

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5542827号
(P5542827)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(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

請求項の数 12 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-531935 (P2011-531935)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成22年9月14日 (2010.9.14)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/065867		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02011/034065	(74) 代理人	100079049
(87) 国際公開日	平成23年3月24日 (2011.3.24)		弁理士 中島 淳
審査請求日	平成23年9月22日 (2011.9.22)	(74) 代理人	100084995
(31) 優先権主張番号	特願2009-218062 (P2009-218062)		弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成21年9月18日 (2009.9.18)	(74) 代理人	100099025
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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	野木 栄信
			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

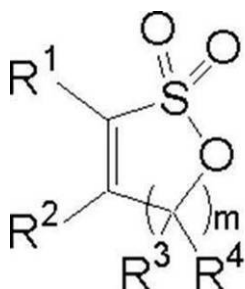
(54) 【発明の名称】 不飽和スルトン化合物を含有するリチウム二次電池用非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物を含有し、
 前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であるリチウム二次電池用非水電解液。

【化1】



(1)

〔一般式(1)中、R¹は-SiR⁵R⁶R⁷を表し、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基を表す。R⁵、R⁶およびR⁷はそれぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ま

たはフェニル基を表す。mは、1を表す。]

【請求項2】

前記一般式(1)において、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基であり、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、炭素数1~4のアルコキシ基、またはフェニル基である請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項3】

前記一般式(1)において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、ビニル基、プロペニル基、プロパルギル基、またはトリフルオロメチル基である請求項2に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

10

【請求項4】

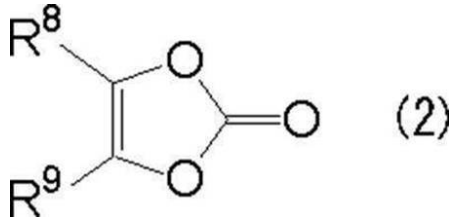
前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルホン化合物が、3-トリメチルシリル-5H-1,2-オキサチオール-2,2-ジオキシド、3-(ジメチル-t-ブチルシリル)-5H-1,2-オキサチオール-2,2-ジオキシド、3-トリイソプロピルシリル-5H-1,2-オキサチオール-2,2-ジオキシドからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項5】

さらに、下記一般式(2)で表される化合物を含有する請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

【化2】



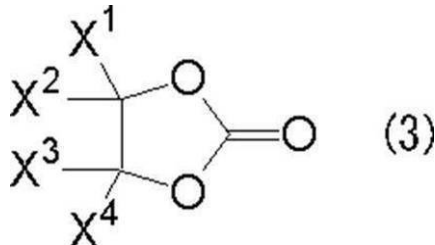
〔一般式(2)中、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、またはプロピル基を示す。〕

30

【請求項6】

さらに、下記一般式(3)で表される化合物を含有する請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【化3】



40

〔一般式(3)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または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。〕

【請求項7】

前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%~10質量%である請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

50

【請求項 8】

前記一般式(2)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%～10質量%である請求項5に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 9】

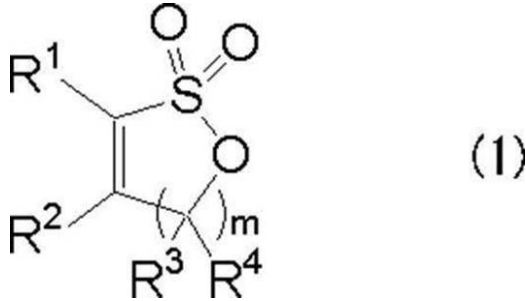
前記一般式(3)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%～10質量%である請求項6に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 10】

下記一般式(1)で表されるリチウム二次電池用添加剤。

10

【化 4】



20

〔一般式(1)中、 R^1 は $-SiR^5R^6R^7$ を表し、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または炭素数1～10のハロアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 m は、1を表す。〕

【請求項 11】

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材料、またはこれらの混合物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に記載のリチウム二次電池用非水電解液と、を含むリチウム二次電池。

30

【請求項 12】

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材料、またはこれらの混合物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に記載のリチウム二次電池用非水電解液と、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、出力特性に優れたリチウム二次電池用非水電解液(以下、単に「非水電解液」ということがある)、それをういたリチウム二次電池、電解液の添加剤として有用なりチウム二次電池用添加剤に関する。

【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、電気自動車、電力貯蔵用の電源などとして広く試用されている。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。

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

50

びに、リチウム塩および非水溶媒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、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 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に、 LiPF_6 、 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。

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。

10

【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が要望されることから、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が望まれている。

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。一般的に負極表面においては、充電条件で負極活物質中にリチウ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。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。

