述するように、リチウム二次電池の添加剤として有用である。

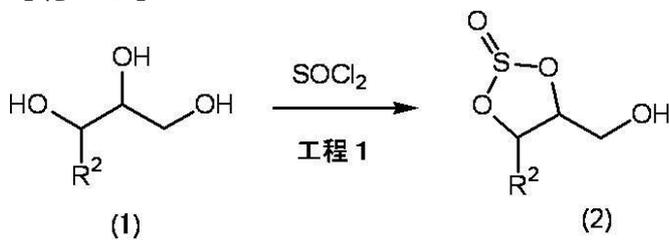
【0062】

本発明における一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物であって、 $R^1$ が一般式(II)で表される基である環状硫酸エステル化合物(例えば、一般式(XII)で表される環状硫酸エステル化合物)は、例えば、以下に記載する工程によって製造することができるが、本製法に限定されるものではない。

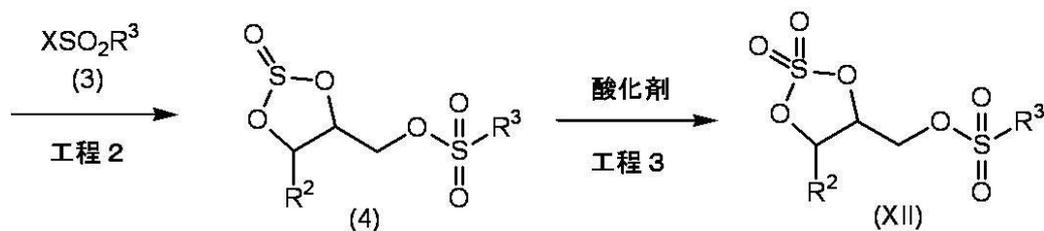
20

【0063】

【化15】



30



【0064】

上記式中、 $R^2$ 及び $R^3$ は一般式(I)における $R^2$ 及び $R^3$ とそれぞれ同義である。上記式中、Xは、ハロゲン原子を示す。

40

【0065】

(工程1)

工程1は、一般式(1)で表されるアルコール誘導体(以下、「化合物(1)」ともいう)を塩化チオニルと反応させることにより、一般式(2)で表される環状亜硫酸エステル(以下、「化合物(2)」ともいう)を製造する工程である。

本工程において、用いられる溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン及びクロロホルムのような

50

なハロゲン化炭化水素類；又は、これらの混合溶媒が挙げられ、好適には、ハロゲン化炭化水素類、脂肪族炭化水素類又は芳香族炭化水素類であり、より好適には、塩化メチレン又はトルエンである。

用いられる塩化チオニルの量は、化合物(1) 1 mol に対し、1.0 ~ 5.0 mol であり、好適には1.0 ~ 2.0 mol である。

溶媒の量は、化合物(1) 1 mol に対し、通常、0.3 ~ 5 リットルを用いることができ、好適には、0.5 ~ 2 リットルである。

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-20 ~ 反応系における還流温度の範囲で行うことができ、好適には、-10 ~ 20 である。

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、0.5 時間 ~ 48 時間の範囲で行うことができ、好適には、0.5 ~ 24 時間である。

本工程に使用される化合物(1)は、市販品であるか、既知の方法、例えばTetrahedron: Asymmetry, 2005, vol. 16, p. 3268-3274に記載の方法にしたがって製造される。

#### 【0066】

##### (工程2)

工程2は、一般式(2)で表される環状亜硫酸エステル(化合物(2))を、一般式(3)で表される化合物と塩基存在下、反応させることにより、一般式(4)で表される環状亜硫酸エステル(4)(以下、「化合物(4)」ともいう)を製造する工程である。

本工程において、使用される塩基としては、基質に対し脱プロトン能を示す塩基であれば特に限定はなく、例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属の重炭酸塩；トリエチルアミンおよびN, N - ジメチルアニリンおよびピリジンのような有機塩基類；水素化ナトリウム及び水素化カリウムのような金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド及びカリウムtert - ブトキシドのような金属アルコキシド類；等が挙げられ、好適には、有機塩基類であり、より好適には、トリエチルアミンである。

本工程において、用いられる溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチルおよび酢酸ブチルのようなエステル類；又は、これらの混合溶媒が挙げられ、好適には、ハロゲン化炭化水素類、脂肪族炭化水素類又は芳香族炭化水素類であり、より好適には、塩化メチレン又はトルエンである。

溶媒の量は、化合物(2) 1 mol に対し、通常、0.5 ~ 10 リットルを用いることができ、好適には、1.0 ~ 5 リットルである。

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-20 ~ 反応系における還流温度の範囲で行うことができ、好適には、-10 ~ 50 である。

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、0.5 時間 ~ 48 時間の範囲で行うことができ、好適には、0.5 ~ 24 時間である。

#### 【0067】

##### (工程3)

工程3は、一般式(4)で表される環状亜硫酸エステル誘導体(化合物(4))を、酸化剤と反応させることにより、環状硫酸エステル(XII)を製造する工程である。

本工程において、使用される酸化剤としては、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウムなどのルテニウム塩類或いはそれらの水和物であり、好適には、酸化ルテニウム或いは三塩化ルテニウム水和物である。本反応系における共酸化剤としては、過ヨウ素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムであり、好適には、次亜塩素酸ナトリウム又は過ヨウ素酸ナトリウムである。

本工程において、用いられる溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はなく、例えば、水；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、

10

20

30

40

50

テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロロベンゼンのような芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタンのような脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン及びクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチルおよび酢酸ブチルのようなエステル類；アセトニトリル及びプロピオニトリルのようなニトリル類；又は、これらの混合溶媒が挙げられ、好適には、エステル類、ニトリル類、水又はこれらの混合溶媒であり、より好適には、アセトニトリルおよび水の混合溶媒である。

溶媒の量は、化合物(4) 1 mol に対し、通常、0.5 ~ 10 リットルを用いることができ、好適には、1.0 ~ 5 リットルである。

反応温度は、原料化合物、反応試薬及び溶媒等により異なるが、通常、-20 ~ 反応系における還流温度の範囲で行うことができ、好適には、-10 ~ 50 である。

反応時間は、原料化合物、反応試薬、溶媒及び反応温度等により異なるが、通常、0.5 時間 ~ 48 時間の範囲で行うことができ、好適には、0.5 ~ 24 時間である。

#### 【0068】

本発明の一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物であって、 $R^1$ が式(III)で表される基である化合物は、既知の方法、例えば、Tetrahedron Letters, 2000, vol.41, p.5053-5056に記載されている方法より製造することができる。

#### 【0069】

上記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物は、リチウム二次電池用添加剤、特に、後述するリチウム二次電池の非水電解液用の添加剤として有用であり、この添加剤を非水電解液に添加することで、電池の容量維持性能を改善しながら、電池の充電保存時における開放電圧の低下を抑制できる。

以下、上記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物が上記効果を奏する理由について、推測される理由を説明する。

本発明者らによる検討の結果、一般式(I)に含まれない環状硫酸エステル化合物である、環状硫酸エステル単体の構造骨格を有する化合物を用いた場合には、電池の容量維持性能は改善されるものの、電位低下(電池の充電保存時における開放電圧の低下)がもたらされることがわかった。これに対し、一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物(1つの環状硫酸エステル構造に、更に硫酸エステル構造を加えた構造骨格を有する化合物)を用いることにより、電池の容量維持性能を改善しながら、電位低下を抑制できるとわかった。

このような効果が得られる理由は、初期充電による負極側への皮膜形成の際、本骨格を有する一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物が、負極側により強固に皮膜を形成することで、電極表面での継続的な溶媒分解などが抑えられるため、と推測される。

但し、本発明は上記の推測によって限定されることはない。

#### 【0070】

本発明の非水電解液に含まれる前記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

本発明の非水電解液に含まれる前記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物の含有量(2種以上である場合には総含有量)は、非水電解液全質量に対して0.001質量% ~ 10質量%であることが好ましく、0.05質量% ~ 5質量%の範囲であることがより好ましい。上記範囲であれば、より効果的に、電池の容量を維持しながら、電池保存時における開放電圧の低下を抑制することができる。

#### 【0071】

〔一般式(V)で表される電解質化合物、ジフロロリン酸リチウム〕

本発明の非水電解液は、前述の一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物に加え、更に、下記一般式(V)で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウム(LiOP(O)F<sub>2</sub>)の少なくとも一方を含有することが好ましい。

