

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月8日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/117197 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/02, 4/38, 4/58, 4/66 (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東京都新宿区四谷 2-14 ミツヤ四谷ビル 8階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009900
- (22) 国際出願日: 2005年5月30日 (30.05.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-159283 2004年5月28日 (28.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 三好 和弘 (MIYOSHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 桑田 孝明 (KUWATA, Takaaki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2005/117197 A1

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液およびリチウム二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte solution for lithium secondary batteries which is obtained by dissolving an electrolyte salt in a nonaqueous solvent containing 0.01-10 mass% of a sulfur acid ester compound and 0.01-10 mass% of a triple-bond compound. Also disclosed is a lithium secondary battery using such a nonaqueous electrolyte solution.

(57) 要約: 電解質塩が、0.01~10質量%の硫酸エステル化合物および0.01~10質量%の三重結合化合物が含有されている非水溶媒に溶解されているリチウム二次電池用非水電解液、およびこの非水電解液を用いたリチウム二次電池。

明 細 書

非水電解液およびリチウム二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

- [0002] 近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料またはリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が一般的に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート類が一般的に使用されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 従来のリチウム二次電池は基本的には必要な特性を満たしているものの、下記に述べるような問題もあり、近年、リチウム二次電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに改良が求められている。

正極として LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などの金属酸化物を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒の一部が充電時に局部的に酸化分解し、生成する分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じることが知られている。これは正極材料と非水電解液との間の界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと考えられている。

負極として天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、充放電を繰り返す間にその一部が還元分解され、電池性能の低下が発生することも知られている。

。

[0004] リチウム二次電池の電池特性(特にサイクル特性)をさらに向上させるために、特許文献1には、1,3-プロパンスルトンが好適に用いられ、好ましい溶媒中の含有量は0.1~9質量%であることが記載されている。

特許文献2には、同様の目的には、グリコールサルファイトが好適に用いられ、好ましい溶媒中の含有量は0.05~99.99容量%であることが記載されている。

また、特許文献3には、リチウム二次電池の非水電解液にスルトン化合物を添加することの記載がある。

一方、特許文献4乃至8には、リチウム二次電池の非水電解液に三重結合を含む化合物を添加することの記載がある。

[0005] また、リチウム二次電池の高電気容量化のために、正極や負極の合剤層の密度を大きくすることが検討されているが、例えば、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度が $3.2\sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ のような高密度であったり、銅箔上に形成される負極合剤層の密度が $1.0\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ のような高密度である場合には、サイクル数と共に電池内の電解液が液枯れ(電解液の消失)などの現象を起こし、サイクル寿命の低下を起こすことが判明した。

[0006] 特許文献1:特開平11-339850号公報

特許文献2:特開平11-121032号公報

特許文献3:特開2000-3724号公報(米国特許6033809)

特許文献4:特開2000-195545号公報(米国特許6479191)

特許文献5:特開2001-43895号公報

特許文献6:特開2001-313072号公報(米国特許6479191)

特許文献7:特開2002-100399号公報

特許文献8:特開2002-124297号公報

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、リチウム二次電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池をもたらすことができる非水電解液を提供することを目的とする。

[0008] 本発明は、非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に0.01～10質量%の硫黄酸エステル化合物および0.01～10質量%の三重結合化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液にある。

本発明はまた、正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池において、非水電解液が上記の本発明の非水電解液であることを特徴とするリチウム二次電池にもある。

上記の本発明の非水電解液は、正極がリチウム複合酸化物を含む材料からなり、そして負極がリチウムを吸蔵・放出可能な材料からなる材料からなるリチウム二次電池の非水電解液として特に有効である。

発明の効果

[0009] 本発明の非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池となる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明において、該非水電解液中に特定量の硫黄酸エステル化合物と、特定量の三重結合化合物を併用することにより得られた非水電解液を、特に高容量としたリチウム二次電池用に使用した場合には、従来の課題であった液枯れの現象が起きることなく、しかも優れたサイクル特性を示すことが判明した。その作用効果のメカニズムについては、明らかではないが、硫黄酸エステル化合物と三重結合化合物とを併用することにより、強固な被膜が負極上に形成されるものと推定される。