20

その試みとして、ビニレンカーボネート（VC）を含有させて電池の貯蔵性や抵抗を改善する試みがなされているが（例えば、特開平5-13088号公報参照。）、いまだ十分とはいえない。

また、不飽和スルトン化合物を添加剤として用いた非水電解液が記載されている（例えば、特開2002-329528号公報参照。）。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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、電池の抵抗値を低く抑えることにより電池の出力特性改善を実現する非水電解液、および、該非水電解液を用い、抵抗値が改善されたリチウム二次電池を提供することである。

30

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リチウム二次電池用添加剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

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、特定の添加剤を加えることにより、電池の抵抗上昇が抑制されること、また、そのような添加剤として新規な化合物を見出し、本発明を完成した。

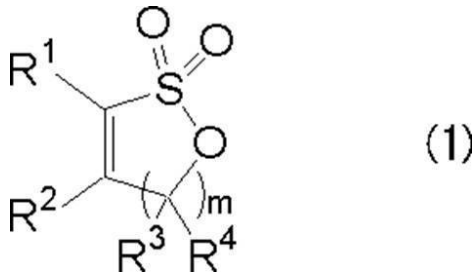
すなわち本発明は、以下のとおりである。

< 1 > シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物を含有し、前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である リチウム二次電池用非水電解液。

40

【0006】

【化1】



【0007】

〔一般式(1)中、 R^1 は $-SiR^5R^6R^7$ を表し、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 m は、1を表す。〕

10

【0008】

<2> 前記一般式(1)において、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基であり、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、炭素数1~4のアルコキシ基、またはフェニル基である<1>に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

<3> 前記一般式(1)において、 R^2 、 R^3 および R^4 が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、ビニル基、プロペニル基、プロパルギル基、またはトリフルオロメチル基である<2>に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

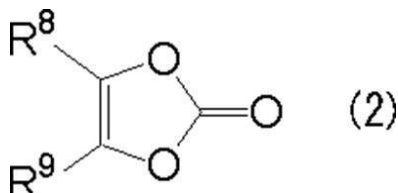
<4> 前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物が、3-トリメチルシリル-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド、3-(ジメチル-t-ブチルシリル)-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド、3-トリイソプロピルシリル-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシドからなる群より選択される少なくとも1種である<1>に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

<5> さらに、下記一般式(2)で表される化合物を含有する<1>~<4>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【0009】

【化2】



【0010】

〔一般式(2)中、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、またはプロピル基を示す。〕

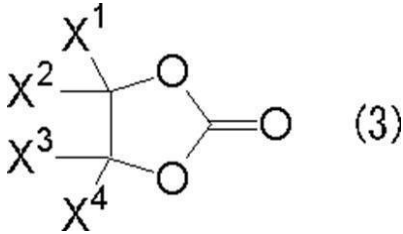
40

【0011】

<6> さらに、下記一般式(3)で表される化合物を含有する<1>~<5>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【0012】

【化3】



【0013】

〔一般式(3)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または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

【0014】

<7> 前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%~10質量%である<1>~<6>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

<8> 前記一般式(2)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%~10質量%である<5>~<7>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

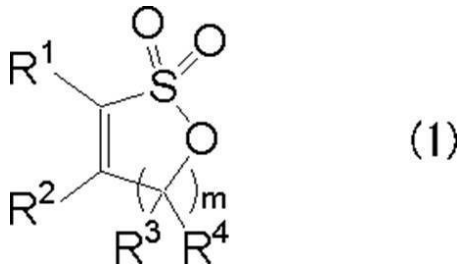
<9> 前記一般式(3)で表される化合物の含有量が、リチウム二次電池用非水電解液全質量に対して0.001質量%~10質量%である<6>~<8>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

20

<10> 下記一般式(1)で表されるリチウム二次電池用添加剤。

【0015】

【化4】



30

【0016】

〔一般式(1)中、 R^1 は $-SiR^5R^6R^7$ を表し、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 m は、1を表す。〕

【0023】

<11> 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材料、またはこれらの混合物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>~<9>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液と、を含むリチウム二次電池。

40

<12> 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材料、またはこれらの混合物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>~<9>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用非水電解液と、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】

50

【0024】

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、電池の抵抗値を低く抑え、電池の高出力化を実現できる非水電解液及び該非水電解液を用いた抵抗値が改善された高出力の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を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【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最良の形態】

10

【0026】

本発明の不飽和スルトン化合物、それを用いた非水電解液、およびその非水電解液を用いたリチウム二次電池について具体的に説明する。

【0027】

〔シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物〕

本発明の非水電解液は、シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物を含有する。本発明の非水電解液に用いられるシリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物とは、分子内に不飽和結合と、シリコン原子（ケイ素原子）を含む置換基を有するスルトン化合物であれば、特に制限なく使用できる。