これにより、電池の容量維持性能を改善しながら電池の充電保存時における開放電圧の低下を抑制できることに加え、初期及び充電保存時における電池の低温放電特性を向上さ

10

20

30

40

50

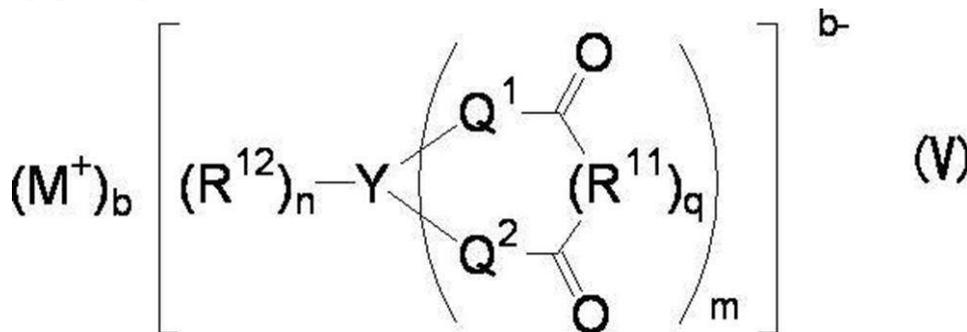
せることができる。即ち、本発明の非水電解液が、前述の一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物、及び、下記一般式 ( V ) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウム (  $\text{LiOP}(\text{O})\text{F}_2$  ) の少なくとも一方を含むことにより、電池の初期特性と電池の保存特性とを両立させることができる。

ここで、非水電解液が、前述の一般式 ( I ) で表される環状硫酸エステル化合物を含まずに下記一般式 ( V ) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウム (  $\text{LiOP}(\text{O})\text{F}_2$  ) の少なくとも一方を含有する場合、初期における電池の低温放電特性の向上の効果は得られるものの、電池の保存特性を十分に満足させることができない。即ち、この場合には、保存時の低温放電特性や保存時の容量維持性能が低下する場合があります、また、保存時の開放電圧の低下を抑制できない場合がある。

以下、一般式 ( V ) で表される電解質化合物について説明する。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 6 】



【 0 0 7 3 】

〔一般式 ( V ) において、Mは、アルカリ金属、Yは、遷移元素、周期律表の13族、14族又は15族元素を表し、bは1~3の整数、mは1~4の整数、nは0~8の整数、qは0又は1を表す。R<sup>11</sup>は、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、又は炭素数6~20のハロゲン化アリーレン基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、またqが1でmが2~4の場合にはm個のR<sup>11</sup>はそれぞれが結合していてもよい。 ) を表し、R<sup>12</sup>は、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また、nが2~8の場合にはn個のR<sup>12</sup>はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。 )、又は-Q<sup>3</sup>R<sup>13</sup>を表す。Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、O、SまたはNR<sup>14</sup>を表し、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数6~20のハロゲン化アリール基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、R<sup>13</sup>および/またはR<sup>14</sup>が複数個存在する場合はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。 ) を表す。〕

【 0 0 7 4 】

一般式 ( V ) で表される電解質化合物において、Mは、アルカリ金属であり、Yは、遷移金属、又は周期表の13族、14族もしくは15族元素である。Yとしては、このうちAl、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf又はSbであることが好ましく、Al、BまたはPであることがより好ましい。YがAl、BまたはPの場合には、アニオン化合物の合成が比較的容易になり、製造コストを抑えることができる。アニオンの価数およびカチオンの個数を表すbは1~3の整数であり、1であることが好ましい。bが3より大きい場合は、アニオン化合物の塩が混合有機溶媒に溶解しにくくなる傾向があるので好ましくない。また、定数m、nは、配位子の数に関係する値であり、Mの種類によって決まってくるものであるが、mは1~4の整数、nは0~8の整数である。定数qは、0または1である。qが0の

10

20

30

40

50

場合には、キレートリングが五員環となり、 $q$ が1の場合にはキレートリングが六員環となる。

【0075】

$R^{11}$ は、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基又は炭素数6~20のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基又はハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、これらの基の水素原子の代わりに、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、又は水酸基を置換基として含んでもよい。また、これらの基の炭素元素の代わりに、窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子が導入された構造であってもよい。また、 $q$ が1で $m$ が2~4のときには、 $m$ 個の $R^{11}$ はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

10

【0076】

$R^{12}$ は、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基又は $-Q^3R^{13}$  ( $Q^3$ 、 $R^{13}$ については後述する。)を表す。

$R^{12}$ におけるこれらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基又はハロゲン化アリール基は、 $R^{11}$ と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでもよく、また、 $n$ が2~8のときには $n$ 個の $R^{12}$ は、それぞれ結合して環を形成してもよい。 $R^{12}$ としては、電子吸引性の基が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

20

【0077】

$Q^1$ 、 $Q^2$ 及び $Q^3$ は、それぞれ独立に、O、S又は $NR^{14}$ を表す。つまり、配位子はこれらヘテロ原子を介してYに結合することになる。

【0078】

$R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数6~20のハロゲン化アリール基を表す。これらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又はハロゲン化アリール基は、 $R^{11}$ と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでもよい。また、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は複数個存在する場合にはそれぞれが結合して環を形成してもよい。

30

【0079】

Mにおけるアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。このうち、リチウムが特に好ましい。

$n$ としては、0~4の整数が好ましい。

【0080】

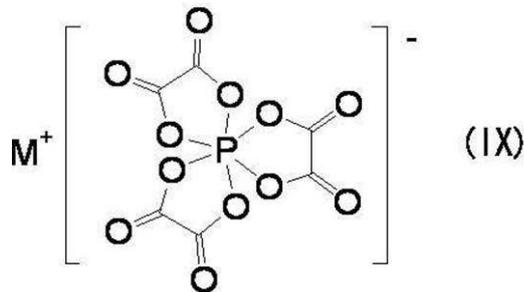
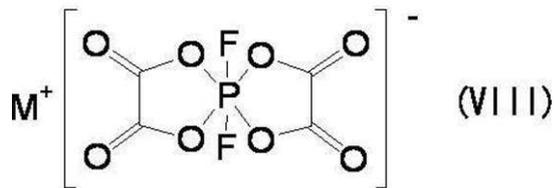
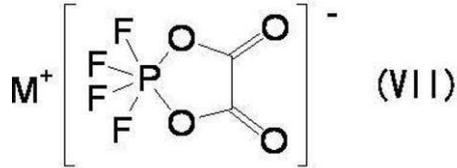
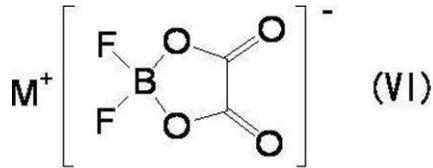
本発明の非水電解液が一般式(V)で表される電解質化合物を含む場合、本発明の非水電解液は前記一般式(V)で表される化合物を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

40

また、一般式(V)で表される電解質化合物は、下記一般式(VI)で表される化合物、下記一般式(VII)で表される化合物、下記一般式(VIII)で表される化合物、及び、下記一般式(IX)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることがより好ましい。一般式(VI)~(IX)で表される化合物において、Mがリチウム、ナトリウム、又はカリウムである化合物が、一般式(V)で表される電解質化合物の更に好ましい化合物として挙げられ、特に好ましくは、一般式(VIII)においてMがリチウムである化合物である。

【0081】

【化17】



【0082】

〔一般式(VI)~(IX)中、Mは一般式(V)におけるMと同義である。〕

【0083】

前記一般式(V)で表される電解質化合物の合成方法としては、たとえば一般式(VI)で表される化合物の場合は、非水溶媒中でLiBF<sub>4</sub>とこのLiBF<sub>4</sub>に対して2倍モルのリチウムアルコキッドとを反応させた後、シュウ酸を添加して、ホウ素に結合しているアルコキッドをシュウ酸に置換する方法等がある。

また、一般式(VII)で表される化合物の場合には、非水溶媒中でLiPF<sub>6</sub>とこのLiPF<sub>6</sub>に対して1倍モルのシュウ酸とを反応させて、リンに結合しているフッ素原子をシュウ酸で置換する方法等がある。

また、一般式(VIII)で表される化合物の場合には、非水溶媒中でLiPF<sub>6</sub>とこのLiPF<sub>6</sub>に対して2倍モルのシュウ酸とを反応させて、リンに結合しているフッ素原子をシュウ酸で置換する方法等がある。