[0011] 本発明で用いる硫黄酸エステル化合物の代表例としては、環状硫黄酸エステルが挙げられるが、非環状硫黄酸エステルであってもよい。環状硫黄酸エステル化合物としては、スルホン化合物、環状サルファイト化合物、環状サルフェート化合物などが挙げられ、好ましくは、スルホン化合物および環状サルファイト化合物であり、非環状硫黄酸エステル化合物としては、非環状サルファイト化合物、非環状サルフェート化合物、ジスルホン酸エステル化合物、トリスルホン酸エステル化合物などが挙げられるが、好ましくは、非環状サルファイト化合物およびジスルホン酸エステル化合物である。

- [0012] スルトン化合物の例としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトンなどが挙げられ、特に1, 3-プロパンスルトンが最も好ましい。
- [0013] 環状サルファイト化合物の例としては、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、カテコールサルファイトなどが挙げられ、特にグリコールサルファイトが最も好ましい。
- [0014] 非環状サルファイト化合物の例としては、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ジプロピルサルファイト、ジブチルサルファイト、ジペンチルサルファイト、ジヘキシルサルファイト、ジヘプチルサルファイト、ジオクチルサルファイト、ジアリルサルファイトなどが挙げられる。
- [0015] 環状サルフェート化合物の例としては、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、ビニレンサルフェート、カテコールサルフェートなどが挙げられるが、グリコールサルフェートがより好ましい。
- [0016] 非環状サルフェート化合物の例としては、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジプロピルサルフェート、ジブチルサルフェート、ジペンチルサルフェート、ジヘキシルサルフェート、ジヘプチルサルフェート、ジオクチルサルフェート、ジアリルサルフェートなどが挙げられる。
- [0017] ジスルホン酸エステル化合物の例としては、エチレングリコールジメタンスルホネート、1, 2-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 3-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、2, 3-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 5-ペンタンジオールジメタンスルホネート、1, 6-ヘキサジオールジメタンスルホネート、1, 7-ヘプタンジオールジメタンスルホネート、1, 8-オクタンジオールジメタンスルホネートなどが挙げられるが、特に1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートが好ましく、さらに、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートが最も好ましい。
- [0018] トリスルホン酸エステル化合物の例としては、グリセリントリメタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 3, 5-ペンタントリオールトリメタンスル

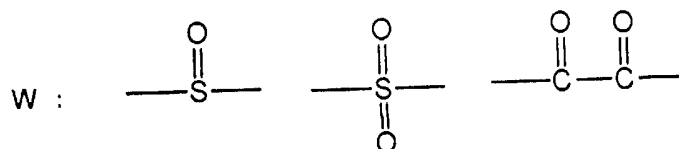
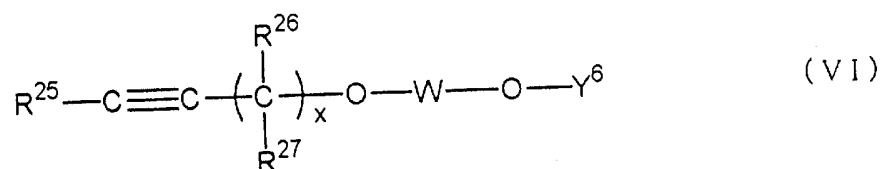
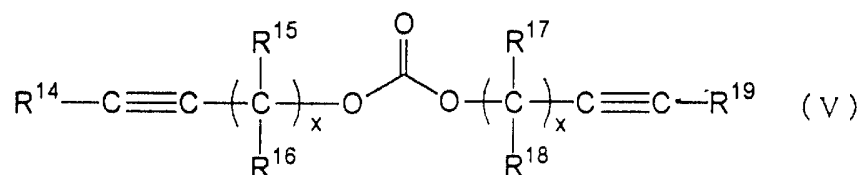
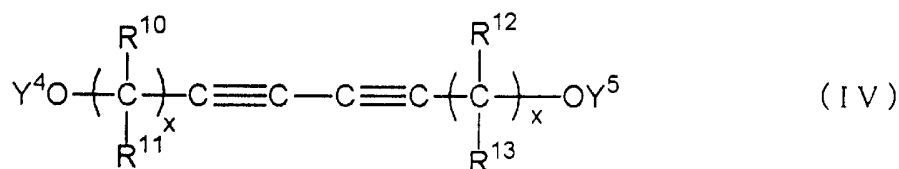
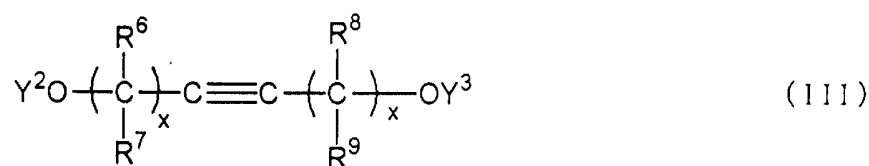
ホネートなどが挙げられるが、特に1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートが好ましい。