シリコン原子を含む置換基は、不飽和スルトン骨格と直接結合していてもよく、また、連結基を介して不飽和スルトン骨格と結合していてもよい。シリコン原子を含む置換基と不飽和スルトン骨格との間の連結基としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及び、アルキレン基などを例示することができる。

20

シリコン原子を含む置換基としては、 $-SiR^5R^6R^7$ 基が好ましい。また、不飽和スルトン化合物としては $-SiR^5R^6R^7$ 基が直接、不飽和スルトン骨格と結合している化合物が好ましい。ここで、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。

本発明の不飽和スルトン化合物が有するシリコン原子を含む置換基の数も任意であるが、1個~4個の範囲で含むことが好ましく、より好ましくは、1個~2個の範囲である。

30

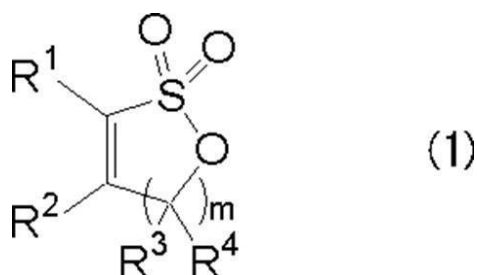
【0028】

前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルトン化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましく挙げられる。

下記一般式(1)で表される化合物は、リチウム二次電池用添加剤として有用である。

【0029】

【化7】



40

【0030】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくともひとつは $-SiR^5R^6R^7$ である。

50

ここで、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。

m は、1、2 または 3 を表す。 m が 2 または 3 を表すとき、複数存在する R^3 および R^4 は同一でも互いに異なっていてもよい。

【0031】

前記一般式(1)中、「ハロゲン原子」とは、例えば、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。

一般式(1)中、「炭素数 1 ~ 10 のアルキル基」とは、炭素数が 1 ないし 10 個である直鎖または分岐鎖アルキル基であり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、2-メチルブチル、1-メチルペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、3,3-ジメチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルが具体例として挙げられる。

一般式(1)中、「炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基」とは、炭素数が 2 ないし 10 個である直鎖または分岐鎖アルケニル基であり、ビニル、アリル、ブテニル、ブテン-3-イル、ペンテニル、ペンテン-4-イル、ヘキセニル、ヘキセン-4-イル、ヘキセン-5-イル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニルが具体例として挙げられる。

一般式(1)中、「炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基」とは、炭素数が 2 ないし 10 個である直鎖または分岐鎖アルキニル基であり、エチニル、プロパルギル、ブチン-4-イル、ブチン-3-イル、ペンチニル、ペンチン-4-イル、ヘキシニル-4-イル、ヘキシニル-5-イル、ヘプチン-7-イル、オクチン-8-イル、ノニン-9-イル、デシン-10-イルが具体例として挙げられる。

【0032】

一般式(1)中、「炭素数 1 ~ 10 のハロアルキル基」とは、炭素数が 1 ないし 10 個である直鎖または分岐鎖アルケニル基であり、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロノニル、パーフルオロデシル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロイソブチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル、プロモメチル、プロモエチル、プロモプロピル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピルが具体例として挙げられる。

一般式(1)中、「炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基」とは、炭素数 1 乃至 6 個の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基であり、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシが具体例として挙げられる。

【0033】

なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくともひとつは $-SiR^5R^6R^7$ を表すが、ここで、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はフェニル基を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、又はフェニル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 4 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又はフェニル基がより好ましい。

$-SiR^5R^6R^7$ としては、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基などのトリアルキルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルジビニルシリル基、ジメチルアリルシリル基などのアルケニル基を有するシリル基、ジメチルエチニルシリル基、ジメチルプロパルギルシリル基などのアルキニル基を有するシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル

10

20

30

40

50

基、トリフェニルシリル基などのフェニル基を有するシリル基、などが挙げられ、好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリエチルプロピルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメチルフェニルシリル基である。

一般式(1)における各置換基のうち、少なくとも1つは、 $-SiR^5R^6R^7$ を表すが、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち1つまたは2つが $-SiR^5R^6R^7$ であることが好ましい。

【0034】

前記一般式(1)中の R^1 として、好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数1~10のハロアルキル基であり、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル基である。

10

前記一般式(1)中の R^1 として、更に好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、又は炭素数1~6のハロアルキル基であり、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル基である。

前記一般式(1)中の R^1 として、特に好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ であり、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基又はフェニル基である。

20

【0035】

前記一般式(1)中の R^2 として、好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数1~10のハロアルキル基であり、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル基である。