また、一般式(IX)で表される化合物の場合には、非水溶媒中でLiPF<sub>6</sub>とこのLiPF<sub>6</sub>に対して3倍モルのシュウ酸とを反応させて、リンに結合しているフッ素原子をシュウ酸で置換する方法等がある。

これらの場合には、アニオン化合物のリチウム塩を得ることができる。

【0084】

本発明の非水電解液が前記一般式(V)で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方を含む場合、該一般式(V)で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方の含有量(2種以上である場合には総含有量)は、非水電解液全質量に対して0.001質量%~10質量%であることが好ましく、0.05質量%~5質量%の範囲であることがより好ましい。この範囲において、より効果的に、電池の低温特性の改善と、電池の保存特性の改善と、を両立することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 5 】

また、本発明の非水電解液が前記一般式（V）で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方を含む場合において、前述の一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物の含有量（2種以上である場合には総含有量）は、非水電解液全質量に対して0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%の範囲であることがより好ましい。この範囲において、より効果的に、電池の低温放電特性の改善と、電池の保存特性の改善と、を両立することができる。

## 【 0 0 8 6 】

本発明の非水電解液は、前記一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物（並びに、必要に応じ用いられる、前記一般式（V）で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方）以外のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、公知のものを任意に含むことができる。

本発明の非水電解液が含むことが好ましいその他の成分について説明する。非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

## 【 0 0 8 7 】

また、本発明の非水電解液が含むことが好ましいその他の成分としては、本発明の効果をより効果的に得る観点より、例えば、後述の一般式（X）または後述の一般式（XI）で表される化合物の少なくとも1種が挙げられる。

## 【 0 0 8 8 】

## 〔非水溶媒〕

本発明に係る非水溶媒は、種々公知のものを適宜選択することができるが、環状の非プロトン性溶媒及び/又は鎖状の非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。

電池の安全性の向上のために、溶媒の引火点の向上を志向する場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

## 〔環状の非プロトン性溶媒〕

環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、環状スルホン、環状エーテルを用いることができる。

環状の非プロトン性溶媒は単独で使用してもよいし、複数種混合して使用してもよい。

環状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%～100質量%、さらに好ましくは20質量%～90質量%、特に好ましくは30質量%～80質量%である。このような比率にすることによって、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活物質に黒鉛を使用した電池の場合は、エチレンカーボネートがより好ましい。また、これら環状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

## 【 0 0 9 0 】

環状カルボン酸エステルとして、具体的には - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、あるいはメチル - ブチロラクトン、エチル - ブチロラクトン、エチル - バレロラクトンなどのアルキル置換体などを例示することができる。

環状カルボン酸エステルは、蒸気圧が低く、粘度が低く、かつ誘電率が高く、電解液の引火点と電解質の解離度を下げることなく電解液の粘度を下げるることができる。このため、電解液の引火性を高くすることなく電池の放電特性に関わる指標である電解液の伝導度を高めることができるという特徴を有するので、溶媒の引火点の向上を指向する場合は、前記環状の非プロトン性溶媒として環状カルボン酸エステルを使用することが好ましい。環状カルボン酸エステルの中でも、 - ブチロラクトンが最も好ましい。

また、環状カルボン酸エステルは、他の環状の非プロトン性溶媒と混合して使用するこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。例えば、環状カルボン酸エステルと、環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートとの混合物が挙げられる。

【0091】

環状スルホンの例としては、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルプロピルスルホンなどが挙げられる。

環状エーテルの例としてジオキサランを挙げることができる。

【0092】

〔鎖状の非プロトン性溶媒〕

本発明の鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、鎖状リン酸エステルなどを用いることができる。

鎖状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%~100質量%、さらに好ましくは20質量%~90質量%、特に好ましくは30質量%~80質量%である。

鎖状カーボネートとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルペンチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネート、エチルヘプチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルヘキシルカーボネート、エチルヘキシルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルオクチルカーボネート、エチルオクチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

【0093】

鎖状カルボン酸エステルとして具体的には、ピバリン酸メチルなどが挙げられる。

鎖状エーテルとして具体的には、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

鎖状リン酸エステルとして具体的には、リン酸トリメチルなどが挙げられる。

【0094】

〔溶媒の組み合わせ〕

本発明に係る非水電解液で使用する非水溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。また、環状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、又は環状の非プロトン性溶媒及び鎖状のプロトン性溶媒を混合して用いてもよい。電池の負荷特性、低温特性の向上を特に意図した場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒を組み合わせ使用することが好ましい。

さらに、電解液の電気化学的安定性から、環状の非プロトン性溶媒には環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒には鎖状カーボネートを適用することが最も好ましい。また、環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートの組み合わせによっても電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

【0095】

環状カーボネートと鎖状カーボネートの組み合わせとして、具体的には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネ

10

20

30

40

50

ートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、5：95～80～20、さらに好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温又は低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

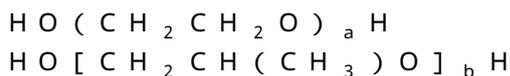
#### 【0096】

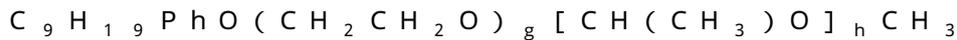
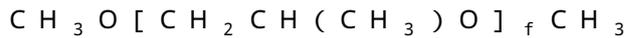
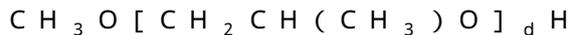
環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートの組み合わせの例として、具体的には、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネート、  
 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとスルホラン、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとスルホラン、  
 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとスルホラン、  
 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとスルホラン、  
 - ブチロラクトンとスルホランとジメチルカーボネートなどが挙げられる。

#### 【0097】

〔その他の溶媒〕

本発明に係る非水電解液は、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよい。他の溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリブチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸トリメチルシリル等のホウ素化合物、及び下記的一般式で表されるポリエチレングリコール誘導体などを挙げることができる。





(Phはフェニル基)



前記式中、 $a \sim f$ は、 $5 \sim 250$ の整数、 $g \sim j$ は $2 \sim 249$ の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。

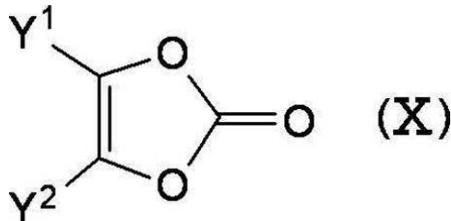
【0098】

〔一般式(X)で表される化合物〕

本発明の非水電解液には、一般式(X)で表される化合物を含有することができる。本発明の非水電解液が一般式(X)で表される化合物を含有する形態は、負極の表面皮膜形成の点で好ましい。

【0099】

【化18】



【0100】

前記一般式(X)中、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を示す。

【0101】

一般式(X)で表される化合物としては、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、プロピルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネートなどが例示される。これらのうちでビニレンカーボネートが最も好ましい。

【0102】

本発明の非水電解液が前記一般式(X)で表される化合物を含む場合、本発明の非水電解液は前記一般式(X)で表される化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

一般式(X)で表される化合物の含有量(2種以上である場合には総含有量)は、目的に応じて適宜選択できるが、非水電解液全質量に対して、 $0.001$ 質量%~ $10$ 質量%が好ましく、 $0.05$ 質量%~ $5$ 質量%であることが更に好ましい。

【0103】

〔一般式(XI)で表される化合物〕

本発明に係る非水電解液は、一般式(XI)で表される化合物を含有することができる。本発明の非水電解液が一般式(XI)で表される化合物を含有する形態は、負極の表面皮膜形成の点で好ましい。

【0104】

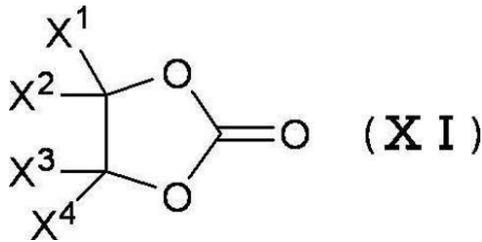
10

20

30

40

【化19】



【0105】

前記一般式 (XI) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は、各々独立に、フッ素原子により置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を示す。ただし、 $X^1$  ~  $X^4$  が同時に水素原子であることはない。