[0019] 硫黄酸エステル化合物の中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートから選ばれる少なくとも一つ以上を含有する非水電解液が、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れるため好ましく、特に1, 3-プロパンスルトン、グリコールサルファイト、グリコールサルフェート、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートから選ばれる少なくとも1つ以上を含有する非水電解液が好ましい。

[0020] 非水電解液中に含有される硫黄酸エステル化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の質量に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が最も好ましい。また、非水電解液の質量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0021] 本発明において、硫黄酸エステル化合物に、三重結合化合物が併用されるが、三重結合化合物としては、下記式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)のうちのいずれかの式で表されるアルキン誘導体が好ましく使用される。

[0022] [化1]



[0023] [上記式中、 R^1 は、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、アリール基を示し; R^2 は、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示し; p は1または2の整数を示す;

$R^3 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~

6のシクロアルキル基、アリール基、または水素原子を示す；ただし、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^9 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} とは、互いに結合して炭素原子数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い；

Y^1 は、 $-\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{COR}^{20}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ ； Y^2 は、 $-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{COR}^{21}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$ ； Y^3 は、 $-\text{COOR}^{22}$ 、 $-\text{COR}^{22}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ ； Y^4 は、 $-\text{COOR}^{23}$ 、 $-\text{COR}^{23}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{23}$ ； Y^5 は、 $-\text{COOR}^{24}$ 、 $-\text{COR}^{24}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$ を示し；

R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アリール基を示し；

R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ独立して炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、炭素原子数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す；ただし、 R^{26} と R^{27} とは互いに結合して炭素原子数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い；

Wはスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し； Y^6 は、炭素原子数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基または炭素原子数7～12のアラルキル基を示し；そして、xは1または2の整数を示す]

[0024] 式(I)で表される三重結合化合物の例としては、2-ペンチン[R^1 =メチル基、 R^2 =エチル基、 $p=1$]、1-ヘキシシン[R^1 =ブチル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、2-ヘキシシン[R^1 =プロピル基、 R^2 =メチル基、 $p=1$]、3-ヘキシシン[$R^1=R^2$ =エチル基、 $p=1$]、1-ヘプチン[R^1 =ペンチル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、1-オクチン[R^1 =ヘキシル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、2-オクチン[R^1 =メチル基、 R^2 =ペンチル基、 $p=1$]、4-オクチン[$R^1=R^2$ =プロピル基、 $p=1$]、1-デシン[R^1 =オクチル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、1-ドデシン[R^1 =デシル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、フェニルアセチレン[R^1 =フェニル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、1-フェニル-1-プロピン[R^1 =フェニル基、 R^2 =メチル基、 $p=1$]、1-フェニル-1-ブチン[R^1 =フェニル基、 R^2 =エチル基、 $p=1$]、1-フェニル-1-ペンチン[R^1 =フェニル基、 R^2 =プロピル基、 $p=1$]、1-フェニル-1-ヘキシシン[R^1 =フェニル基、 R^2 =ブチル基、 $p=1$]、ジフェニルアセチレン[$R^1=R^2$ =フェニル基、 $p=1$]、4-エチニルトルエン[$R^1=p$ -トリ

ル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、4-tert-ブチルフェニルアセチレン [$R^1=4$ -tert-ブチルフェニル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、1-エチニル-4-フルオロベンゼン [$R^1=p$ -フルオロフェニル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、1,4-ジエチニルベンゼン [$R^1=p$ -エチニルフェニル基、 R^2 =水素原子、 $p=1$]、ジシクロヘキシルアセチレン [$R^1=R^2$ =シクロヘキシル基、 $p=1$]、1,4-ジフェニルブタジイン [$R^1=R^2$ =フェニル基、 $p=2$]が挙げられる。