前記一般式(1)中の R^2 として、更に好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、又は炭素数1~6のハロアルキル基であり、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル基である。

30

前記一般式(1)中の R^2 として、特に好ましくは、水素原子、フッ素原子、メチル基、又は $-SiR^5R^6R^7$ を表し、ここで R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基又はフェニル基である。

【0036】

前記一般式(1)中の R^3 および R^4 として、好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数1~10のハロアルキル基を表し、ここで R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル基である。

40

前記一般式(1)中の R^3 および R^4 として、更に好ましくは、 $-SiR^5R^6R^7$ 、水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、又は炭素数1~6のハロアルキル基を表し、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェニル

50

基である。

前記一般式(1)中の R^3 および R^4 として、特に好ましくは、水素原子、フッ素原子、メチル基、又は $-SiR^5R^6R^7$ を表し、ここで、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基又はフェニル基である。

【0037】

前記一般式(1)中、 m は、1、2又は3であり、好ましくは1又は2であり、より好ましくは1である。

【0038】

また、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、前記一般式(1)の形態としては、 R^1 が $-SiR^5R^6R^7$ であり、 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基であり(より好ましくは、 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、ビニル基、プロペニル基、プロパルギル基、またはトリフルオロメチル基であり)、 m が1または2であり、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基、炭素数1~4のアルコキシ基、またはフェニル基である形態も好適である。

10

【0039】

また、前記一般式(1)の形態としては、 R^1 が水素原子であって、 R^2 がトリメチルシリル基であって、 R^3 がメチル基であって、 R^4 がメチル基であって、 m が1である組み合わせである形態以外の形態であることも好ましい。

20

【0040】

本発明における一般式(1)で表される化合物の具体例〔例示化合物1~例示化合物3〕を、一般式(1)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」がエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iso-Pr」はイソプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はターシャリブチル基を、「Ph」は、フェニル基を、「vinyl」は、ビニル基を「allyl」は、アリル基をそれぞれ表す。

30

なお、下記例示化合物中、 m が2または3の化合物において、 R^3 および R^4 はすべて同一で水素原子を示す。

【0041】

【化 8】

例示化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m
1	SiMe ₃	H	H	H	1
2	SiMe ₃	H	H	H	2
3	SiMe ₃	H	H	H	3
4	SiEt ₃	H	H	H	1
5	SiPr ₃	H	H	H	1
6	Si(iso-Pr) ₃	H	H	H	1
7	Si(iso-Pr) ₃	H	H	H	1
8	Si(iso-Pr) ₃	H	H	H	1
9	Si(OMe) ₃	H	H	H	1
10	Si(OEt) ₃	H	H	H	1
11	SiMe ₂ (tBu)	H	H	H	1
12	SiMe ₂ Pr	H	H	H	1
13	SiMe ₂ (iso-Pr)	H	H	H	1
14	SiMe ₂ (vinyl)	H	H	H	1
15	SiMe ₂ (allyl)	H	H	H	1
16	SiMe(OMe) ₂	H	H	H	1
17	SiMe ₃	H	H	Me	1
18	SiEt ₃	H	H	Me	1
19	SiPr ₃	H	H	Me	1
20	Si(iso-Pr) ₃	H	H	Me	1
21	Si(iso-Pr) ₃	H	H	Me	1
22	Si(iso-Pr) ₃	H	H	Me	1
23	Si(OMe) ₃	H	H	Me	1
24	Si(OEt) ₃	H	H	Me	1
25	SiMe ₂ (tBu)	H	H	Me	1
26	SiMe ₂ Pr	H	H	Me	1
27	SiMe ₂ (iso-Pr)	H	H	Me	1
28	SiMe ₂ (vinyl)	H	H	Me	1
29	SiMe ₂ (allyl)	H	H	Me	1
30	SiMe(OMe) ₂	H	H	Me	1
31	H	SiMe ₃	H	H	1
32	H	SiMe ₃	Me	Me	1
33	H	SiMe ₃	H	H	2

10

20

30

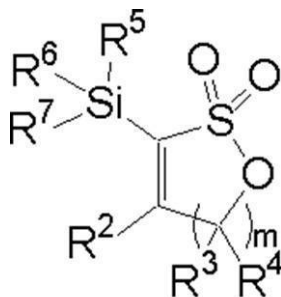
【 0 0 4 2 】

前記一般式(1)で表される化合物としては、該化合物において - Si R⁵ R⁶ R⁷ を R¹ の位置に有する、下記一般式(1b)で表される化合物がより好ましい。

下記一般式(1b)で表される化合物は、リチウム二次電池の添加剤として有用である。

【 0 0 4 3 】

【化 9】



(1b)