10

【0106】

一般式 (XI) 中、 $X^1$  ~  $X^4$  のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、例えばフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピルなどが挙げられる。

【0107】

一般式 (XI) で表される化合物としては公知のものを使用でき、たとえば、4 - フルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5 - トリフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5, 5 - テトラフルオロエチレンカーボネートなどの、エチレンカーボネートにおいて 1 ~ 4 個の水素がフッ素により置換されたフッ素化エチレンカーボネートが挙げられる。これらの中でも、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロエチレンカーボネートが最も望ましい。

20

【0108】

本発明の非水電解液が前記一般式 (XI) で表される化合物を含む場合、本発明の非水電解液は前記一般式 (XI) で表される化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。

一般式 (XI) で表される化合物の含有量 (2 種以上である場合には総含有量) は、目的に応じて適宜選択できるが、非水電解液全質量に対して、0.001 質量% ~ 10 質量% が好ましく、0.05 質量% ~ 5 質量% であることが更に好ましい。

30

【0109】

〔電解質〕

本発明の非水電解液においては、種々の電解質を用いることができ、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

本発明の非水電解液における電解質としては、前記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方を用いてもよいし、前記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムとは構造が異なるその他の電解質 (以下、単に「その他の電解質」ともいう) を用いてもよいし、前記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方とその他の電解質とを併用してもよい。

40

特に、本発明の非水電解液が、前記一般式 (V) で表される電解質化合物及びジフロロリン酸リチウムの少なくとも一方とその他の電解質とを含む場合には、通常、非水電解液用の電解質の基本的性能である電気伝導性が保持されることに加え、電池性能 (特に初期及び充電保存時における電池の低温放電特性) も更に向上する。更に、前記一般式 (V) で表される電解質化合物、ジフロロリン酸リチウム、及びその他の電解質のうちの少なくとも一つがリチウムイオンを含む場合には、リチウムイオンの安定的な供給源となる。

【0110】

前記その他の電解質の具体例としては、 $(C_2H_5)_4NPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NClO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NASF_6$ 、 $(C_2H_5)_4N_2Si$

50

$F_6$ 、 $(C_2H_5)_4NOSO_2C_kF_{(2k+1)}$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $(C_2H_5)_4NPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$  ( $n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)などのテトラアルキルアンモニウム塩、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $Li_2SiF_6$ 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$  ( $n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で表されるリチウム塩も使用することができる。

【0111】

$LiC(SO_2R^7)(SO_2R^8)(SO_2R^9)$ 、 $LiN(SO_2OR^{10})(SO_2OR^{11})$ 、 $LiN(SO_2R^{12})(SO_2R^{13})$  (ここで $R^7\sim R^{13}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基である)。これらの電解質は単独で使用してもよく、また2種類以上を混合してもよい。

10

これらのうち、特にリチウム塩が望ましく、さらには、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiNSO_2[C_kF_{(2k+1)}]_2$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$  ( $n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)が好ましい。

電解質は、通常は、非水電解質中に $0.1\text{mol/L}\sim 3\text{mol/L}$ 、好ましくは $0.5\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ の濃度で含まれることが好ましい。

【0112】

本発明の非水電解液において、非水溶媒として、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状カルボン酸エステルを併用する場合には、特に $LiPF_6$ を含有することが望ましい。 $LiPF_6$ は、解離度が高いため、電解液の伝導度を高めることができ、さらに負極上での電解液の還元分解反応を抑制する作用がある。 $LiPF_6$ は単独で使用してもよいし、 $LiPF_6$ とそれ以外の電解質を使用してもよい。それ以外の電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができるが、前述のリチウム塩の具体例のうち $LiPF_6$ 以外のリチウム塩が好ましい。

20

具体例としては、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]_2$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]$  ( $k=1\sim 8$ の整数)などが例示される。

【0113】

リチウム塩中に占める $LiPF_6$ の比率は、1質量%~100質量%、好ましくは10質量%~100質量%、さらに好ましくは50質量%~100質量%が望ましい。このような電解質は、 $0.1\text{mol/L}\sim 3\text{mol/L}$ 、好ましくは $0.5\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ の濃度で非水電解液中に含まれることが好ましい。

30

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液、電気化学キャパシタ用の非水電解液、電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサー用の電解液としても用いることができる。

【0114】

<リチウム二次電池>

本発明のリチウム二次電池は、負極と、正極と、前記本発明の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常、負極と正極との間にセパレータが設けられている。

40

【0115】

(負極)

前記負極を構成する負極活物質は、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれた少なくとも1種(単独で用いてもよい、これらの2種以上を含む混合物を用いてもよい)を用いることができる。

リチウム(又はリチウムイオン)との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げることができる。また、チタン酸リチウムでも良い。

50

これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（人造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。前記炭素材料の形態は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

#### 【0116】

前記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500 以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソペースピッチカーボンファイバー（MCF）などが例示される。

前記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。また、黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したもの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

10

#### 【0117】

これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。前記炭素材料としては、特にX線解析で測定した（002）面の面間隔 $d(002)$ が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。また、炭素材料としては、真密度が $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

#### 【0118】

20

（正極）

前記正極を構成する正極活物質としては、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{LiFePO}_4$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属又はリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属との複合酸化物と、炭素材料と、の混合物を用いることもできる。

30

上記の正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。正極活物質は導電性が不十分である場合には、導電性助剤とともに使用して正極を構成することができる。導電性助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカ、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

#### 【0119】

（セパレータ）

前記セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁し且つリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。

前記多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。

40

特に、多孔性ポリオレフィンが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、又は多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムを例示することができる。多孔性ポリオレフィンフィルム上には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーティングされてもよい。

前記高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。

本発明の非水電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

#### 【0120】

（電池の構成）

50

本発明のリチウム二次電池は、前記の負極活物質、正極活物質及びセパレータを含む。

本発明のリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

本発明の非水電解質二次電池の例として、図1に示すコイン型電池が挙げられる。

図1に示すコイン型電池では、円盤状負極2、電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を注入したセパレータ5、円盤状正極1、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板7、8が、この順序に積層された状態で、正極缶3（以下、「電池缶」ともいう）と封口板4（以下、「電池缶蓋」ともいう）との間に収納される。正極缶3と封口板4とはガスケット6を介してかしめ密封する。

10

#### 【0121】

なお、本発明のリチウム二次電池は、負極と、正極と、前記本発明の非水電解液とを含むリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

即ち、本発明のリチウム二次電池は、まず、負極と、正極と、前記本発明の非水電解液と、を含む充放電前のリチウム二次電池を作製し、次いで、該充放電前のリチウム二次電池を1回以上充放電させることによって作製されたリチウム二次電池（充放電されたリチウム二次電池）であってもよい。

#### 【0122】

本発明の実施形態の非水電解液及びその非水電解液を用いたリチウム二次電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノートパソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

20

#### 【実施例】

#### 【0123】

以下に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。なお、以下の実施例において、「%」は質量%を表す。

#### 【0124】

以下、一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物の合成例を示す。

30

#### 〔合成例1〕

< 4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2 , 2 - ジオキソ - 1 , 3 , 2 - ジオキサチオラン ( 例示化合物 1 ) の合成 >

#### 【0125】

#### (工程1)

Tetrahedron: Asymmetry, 1999, vol.10, (24), p.4755-4762に記載の方法に従い、グリセロール(36.8g)および塩化チオニル(47.6g)から、4 - ヒドロキシメチル - 2 - オキソ - 1 , 3 , 2 - ジオキサチオランを47.0g(収率85%)得た。

#### 【0126】

40

#### (工程2)

上記4 - ヒドロキシメチル - 2 - オキソ - 1 , 3 , 2 - ジオキサチオラン(6.91g, 50.0mol)をテトラヒドロフラン(140ml)に溶かし、氷冷下、トリエチルアミン(13.9ml, 100mmol)およびメタンスルホニルクロリド(4.3ml, 55mmol)を加え、3時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を希塩酸水溶液および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=2/3)にて精製し、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2 - オキソ - 1 , 3 , 2 - ジオキサチオラン(9.47g, 収率88%)を得た。

上記化合物のNMR測定結果は以下の通りであった。

50

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.23 - 5.16 (0.6 H, m), 4.85 - 4.79 (1.0 H, m), 4.64 - 4.31 (3.4 H, m), 3.11 (1.2 H, s), 3.09 (1.8 H, s)

【0127】

(工程3)

過ヨウ素酸ナトリウム (11.2 g, 52.3 mmol) および三塩化ルテニウム (0.45 g, 2.2 mmol) をアセトニトリル (90 ml) および水 (10 ml) の混合溶媒に加え、室温で、4-メチルスルホニルオキシメチル-2-オキソ-1,3,2-ジオキサチオラン (9.42 g, 43.6 mmol) のアセトニトリル溶液 (20 ml) を滴下した。室温で3時間攪拌後、反応液に2-プロパノール (1 ml) を加え1時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル (300 ml) で希釈した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) にて精製し、例示化合物1 (5.96 g, 収率59%) を得た。

10

例示化合物1のNMR測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.23 - 5.15 (1 H, m), 4.83 (1 H, dd,  $J = 9.3, 6.9$ ), 4.66 (1 H, dd,  $J = 9.3, 5.9$ ), 4.57 (1 H, dd,  $J = 12.5, 4.3$ ), 4.47 (1 H, dd,  $J = 12.5, 4.6$ ), 3.15 (3 H, s) .