[0025] 式(II)で表される三重結合化合物の例としては、 $Y^1=-COOR^{20}$ の場合には、2-プロピニルメチルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 R^4 =メチル基、 R^5 =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、2-プロピニルエチルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =エチル基、 $x=1$]、2-プロピニルプロピルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =プロピル基、 $x=1$]、2-プロピニルブチルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =ブチル基、 $x=1$]、2-プロピニルフェニルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =フェニル基、 $x=1$]、2-プロピニルシクロヘキシルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =シクロヘキシル基、 $x=1$]、2-ブチニルメチルカーボネート [R^3 =メチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、3-ブチニルメチルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=2$]、2-ペンチニルメチルカーボネート [R^3 =エチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1-メチル-2-ブチニルメチルカーボネート [$R^3=R^4$ =メチル基、 R^5 =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1,1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1,1-ジエチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =エチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1,1-エチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 R^4 =エチル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1,1-イソブチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 R^4 =イソブチル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1,1-ジメチル-2-ブチニルメチルカーボネート [$R^3=R^4=R^5$ =メチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1-エチニルシクロヘキシルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 R^4 と R^5 が結合=ペンタメチレン基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、

1, 1-フェニルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 R^4 =フェニル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1, 1-ジフェニル-2-プロピニルメチルカーボネート [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =フェニル基、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、1, 1-ジメチル-2-プロピニルエチルカーボネート [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 R^{20} =エチル基、 $x=1$]が挙げられる。

[0026] $Y^1 = -COR^{20}$ の場合には、ギ酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5=R^{20}$ =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1-メチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 R^4 =メチル基、 R^5 =水素原子、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、酢酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、酢酸1-メチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 R^4 =メチル基、 R^5 =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、プロピオン酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =エチル基、 $x=1$]、酪酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =プロピル基、 $x=1$]、安息香酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =フェニル基、 $x=1$]、シクロヘキシルカルボン酸2-プロピニル [$R^3=R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =シクロヘキシル基、 $x=1$]、ギ酸2-ブチニル [R^3 =メチル基、 $R^4=R^5=R^{20}$ =水素原子、 $x=1$]、ギ酸3-ブチニル [$R^3=R^4=R^5=R^{20}$ =水素原子、 $x=2$]、ギ酸2-ペンチニル [R^3 =エチル基、 $R^4=R^5=R^{20}$ =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1-メチル-2-ブチニル [$R^3=R^4$ =メチル基、 $R^5=R^{20}$ =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =メチル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =エチル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 R^4 =エチル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =ギ酸、 $x=1$]、ギ酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 R^4 =イソブチル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-ジメチル-2-ブチニル [$R^3=R^4=R^5$ =メチル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1-エチニルシクロヘキシル [R^3 =水素原子、 R^4 と R^5 が結合=ペンタメチレン基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 R^4 =フェニル基、 R^5 =メチル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、ギ酸1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [R^3 =水素原子、 $R^4=R^5$ =フェニル基、 R^{20} =水素原子、 $x=1$]、酢酸2-ブチニル [R^3 =メチル基、 $R^4=R^5$ =水素原子、 R^{20} =メチル基、 $x=1$]、酢酸3-ブ

チニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=2]$ 、酢酸2-ペンチニル $[R^3=$ エチル基、 $R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1-メチル-2-ブチニル $[R^3=R^4=$ メチル基、 $R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=R^5=$ エチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=$ エチル基、 $R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=$ イソブチル基、 $R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-ジメチル-2-ブチニル $[R^3=R^4=R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1-エチニルシクロヘキシル $[R^3=$ 水素原子、 R^4 と R^5 が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=$ フェニル基、 $R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、酢酸1, 1-ジフェニル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=R^5=$ フェニル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、プロピオン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ エチル基、 $x=1]$ が挙げられる。