40

50

【0044】

上記一般式(1b)中、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、または炭素数1~10のハロアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 、および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 m は、1または2であり、 m が2を表すとき、複数存在する R^3 および R^4 は同一でも互いに異なってもよい。

【0045】

一般式(1b)における R^2 、 R^3 および R^4 は、 $-SiR^5R^6R^7$ でないことを除けば一般式(1)における R^2 、 R^3 および R^4 と同義である。一般式(1b)における R^2 、 R^3 および R^4 の好ましい範囲も、 $-SiR^5R^6R^7$ でないことを除けば一般式(1)における R^2 、 R^3 および R^4 との好ましい範囲と同様である。

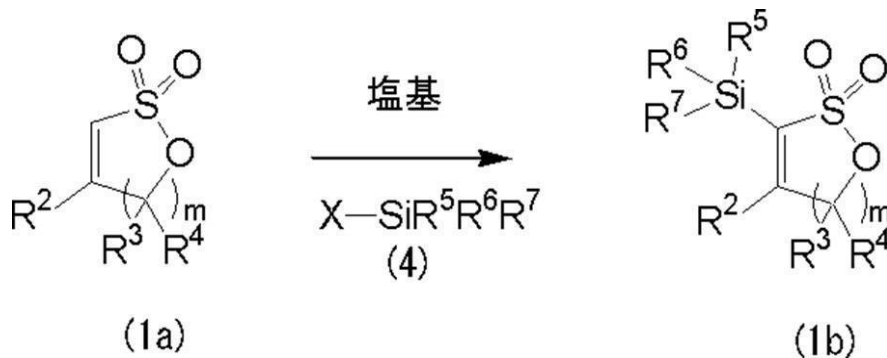
また、一般式(1b)における R^5 、 R^6 および R^7 は、一般式(1)における R^5 、 R^6 および R^7 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0046】

前記一般式(1)または(1b)で表される不飽和スルトン化合物は、例えば、以下に記載する方法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。

【0047】

【化10】



【0048】

上記製造方法について、説明する。

前記一般式(1)または(1b)で表される不飽和スルトン化合物は、一般式(1a)で表される不飽和スルトン化合物を、溶媒存在下、塩基で処理後、一般式(4)で表されるシリル化合物と反応させることにより製造することができる。

一般式(1a)、(1b)、及び一般式(4)中、 R^2 ~ R^7 は、前記一般式(1)または(1b)における R^2 ~ R^7 と同義であり、 X はハロゲン原子またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を示す。

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、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；または、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、リチウムジイソプロピルアミド及びリチウムビストリメチルシリルアミド等のような有機金属類等が挙げられ、好適には、金属水素化物、或いは有機塩基類であり、より好適には、リチウムジイソプロピルアミド及びリチウムビストリメチルシリルアミドである。

【0049】

反応に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または、これらの混合溶媒が挙げられ、好適には、エーテル類、脂肪族炭化水素

10

20

30

40

50

類または芳香族炭化水素類であり、より好適には、テトラヒドロフランまたはトルエンである。

溶媒の量は、化合物(1a) 1 mol に対し、通常、1.0 ~ 20 リットルを用いることができ、好適には、1.0 ~ 10 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、-90 ~ 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、-70 ~ 0 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、6 分間 ~ 48 時間の範囲で行うことができ、好適には、10 分間 ~ 24 時間である。

本工程に使用される化合物(1a) は、市販品であるか、既知の方法によって製造される。例えば Synlett, 2002, 2019-2022; Heterocycles, 1982, 19, 2247-2250 の記載にしたがって製造される。

本発明の一般式(1)において、 $R^2 \sim R^4$ がシリル基である化合物は、例えば Journal of Organometallic Chemistry, 1977, 141, 23-34 に記載の方法によって製造される。

上記一般式(1)又は一般式(1b)で表される化合物に代表される、シリコン原子を置換基として有する不飽和スルホン化合物は、リチウム二次電池添加剤、特に、後述するリチウム二次電池の非水電解液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、電池の経時的な抵抗上昇を抑制し、高出力化を実現させる。

【0050】

<非水電解液>

本発明の非水電解液は、前記シリコン原子を含む置換基を有する不飽和スルホン化合物を含有することを特徴とするが、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に含まれる前記不飽和スルホン化合物は、1種のみであっても、2種以上を併用してもよい。

本発明の非水電解液に含まれる前記不飽和スルホン化合物の含有量は、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、電池の経時的な抵抗上昇をより抑制し、更なる高出力化を達成することができる。

【0051】

次に、非水電解液の他の成分について説明する。非水電解液は、一般的には、非水電解質および非水溶媒を含有する。

〔非水溶媒〕

本発明における非水溶媒は、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/また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。