【0128】

〔合成例2〕

20

<4-エチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン (例示化合物2) の合成>

上記例示化合物1の合成における工程2において、メタンサルホニルクロライドをエタンサルホニルクロライドに替えたこと以外は例示化合物1の合成と同様の操作を行い、例示化合物2 (3.37 g, 収率63%) を得た。

例示化合物2のNMR測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.23 - 5.16 (1 H, m), 4.83 (1 H, dd,  $J = 9.2, 6.6$ ), 4.65 (1 H,  $J = 9.2, 5.9$ ), 4.52 (1 H, dd,  $J = 12.5, 4.0$ ), 4.47 (1 H, dd,  $J = 12.5, 4.0$ ), 3.26 (2 H, q,  $J = 7.6$ ), 1.48 (3 H, t,  $J = 7.6$ )

30

【0129】

〔合成例3〕

<ビス((2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート (例示化合物16) 合成>

【0130】

(工程1)

上記例示化合物1の合成における工程1と同様の操作を行い、4-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1,3,2-ジオキサチオランを得た。

【0131】

40

(工程2)

工程1で得た4-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1,3,2-ジオキサチオラン (2.40 g, 17.4 mmol) を塩化メチレン (50 ml) に溶かし、氷冷下、トリエチルアミン (3.6 ml, 26 mmol) および塩化チオニル (0.89 ml, 8.7 mmol) を加え、18時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎ、塩化メチレンで抽出した。抽出液を希塩酸水溶液および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル系) にて精製し、ビス((2-オキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート (2.33 g, 収率83%) を得た。

上記化合物のNMR測定結果は以下の通りであった。

50

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.17 - 5.12 (1.2 H, m), 4.83 - 4.74 (2 H, m), 4.62 - 4.58 (1.4 H, m), 4.45 - 4.30 (2.7 H, m), 4.26 - 4.03 (2.6 H, m).

【0132】

(工程3)

過ヨウ素酸ナトリウム (5.26 g, 24.6 mmol) および三塩化ルテニウム (0.15 g, 0.72 mmol) をアセトニトリル (45 ml) および水 (5 ml) の混合溶媒に加え、室温で、ビス((2-オキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート (2.33 g, 7.23 mmol) のアセトニトリル溶液 (4 ml) を滴下した。室温で3時間攪拌後、反応液に2-プロパノール (3 ml) を加え1時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル (100 ml) で希釈した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。

10

残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) にて精製し、例示化合物16 (1.88 g, 収率77%) を得た。

例示化合物16のNMR測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.66 - 5.58 (2 H, m), 5.10 (2 H, dd,  $J = 9.5, 7.2$ ), 4.93 - 4.86 (4 H, m), 4.81 - 4.75 (2 H, m).

【0133】

[合成例4]

< 1, 2:3, 4-ジ-0-スルファニル-メゾ-エリスリトール (例示化合物22a) の合成 >

20

【0134】

(工程1)

合成例1の工程1の方法に従い、メゾ-エリスリトール (6.11 g) および塩化チオニル (14.88 g) から、ジ-0-スルフィニル-メゾ-エリスリトールを10.53 g (収率98%) 得た。

【0135】

(工程2)

過ヨウ素酸ナトリウム (69.50, 325 mmol) および三塩化ルテニウム (2.72 g, 13.1 mmol) をアセトニトリル (580 ml) および水 (70 ml) の混合溶媒に加え、室温で、上記で得たジ-0-スルフィニル-メゾ-エリスリトール (28.0 g, 130.9 mmol) のアセトニトリル溶液 (100 ml) を滴下した。室温で3時間攪拌後、反応液に2-プロパノール (10 ml) を加え1時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル (500 ml) で希釈した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) にて精製後、得られた結晶を酢酸エチル (100 ml) で洗浄した。混合物をろ過後、減圧下乾燥し、例示化合物22a (8.47 g, 収率26%) を得た。

30

例示化合物22aのNMR測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, acetone- $d_6$ ) (ppm): 5.76 - 5.69 (1 H, m), 5.26 - 5.18 (1 H, m), 5.10 - 5.00 (1 H, m)

40

【0136】

[合成例5]

< 1, 2:3, 4-ジ-0-スルファニル-D, L-スレイトール (例示化合物22b) の合成 >

【0137】

(工程1)

テトラヒドロフラン (100 ml) にイミダゾール (43.2 g, 635 mmol) を溶かし、氷冷下、塩化チオニル (23.5 g, 199 mmol) を加えた。反応液を室温

50

で3時間攪拌後、生じた塩をろ別し、スルフィニルジイミダゾール溶液を得た。

別途フラスコに、DL-スレイトール(10.0g, 79.4mmol)をテトラヒドロフラン(50ml)に混合したなかに、上記で得られたスルフィニルジイミダゾール溶液を、氷冷下、滴下した。室温まで温度を上げ、3時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を希塩酸水溶液および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その溶液を濃縮し、粗生成物として、ジ-O-スルフィニル-D, L-スレイトールを17.56g得た。

【0138】

(工程2)

過ヨウ素酸ナトリウム(40.76g, 190mmol)および三塩化ルテニウム(1.65g, 7.9mmol)をアセトニトリル(170ml)および水(17ml)の混合溶媒に加え、室温で、上記で得たジ-O-スルフィニル-D, L-スレイトール(17.56g, 79.4mmol)のアセトニトリル溶液(35ml)を滴下した。室温で3時間攪拌後、反応液に2-プロパノール(10ml)を加え1時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル(200ml)で希釈した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。

残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)にて精製後、得られた結晶を酢酸エチル(50ml)で洗浄した。混合物をろ過後、減圧下乾燥し、例示化合物22b(6.55g, 収率34%)を得た。

例示化合物22bのNMR測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz, acetone- $d_6$ ) (ppm): 5.72 - 5.65 (1H, m), 5.22 - 5.14 (1H, m), 5.04 - 4.96 (1H, m)

【0139】

以上、一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物の合成例として、例示化合物1、例示化合物2、例示化合物16、例示化合物22a、例示化合物22bの合成例を説明したがその他の一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物についても上記合成例と同様の方法により合成できる。

【0140】

[実施例1-1]

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

<負極の作製>

人造黒鉛20質量部、天然黒鉛系黒鉛80質量部、カルボキシメチルセルロース1質量部及びSBRラテックス2質量部を水溶媒で混練してペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 $\mu\text{m}$ の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は10 $\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、充填密度は1.5 $\text{g}/\text{ml}$ であった。

【0141】

<正極の作製>

LiCoO<sub>2</sub>を90質量部、アセチレンブラック5質量部及びポリフッ化ビニリデン5質量部を、N-メチルピロリジノン溶媒として混練してペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ の帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質層とからなるシート状の正極を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は30 $\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、充填密度は2.5 $\text{g}/\text{ml}$ であった。

【0142】

<非水電解液の調製>

非水溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とメ

10

20

30

40

50

チルエチルカーボネート（EMC）とをそれぞれ34：33：33（質量比）の割合で混合した中に、電解質であるLiPF<sub>6</sub>を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が1モル/リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、添加剤として、前記合成例1で得られた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加して、非水電解液を得た。

#### 【0143】

<コイン型電池の作製>

上述の負極を直径14mmで、上述の正極を直径13mmで、それぞれ円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極（負極及び正極）を得た。また厚さ20μmの微多孔性ポリエチレンフィルムを直径17mmの円盤状に打ち抜きセパレータを得た。