【0052】

〔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

10

20

30

40

50

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。

【0053】

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/または鎖状カーボネートとの混合物が挙げられる。

【0054】

環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/また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メチル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。

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ソランを挙げることができる。

【0055】

〔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。

【0056】

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。

【0057】

〔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種類または複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを1種類または複数種類用いても、また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と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/また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。

【0058】

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、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることが

10

20

30

40

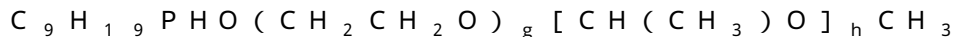
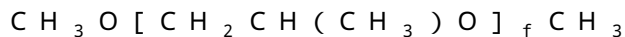
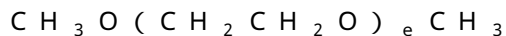
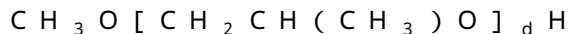
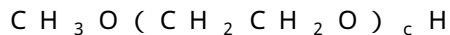
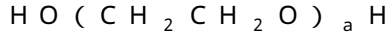
50

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。

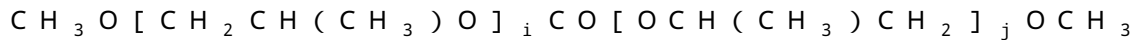
【0059】

〔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、5～250の整数、 $g \sim j$ は2～249の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。

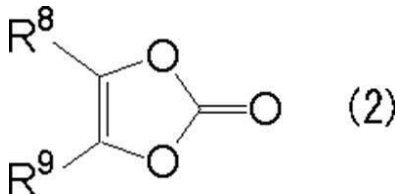
【0060】

〔一般式(2)で表される化合物〕

本発明の非水電解液は、一般式(2)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(2)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。

【0061】

【化11】



【0062】

前記一般式(2)中、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、またはプロピル基を示す。

一般式(2)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。

一般式(2)で表される化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、非水電解液全量に対して、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。

【0063】

〔一般式(3)で表される化合物〕

本発明の非水電解液は、一般式(3)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(3)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。

【0064】

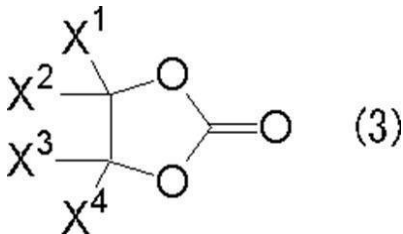
10

20

30

40

【化12】



【0065】

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

10

一般式(3)中、 $X^1 \sim X^4$ 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。

一般式(3)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

一般式(3)で表される化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、非水電解液全量に対して、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。

【0066】

〔電解質〕

本発明の非水電解液は、種々公知の電解質を使用することができ、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。

電解質の具体例としては、 $(C_2H_5)_4NPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NClO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NASF_6$ 、 $(C_2H_5)_4N_2SiF_6$ 、 $(C_2H_5)_4NOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1 \sim 8$ 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。

30

【0067】

$LiC(SO_2R^7)(SO_2R^8)(SO_2R^9)$ 、 $LiN(SO_2OR^{10})(SO_2OR^{11})$ 、 $LiN(SO_2R^{12})(SO_2R^{13})$ (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。

40

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。

本発明における電解質は、通常は、非水電解質中に0.1モル/リットル~3モル/リットル、好ましくは0.5モル/リットル~2モル/リットルの濃度で含むことが好ましい。

【0068】

本発明の非水電解液において、非水溶媒として、 γ -ブチロラクトンなどの環状カルボ

50

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。

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

【0069】

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モル/リットル ~ 3モル/リットル、好ましくは0.5モル/リットル ~ 2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれることが好ましい。

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。

【0070】

<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。

【0071】

(負極)

前記負極を構成する負極活物質としては、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・脱ドーブ可能な遷移金属窒素化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、またはこれらの混合物のいずれかをを用いることができる。リチウム(またはリチウムイオン)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ができる。

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、人造黒鉛、天然黒鉛、非晶質炭素、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。

【0072】

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、非晶質炭素と黒鉛とを混合したものも使用することができる。

【0073】

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1.70g/cm³以上である黒鉛また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。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

(正極)

前記正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 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また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

10

合酸化物と、炭素材料と、の混合物を用いることもできる。
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。正極活物質は通常導電性が不十分であるため、導電性助剤とともに使用して正極を構成する。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ー、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

【 0 0 7 5 】

(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。

20

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、また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。

【 0 0 7 6 】

(電池の構成)

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

40

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

50

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。

【実施例】

【0079】

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。

以下、本発明の新規不飽和スルトン化合物の合成例を示す。

なお、以下で示す5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシドとは、1, 3-プロパ-1-エンスルトンと同義である。

【0080】

〔合成例1：3-トリメチルシリル-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド(例示化合物1)の合成〕

5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド(1.00g, 8.32mmol)を、テトラヒドロフラン(30ml)に溶かし、-78℃に冷却下、リチウムビストリメチルシリルアミド(1.14mol/L THF溶液、7.7ml, 8.7mmol)を加え、2時間攪拌した。続いて、同温度で、トリメチルシリルクロリド(1.2ml, 9.2mmol)を加え、-78℃で、2時間攪拌した。反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液および水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を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=1/2)にて精製し、例示化合物1(570.6mg, 収率35.7%)を得た。

例示化合物1のNMR測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃) (ppm): 6.87(1H, t, J=2.0Hz), 5.01(2H, d, J=2.0Hz), 0.37(9H, s)

【0081】

〔合成例2：3-トリイソプロピルシリル-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド(例示化合物6)の合成〕

トリメチルシリルクロリドに換えて、トリイソプロピルシリルトリフルオロメタンスルホネートを用いた他は、前記合成例1と同様の合成法にて、例示化合物6(1.07g, 収率46.5%)を合成した。

例示化合物6のNMR測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃) (ppm): 6.93(1H, t, J=2.0), 5.06(2H, d, J=2.0), 1.36(9H, m), 1.16(24H, d, 7.2)

【0082】

〔合成例3：3-(ジメチル-t-ブチルシリル)-5H-1, 2-オキサチオール-2, 2-ジオキシド(例示化合物11)の合成〕

トリメチルシリルクロリドに換えて、ジメチルtert-ブチルシリルトリフルオロメタンスルホネートを用いた他は、前記合成例1と同様の合成法にて、例示化合物11(430mg, 収率22.1%)を合成した。

例示化合物11のNMR測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃) (ppm): 6.91(1H, t, J=2.0), 5.03(2H, d, J=2.0), 1.00(9H, s), 0.33(6H, s)

【0083】

〔実施例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 μm 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と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 mg/cm^2 であり、充填密度は 1.5 g/ml であった。

【0084】

< 正極の作製 >

LiMn_2O_4 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に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 μm 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得た。このときの正極活物質層の塗布密度は 30 mg/cm^2 であり、充填密度は 2.5 g/ml であった。

【0085】

< 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_6 を溶解して、電解質濃度が 1 モル/リットルとなるように調製した。

前記で得られた溶液に対して、添加剤として、前記合成例 1 で得られたシリコン原子を置換基として有する不飽和スルトン化合物〔例示化合物 1〕とビニレンカーボネートとを、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。

【0086】

< コイン型電池の作製 >

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

得られた負極、セパレータ及び正極を、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 20 μl 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 1.2 mm、直径 16 mm) 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 20 mm、高さ 3.2 mm 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、試験用電池と称する) を作製した。

得られたコイン型電池 (試験用電池) について、初期特性評価を実施した。

【0087】

[評価方法]

< 電池の初期特性評価 >

上記試験用電池を、1 mA 定電流かつ 4.2 V 定電圧で充電し、1 mA 定電流で 2.85 V まで放電を 10 サイクル行った。その際、1 サイクル目の充電容量 [mAh]、また、放電容量 [mAh] から初回の充放電効率を下記式にて計算を行った。

【0088】

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] \times 100 [%]

10

20

30

40

50

]

【0089】

更に、定電圧4.0V充電し、Solartronを用いて、恒温槽内で電池を-10に冷却し、インピーダンス測定を行い、0.2Hzでの抵抗値[]を初期電池抵抗とした。結果を、下記表1に示す。

【0090】

[実施例2]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物6〕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と同様にしてコイン型のリチウム二次電池を得た。

10

得られたコイン型電池について、実施例1と同様にして初期特性評価を実施した。

【0091】

[実施例3]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕に代えて、〔例示化合物11〕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と同様にして初期特性評価を実施した。

【0092】

[実施例4]

非水電解液の調製に用いたビニレンカーボネートに代えてフルオロエチレンカーボネートを非水電解液全質量に対する含有量が2.0質量%となるように添加したこと、及び、不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕の量を非水電解液全質量に対する含有量が1.5質量%となる量に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を得た。

20

得られたコイン型電池について、実施例1と同様にして初期特性評価を実施した。

【0093】

[比較例1]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕を添加せず、添加剤としてビニレンカーボネート(VC)のみ、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と同様にして初期特性評価を実施した。

30

【0094】

[比較例2]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕に代えて、不飽和スルトン化合物として、1,3-プロパ-1-エンスルトン(比較化合物PRS)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と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物PRSは、シリコン原子を含む置換基を有しない、本発明の範囲外の不飽和スルトン化合物である。