得られたコイン状の負極、セパレータ及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶（2032サイズ）内に積層し、非水電解液20μlを注入してセパレータと正極と負極に含漬させた。

更に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm）及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより電池を密封し、直径20mm、高さ3.2mmの図1で示す構成を有するコイン型のリチウム二次電池（以下、「コイン型電池」又は「試験用電池」と称することがある）を作製した。

得られたコイン型電池（試験用電池）について、充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

#### 【0144】

[評価方法]

<電池の充放電特性評価>

試験用電池を、25℃の恒温槽中で1mA定電流かつ4.2V定電圧で充電し、この25℃の恒温槽中で1mA定電流で2.85Vまで放電するサイクルを10サイクル行った。その際、1サイクル目の充電容量[mAh]及び放電容量[mAh]から初回の充放電効率を、下記式にて計算した。

得られた結果を表1に示す。

#### 【0145】

初回の充放電効率 [%]

= 1サイクル目の放電容量 [mAh] / 1サイクル目の充電容量 [mAh] × 100 [%]

#### 【0146】

更に、定電圧4.2Vで充電し、充電したコイン型電池を80℃の恒温槽内に3日間保存（以下、この操作を「高温保存試験」とする）した後、初回の放電容量と同様の方法で高温保存試験後の放電容量[mAh]を測定し、下記式にて高温保存試験後の容量維持率を計算した。

得られた結果を表1に示す。

#### 【0147】

高温保存試験後の容量維持率 [%]

= 高温保存試験後の放電容量 [mAh] / 1サイクル目の放電容量 [mAh] × 100

#### 【0148】

<電池の開放電圧測定>

高温保存試験後の開放電圧を測定し、開放電圧低下率を下式により計算した。

得られた開放電圧低下率を、後述する〔比較例1-1〕の開放電圧低下率を100として比較した。

表1に、〔比較例1-1〕の開放電圧低下率を100としたときの開放電圧低下率（相対値）を示す。

#### 【0149】

開放電圧低下率 [%]

$= (4.2 - \text{高温保存試験後の開放電圧 [V]}) / 4.2 \times 100 [\%]$

【0150】

〔実施例1-2〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が0.2質量%となるように変更したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0151】

〔実施例1-3〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が1.0質量%となるように変更したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0152】

〔実施例1-4〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が1.5質量%となるように変更したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0153】

〔実施例1-5〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物2〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0154】

〔実施例1-6〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物16〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0155】

〔実施例1-7〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物22a〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加したこと以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表1に示す。

【0156】

10

20

30

40

50

## 〔実施例 1 - 8 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 2 2 a 〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が 0 . 2 質量%となるように変更したこと以外は、実施例 1 - 7 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 7 〕

## 〔実施例 1 - 9 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 2 2 a 〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が 1 . 0 質量%となるように変更したこと以外は、実施例 1 - 7 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 8 〕

## 〔実施例 1 - 1 0 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 2 2 a 〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が 1 . 5 質量%となるように変更したこと以外は、実施例 1 - 7 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 9 〕

## 〔実施例 1 - 1 1 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 2 2 a 〕の添加量を、非水電解液全質量に対する含有量が 2 . 0 質量%となるように変更したこと以外は、実施例 1 - 7 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 0 〕

## 〔実施例 1 - 1 2 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕に代えて、〔例示化合物 2 2 b 〕を、非水電解液全質量に対する含有量が 0 . 5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 1 〕

## 〔比較例 1 - 1 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕を添加しなかったこと以外は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 2 〕

## 〔比較例 1 - 2 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕に代えて、環状硫酸エステルとして下記比較化合物 1 を、非水電解液全質量に対する含有量が 0 . 5 質量%

10

20

30

40

50

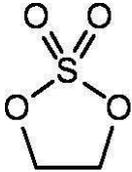
となるように添加した以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物 1 は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物（以下、「比較環状硫酸エステル化合物」ともいう）である。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 3 】

【 化 2 0 】



比較化合物 1

10

【 0 1 6 4 】

〔 比較例 1 - 3 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1〕に代えて、環状硫酸エステルとして比較化合物 2 を、非水電解液全質量に対する含有量が 0.5 質量%となるように添加した以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物 2 は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物（比較環状硫酸エステル化合物）である。

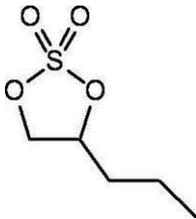
得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

20

評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 5 】

【 化 2 1 】



比較化合物 2

30

【 0 1 6 6 】

【表 1】

	非水電解液用添加剤		性能評価		
	環状硫酸 エステル化合物	含有量 (質量%)	初回効率 [%]	高温保存試験後 の容量維持率 [%]	開放電圧 低下率 (※1)
実施例 1-1	例示化合物 1	0.5	91	91	89
実施例 1-2		0.2	91	91	87
実施例 1-3		1.0	91	90	88
実施例 1-4		1.5	91	90	88
実施例 1-5	例示化合物 2	0.5	92	93	81
実施例 1-6	例示化合物 16	0.5	91	93	87
実施例 1-7	例示化合物 22a	0.5	92	90	94
実施例 1-8		0.2	92	89	86
実施例 1-9		1.0	93	90	87
実施例 1-10		1.5	92	91	92
実施例 1-11		2.0	93	90	93
実施例 1-12	例示化合物 22b	0.5	93	87	82
比較例 1-1	なし	—	91	85	100
比較例 1-2	比較化合物 1	0.5	92	93	148
比較例 1-3	比較化合物 2	0.5	91	92	123

## 【0167】

( 1 ) 「開放電圧低下率」は、比較例 1 - 1 の開放電圧低下率 (%) を 100 としたときの相対値である。

## 【0168】

表 1 に示すように、環状硫酸エステル化合物を含有しない比較例 1 - 1 に比較し、実施例 1 - 1 ~ 1 - 12 では、初回効率を維持し、容量維持率を改善しながら、高温保存試験後の開放電圧の低下が抑制されていた。

一方、比較環状硫酸エステル化合物である比較化合物 1 及び 2 を添加した比較例 1 - 2 及び 1 - 3 では高温保存試験後の開放電圧低下の増大が確認された。

## 【0169】

〔実施例 2 - 1〕

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

< 負極の作製 >

実施例 1 - 1 と同様にして負極を作製した。

## 【0170】

< 正極の作製 >

実施例 1 - 1 の  $\text{LiCoO}_2$  の代わりに  $\text{LiMnO}_2$  を使用したこと以外は実施例 1 - 1 同様にペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ  $20 \mu\text{m}$  の帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質とからなるシート状の正極を

10

20

30

40

50

得た。このときの正極活物質層の塗布密度は  $32 \text{ mg/cm}^2$  であり、充填密度は  $2.7 \text{ g/ml}$  であった。

【0171】

<非水電解液の調製>

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（EMC）とをそれぞれ34：33：33（質量比）の割合で混合した中に、電解質であるLiPF<sub>6</sub>を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が1モル/リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、添加剤として、前記合成例1で得られた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕とビニレンカーボネート（VC）とを、非水電解液全質量に対する含有量がそれぞれ1.0質量%となるように添加して、非水電解液を得た。

10

<コイン型電池の作製>

実施例1-1において、正極及び非水電解液を、上記で得られた正極及び非水電解液に変更したこと以外は実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

<電池の評価>

得られたコイン型電池について、実施例1-1と同様にして充放電特性評価及び開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表2に示す。

【0172】

〔実施例2-2〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物22a〕を、非水電解液全質量に対する含有量が1.0質量%となるように添加したこと以外は、実施例2-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例2-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表2に示す。

20

【0173】

〔比較例2-1〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕を添加しなかったこと以外は実施例2-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例2-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表2に示す。

30

【0174】

〔比較例2-2〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、環状硫酸エステルとして上記比較化合物1を、非水電解液全質量に対する含有量が1.0質量%となるように添加した以外は、実施例2-1と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物1は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物である。

得られたコイン型電池について、実施例2-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表2に示す。

40

【0175】

〔比較例2-3〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、環状硫酸エステルとして上記比較化合物2を、非水電解液全質量に対する含有量が1.0質量%となるように添加した以外は、実施例2-1と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物2は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物である。