【0095】

[比較例3]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕を添加せず、添加剤としてフルオロエチレンカーボネートのみ、非水電解液全質量に対する含有量が2.0質量%となるように添加したこと以外は、実施例4と同様にしてコイン型電池を得た。

40

得られたコイン型電池について、実施例1と同様にして初期特性評価を実施した。

【0096】

[比較例4]

非水電解液の調製に用いた不飽和スルトン化合物〔例示化合物1〕に代えて、不飽和スルトン化合物として、1,3-プロパ-1-エンスルトン(比較化合物PRS)を、非水電解液全質量に対する含有量が1.5質量%となるように添加した以外は、実施例4と同様にしてコイン型電池を得た。比較化合物PRSは、シリコン原子を含む置換基を有しない、本発明の範囲外の不飽和スルトン化合物である。

50

得られたコイン型電池について、実施例 1 と同様にして初期特性評価を実施した。

【 0 0 9 7 】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2 の評価結果を表 1 に示す。

更に、実施例 4 及び比較例 3 及び 4 の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 8 】

【表 1】

	非水電解液用添加剤				性能評価		
	添加剤	添加量 (質量%)	不飽和スルト ン化合物	添加量 (質量%)	初回効率 [%]	初回放電容量 [mAh]	初期電池抵抗 [Ω]
実施例 1	ビニレンカーボネート	0.5	例示化合物1	0.5	92	4.2	100
実施例 2	ビニレンカーボネート	0.5	例示化合物6	0.5	92	4.2	104
実施例 3	ビニレンカーボネート	0.5	例示化合物11	0.5	92	4.2	108
比較例 1	ビニレンカーボネート	0.5	なし	—	92	4.2	120
比較例 2	ビニレンカーボネート	0.5	PRS	0.5	92	4.2	200

10

【 0 0 9 9 】

【表 2】

	非水電解液用添加剤				性能評価		
	添加剤	添加量 (質量%)	不飽和スルト ン化合物	添加量 (質量%)	初回効率 [%]	初回放電容量 [mAh]	初期電池抵抗 [Ω]
実施例4	フルオロエチレン カーボネート	2.0	例示化合物1	1.5	92	4.3	71
比較例3	フルオロエチレン カーボネート	2.0	なし	—	92	4.2	145
比較例4	フルオロエチレン カーボネート	2.0	PRS	1.5	92	4.3	200

20

【 0 1 0 0 】

前記表 1 の結果より、実施例 1 ~ 3 と比較例 1、2 のリチウム二次電池は、いずれも、初期効率、初期放電容量には問題がないことがわかる。不飽和スルトン化合物を含有しない比較例 1 に比較し、実施例 1 ~ 3 では、初期抵抗が低く抑えられ、出力特性が改善されていることが確認された。他方、比較不飽和スルトン化合物である P R S を添加した比較例 2 では初期抵抗の増大が確認された。

30

前記表 2 の結果より、実施例 4 と比較例 3、4 のリチウム二次電池は、いずれも、初期効率、初期放電容量には問題がないことわかる。不飽和スルトン化合物を含有しない比較例 3 に比較し、実施例 4 は初期抵抗が低く抑えられ、出力特性が改善されていることが確認できた。他方、比較不飽和スルトン化合物である P R S を添加した比較例 4 では初期抵抗の増大が確認された。

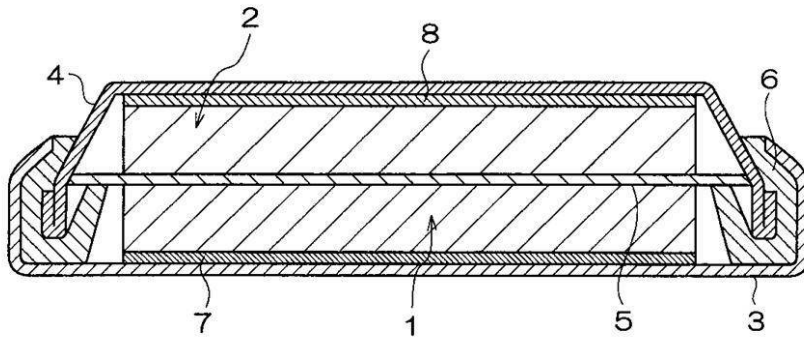
【 0 1 0 1 】

日本出願 2 0 0 9 - 2 1 8 0 6 2 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。

40

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

(72)発明者 林 剛史

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2008-146983(JP,A)

PAUL BOURGEOIS ET AL., 'Sulfonation de derives alleniques silicies. Synthese de compos
es sulfoniques insatures', JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1977年11月15日
, Vol.141, pp.23-34

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

CAplus/REGISTRY(STN)