得られたコイン型電池について、実施例2-1と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

50

評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 6 】

【表 2】

	非水電解液用添加剤				性能評価		
	環状硫酸 エステル化合物	含有量 (質量%)	併用 添加剤	含有量 (質量%)	初回効率 [%]	高温保存試験後 の容量維持率 [%]	開放電圧 低下率 (※1)
実施例 2-1	例示化合物 1	1.0	VC	1.0	92	89	80
実施例 2-2	例示化合物 22a	1.0	VC	1.0	92	86	86
比較例 2-1	なし	—	VC	1.0	91	83	92
比較例 2-2	比較化合物 1	1.0	VC	1.0	92	79	107
比較例 2-3	比較化合物 2	1.0	VC	1.0	91	77	112

10

【 0 1 7 7 】

( 1 ) 「開放電圧低下率」は、比較例 1 - 1 の開放電圧低下率 ( % ) を 1 0 0 としたときの相対値である。

20

【 0 1 7 8 】

表 2 に示すように、環状硫酸エステル化合物を含有しない比較例 2 - 1 に比較し、実施例 2 - 1 及び 2 - 2 では、初回効率を維持し、容量維持率を改善しながら、高温保存試験後の開放電圧の低下が抑制されていた。

一方、比較環状硫酸エステル化合物である比較化合物 1 及び 2 を添加した比較例 2 - 2 及び 2 - 3 では高温保存試験後の開放電圧低下の増大が確認された。

【 0 1 7 9 】

〔実施例 3 - 1〕

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

< 負極の作製 >

実施例 1 - 1 と同様にして負極を作製した。

30

【 0 1 8 0 】

< 正極の作製 >

実施例 2 - 1 と同様にして正極を作製した。

【 0 1 8 1 】

< 非水電解液の調製 >

ビニレンカーボネートの代わりにフルオロエチレンカーボネート ( F E C ) を用いた以外は実施例 2 - 1 と同様にして非水電解液を得た。

< コイン型電池の作製 >

実施例 2 - 1 において、非水電解液を、上記で得られた非水電解液に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

40

< 電池の評価 >

得られたコイン型電池について、実施例 2 - 1 と同様にして充放電特性評価及び開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 2 】

〔実施例 3 - 2〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1〕に代えて、〔例示化合物 2 2 a〕を、非水電解液全質量に対する含有量が 1 . 0 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 3 - 1 と同様にしてコイン型のリチウム二次電池を得た。

50

得られたコイン型電池について、実施例 3 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 3 】

〔 比較例 3 - 1 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕を添加しなかったこと以外は実施例 3 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 3 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 8 4 】

〔 比較例 3 - 2 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕に代えて、環状硫酸エステルとして、上記比較化合物 1 を、非水電解液全質量に対する含有量が 1 . 0 質量 % となるように添加した以外は、実施例 3 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物 1 は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物である。

得られたコイン型電池について、実施例 3 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 8 5 】

〔 比較例 3 - 3 〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕に代えて、環状硫酸エステルとして、上記比較化合物 2 を、非水電解液全質量に対する含有量が 1 . 0 質量 % となるように添加した以外は、実施例 3 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物 2 は、本発明の範囲外の環状硫酸エステル化合物である。

得られたコイン型電池について、実施例 3 - 1 と同様にして充放電特性評価と開放電圧の測定を実施した。

評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 6 】

【表 3】

30

	非水電解液用添加剤				性能評価		
	環状硫酸 エステル化合物	含有量 (質量%)	併用 添加剤	含有量 (質量%)	初回効率 [%]	高温保存試験後 の容量維持率 [%]	開放電圧 低下率 (※1)
実施例 3-1	例示化合物 1	1.0	FEC	1.0	91	88	87
実施例 3-2	例示化合物 22a	1.0	FEC	1.0	92	86	89
比較例 3-1	なし	—	FEC	1.0	92	76	105
比較例 3-2	比較化合物 1	1.0	FEC	1.0	92	80	114
比較例 3-3	比較化合物 2	1.0	FEC	1.0	92	79	126

40

【 0 1 8 7 】

( 1 ) 「開放電圧低下率」は、比較例 1 - 1 の開放電圧低下率 ( % ) を 1 0 0 としたときの相対値である。

【 0 1 8 8 】

表 3 に示すように、環状硫酸エステル化合物を含有しない比較例 3 - 1 に比較し、実施例 3 - 1 及び 3 - 2 では、初回効率を維持し、容量維持率を改善しながら、高温保存試験

50

後の開放電圧の低下が抑制されていた。

一方、比較環状硫酸エステル化合物である比較化合物 1 及び 2 を添加した比較例 3 - 2 及び 3 - 3 では、高温保存試験後の開放電圧低下の増大が確認された。

【 0 1 8 9 】

〔実施例 4 - 1 〕

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

< 負極の作製 >

実施例 1 - 1 と同様にして負極を作製した。

【 0 1 9 0 】

< 正極の作製 >

実施例 1 - 1 と同様にして正極を作製した。

【 0 1 9 1 】

< 非水電解液の調製 >

非水溶媒としてエチレンカーボネート ( E C ) とジメチルカーボネート ( D M C ) とメチルエチルカーボネート ( E M C ) とをそれぞれ 3 4 : 3 3 : 3 3 ( 質量比 ) の割合で混合した中に、電解質である  $LiPF_6$  を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が 1 モル / リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、添加剤として、前記合成例 1 で得られた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 1 〕、および、一般式 ( V ) で表される電解質化合物として一般式 ( VIII ) で表される化合物であって前記 M がリチウムである化合物を、非水電解液全質量に対する含有量がそれぞれ 0 . 5 質量 % となるように添加して、非水電解液を得た。

なお、下記表 4 中では、一般式 ( V ) で表される電解質化合物を「式 ( V ) の化合物」と表記し、一般式 ( VIII ) で表される化合物であって前記 M がリチウムである化合物を、「式 ( VIII ) ( M = Li ) 」と表記する。

【 0 1 9 2 】

< コイン型電池の作製 >

実施例 1 - 1 において、非水電解液を、上記で得られた非水電解液に変更したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池 ( 試験用電池 ) について、下記の評価を実施した。

【 0 1 9 3 】

[ 評価方法 ]

< 電池の初期特性、初期抵抗値 ( - 2 0 ) 測定 >

電池の初期特性の評価として、以下のようにして初期抵抗値 ( - 2 0 ) を測定した。初期抵抗値 ( - 2 0 ) が低いほど良好である。

上記コイン型電池を定電圧 4 . 0 V で充電し、次いで、該充電後のコイン型電池を恒温槽内で - 2 0 に冷却し、 - 2 0 において 0 . 2 m A 定電流で放電し、放電開始から 1 0 秒間における電位低下を測定することにより、コイン型電池の直流抵抗 [ ] を測定し、この値を初期抵抗値 ( - 2 0 ) とした。得られた初期抵抗値 ( - 2 0 ) について、 [ 比較例 1 - 1 ] の初期抵抗値を 1 0 0 としたときの相対値を求めた。

初期抵抗値 ( - 2 0 ) の相対値を表 4 に示す。

【 0 1 9 4 】

電池の保存特性については、下記の容量維持率、開放電圧低下率、および抵抗維持率で評価した。ここで、容量維持率が高いほど電池の保持特性が良好であり、開放電圧低下率が低いほど電池の保持特性が良好であり、抵抗維持率が低いほど電池の保持特性が良好である。

【 0 1 9 5 】

< 電池の保存特性、容量維持率測定 >

上記コイン型電池について、実施例 1 - 1 における「高温保存試験後の容量維持率 [ % ] 」と同様にして、容量維持率を測定した。

得られた結果を表 4 に示す。

10

20

30

40

50

## 【0196】

<電池の保存特性、開放電圧低下率測定>

上記コイン型電池について、実施例1-1における「電池の開放電圧低下率〔%〕」と同様にして、開放電圧低下率を測定した。

得られた結果を表4に示す。

## 【0197】

<電池の保存特性、抵抗維持率(-20)測定>

初期抵抗値測定後のコイン型電池を定電圧4.2V充電し、充電したコイン型電池を80の恒温槽内に3日間保存(以下、この操作を「高温保存試験」とする)した後、高温保存試験後における抵抗値を、初期抵抗値(-20)と同様の方法(即ち、-20の条件下)で測定し、電池の抵抗維持率(-20)を下式より計算した。

得られた結果を表4に示す。

## 【0198】

保存特性、抵抗維持率(-20)

$$= (\text{高温保存試験後の抵抗値}[\quad] / \text{初期抵抗値}[\quad]) / (\text{比較例1-1での高温保存後の抵抗値}[\quad] / \text{比較例1-1での初期抵抗値}[\quad])$$

## 【0199】

〔実施例4-2〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物22a〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加したこと以外は実施例4-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例4-1と同様にして各測定を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0200】

〔実施例4-3〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物22b〕を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加したこと以外は実施例4-1と同様にして、コイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例4-1と同様にして各測定を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0201】

〔比較例1-1〕

前述の方法により比較例1-1のコイン型電池を得た。なお、比較例1-1における非水電解液には、一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物も一般式(V)で表される電解質化合物も含まれていない。

得られたコイン型電池について、実施例4-1と同様にして各測定を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0202】

〔比較例4-1〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物1〕を添加しなかったこと以外は実施例4-1と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例4-1と同様にして各測定を実施した。評価結果を表4に示す。

## 【0203】

10

20

30

40

【表 4】

	非水電解液用添加剤				初期特性	保存特性		
	環状硫酸 エステル 化合物	含有量 (質量%)	式(V)の 化合物	含有量 (質量%)	初期抵抗値 (-20°C) (※1)	容量維持率 [%]	開放電圧 低下率 (※2)	抵抗維持率 (-20°C)
実施例 4-1	例示化合物 1	0.5	式(VII) (M = Li)	0.5	95	91	92	0.90
実施例 4-2	例示化合物 22a	0.5	式(VII) (M = Li)	0.5	92	90	97	0.93
実施例 4-3	例示化合物 22b	0.5	式(VII) (M = Li)	0.5	92	90	97	0.93
比較例 1-1	なし	—	なし	—	100	85	100	1.00
比較例 4-1	なし	—	式(VII) (M = Li)	0.5	87	85	106	1.08

10

## 【0204】

(1) 初期特性としての「抵抗値(-20°C)」は、比較例1-1の初期抵抗値を100としたときの相対値である。

(2) 保存特性としての「開放電圧低下率」は、比較例1-1の開放電圧低下率(%)を100としたときの相対値である。

## 【0205】

表4に示すように、添加剤を含有しない比較例1-1と比べ、実施例4-1~4-3では、初期特性として低温抵抗値を有意に低減することができており、また保存特性として容量維持率、開放電圧低下率、低温抵抗維持率を有意に改善することができている。

20

一方、比較例4-1で示したように、一般式(V)で表される電解質化合物のみを添加した場合は、初期特性としての低温抵抗値の低減には効果があるものの、保存特性全般に渡って十分な効果を得ることができない。

## 【0206】

## 〔実施例5-1〕

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

## &lt;負極の作製&gt;

実施例1-1と同様にして負極を作製した。

30

## 【0207】

## &lt;正極の作製&gt;

実施例1-1と同様にして正極を作製した。

## 【0208】

## &lt;非水電解液の調製&gt;

非水溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とメチルエチルカーボネート(EMC)とをそれぞれ34:33:33(質量比)の割合で混合した中に、電解質であるLiPF<sub>6</sub>を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が1モル/リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、添加剤として、前記合成例1で得られた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物22a〕、および、ジフロロリン酸リチウム(LiOP(O)F<sub>2</sub>)を、非水電解液全質量に対する含有量がそれぞれ0.5質量%となるように添加して、非水電解液を得た。

40

## 【0209】

## &lt;コイン型電池の作製&gt;

実施例1-1において、非水電解液を、上記で得られた非水電解液に変更したこと以外は実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池(試験用電池)について、実施例4-1と同様にして評価を実施した。評価結果を表5に示す。

## 【0210】

50

## 〔比較例 1 - 1〕

前述の方法により比較例 1 - 1 のコイン型電池を得た。なお、比較例 1 - 1 における非水電解液には、一般式 (1) で表される環状硫酸エステル化合物もジフロロリン酸リチウム ( $\text{LiOP}(\text{O})\text{F}_2$ ) も含まれていない。

得られたコイン型電池について、実施例 5 - 1 と同様にして各測定を実施した。評価結果を表 5 に示す。

## 【0211】

## 〔比較例 5 - 1〕

非水電解液の調製に用いた環状硫酸エステル化合物〔例示化合物 22a〕を添加しなかったこと以外は実施例 5 - 1 と同様にしてコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 5 - 1 と同様にして各測定を実施した。評価結果を表 5 に示す。

## 【0212】

## 【表 5】

	非水電解液用添加剤			初期特性	保存特性		
	環状硫酸 エステル 化合物	含有量 (質量%)	$\text{LiOP}(\text{O})\text{F}_2$ 含有量 (質量%)	初期抵抗値 ( $-20^\circ\text{C}$ ) (※1)	容量維持率 [%]	開放電圧 低下率 (※2)	抵抗維持率 ( $-20^\circ\text{C}$ )
実施例 5-1	例示化合物 22a	0.5	0.5	87	88	92	0.93
比較例 1-1	なし	—	なし	100	85	100	1.00
比較例 5-1	なし	—	0.5	80	81	126	1.12

## 【0213】

( 1 ) 初期特性としての「抵抗値 ( $-20^\circ\text{C}$ )」は、比較例 1 - 1 の初期抵抗値を 100 としたときの相対値である。

( 2 ) 保存特性としての「開放電圧低下率」は、比較例 1 - 1 の開放電圧低下率 (%) を 100 としたときの相対値である。

## 【0214】

表 5 に示すように、添加剤を含有しない比較例 1 - 1 と比べ、実施例 5 - 1 では、初期特性として低温抵抗値を有意に低減することができており、また保存特性として容量維持率、開放電圧低下率を良好に維持したまま低温抵抗維持率を有意に改善することができている。

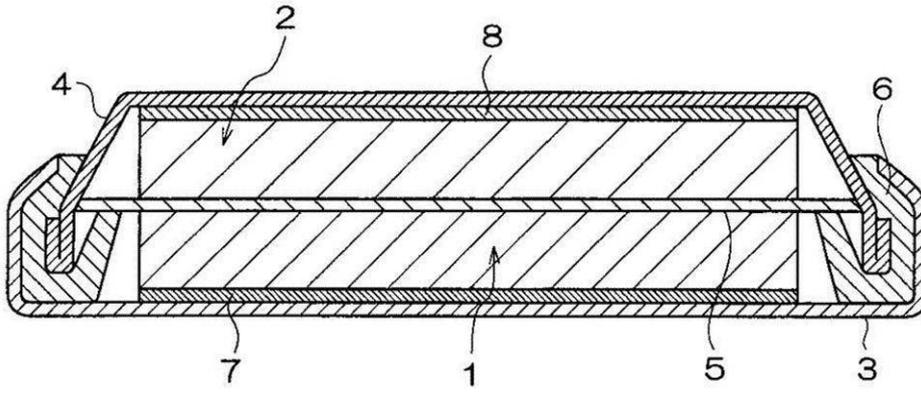
一方、比較例 5 - 1 で示したように、 $\text{LiOP}(\text{O})\text{F}_2$  で表される電解質化合物のみを添加した場合は、初期特性としての低温抵抗値の低減には効果があるものの、保存特性全般に渡って十分な効果を得ることができない。

## 【0215】

日本出願 2010 - 237173 及び日本出願 2011 - 189632 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 7 D 327/10 (2006.01) C 0 7 D 327/10

- (72)発明者 春田 佳一郎  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 野木 栄信  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 藤山 聡子  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 林 剛史  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 角田 秀俊  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 1 1 8 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 1 4 0 1 1 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 1 4 0 9 2 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 5 0 3 9 7 4 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 2 4 4 9 ( W O , A 1 )  
 Virginie Glacon et al. , Heterocyclisation of free or partially protected alditols via their bis-cyclic sulfate derivatives. , Tetrahedron Letters , 2 0 0 0 年 , Vol.41 , Pages 5053-5056  
 Charles M. Marson et al. , Synthesis of (3S,3S',4S,4S')-1,1'-ethylenedipyrrolidine-3,3',4,4'-tetraol and related diamino diols:donor-acceptor hydrogen-bonding motifs of the C2 symmetric 3,4-dihydropyrrolidine unit , Tetrahedron: Asymmetry , Elsevier Ltd. , 2 0 0 5 年 , Vol.16 , Pages 2799-2809

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7  
 C 0 7 D 3 2 7 / 1 0  
 H 0 1 M 4 / 4 0  
 H 0 1 M 4 / 5 8 7  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 8