[0027] $Y^1 = -SO_2$ の場合には、メタンスルホン酸2-プロピニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、メタンスルホン酸1-メチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=$ メチル基、 $R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、エタンスルホン酸2-プロピニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ エチル基、 $x=1]$ 、プロパンスルホン酸2-プロピニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ プロピル基、 $x=1]$ 、p-トルエンスルホン酸2-プロピニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ p-トリル基、 $x=1]$ 、シクロヘキシルスルホン酸2-プロピニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ シクロヘキシル基、 $x=1]$ 、メタンスルホン酸2-ブチニル $[R^3=$ メチル基、 $R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、メタンスルホン酸3-ブチニル $[R^3=R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=2]$ 、メタンスルホン酸2-ペンチニル $[R^3=$ エチル基、 $R^4=R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、メタンスルホン酸1-メチル-2-ブチニル $[R^3=R^4=$ メチル基、 $R^5=$ 水素原子、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、メタンスルホン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル $[R^3=$ 水素原子、 $R^4=R^5=$ メチル基、 $R^{20}=$ メチル基、 $x=1]$ 、メタン

ルホン酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, $R^4=R^5$ =エチル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, R^4 =エチル基, R^5 =メチル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, R^4 =イソブチル基, R^5 =メチル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1, 1-ジメチル-2-ブチニル [$R^3=R^4=R^5$ =メチル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1-エチニルシクロヘキシル [R^3 =水素原子, R^4 と R^5 が結合=ペンタメチレン基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, R^4 =フェニル基, R^5 =メチル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], メタンスルホン酸1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, $R^4=R^5$ =フェニル基, R^{20} =メチル基, $x=1$], エタンスルホン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [R^3 =水素原子, $R^4=R^5$ =メチル基, R^{20} =エチル基, $x=1$]が挙げられる。

[0028] 式(III)で表される三重結合化合物の例としては、 $Y^2=-COOR^{21}$ および $Y^3=-COOR^{22}$ の場合には、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメチルカーボネート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =メチル基, $x=1$], 2-ブチン-1, 4-ジオール ジエチルカーボネート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =エチル基, $x=1$], 3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメチルジカーボネート [$R^6=R^8$ =メチル基, $R^7=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =メチル基, $x=1$], 3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエチルジカーボネート [$R^6=R^8$ =メチル基, $R^7=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =エチル基, $x=1$], 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメチルジカーボネート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基, $R^{21}=R^{22}$ =メチル基, $x=1$], 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエチルジカーボネート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基, $R^{21}=R^{22}$ =エチル基, $x=1$]が挙げられる。

[0029] $Y^2=-COR^{21}$ および $Y^3=-COR^{22}$ の場合には、2-ブチン-1, 4-ジオール ジホルメート [$R^6=R^7=R^8=R^9=R^{21}=R^{22}$ =水素原子, $x=1$], 2-ブチン-1, 4-ジオール ジアセテート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =メチル基, $x=1$], 2-ブチン-1, 4-ジオール ジプロピオネート [$R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子, $R^{21}=R^{22}$ =エチル基, $x=1$], 3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジホルメート [$R^6=R^8$ =メ

チル基、 $R^7=R^9=R^{21}=R^{22}$ =水素原子、 $x=1$ 〕、3-ヘキシソール ジアセテート〔 $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、3-ヘキシソール ジプロピオネート〔 $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、2,5-ジメチル-3-ヘキシソール ジホルメート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =水素原子、 $x=1$ 〕、2,5-ジメチル-3-ヘキシソール ジアセテート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2,5-ジメチル-3-ヘキシソール ジプロピオネート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕が挙げられる。

[0030] $Y^2 = -SO_2 R^{21}$ および $Y^3 = -SO_2 R^{22}$ の場合には、2-ブチソール ジメタンスルホネート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2-ブチソール ジエタンスルホネート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、3-ヘキシソール ジメタンスルホネート〔 $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、3-ヘキシソール ジエタンスルホネート〔 $R^6=R^8$ =メチル基、 $R^7=R^9$ =水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、2,5-ジメチル-3-ヘキシソール ジメタンスルホネート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2,5-ジメチル-3-ヘキシソール ジエタンスルホネート〔 $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ 〕が挙げられる。

[0031] 式(IV)で表される三重結合化合物の例としては、 $Y^4 = -COOR^{23}$ および $Y^5 = -COOR^{24}$ の場合には、2,4-ヘキサジソール ジメチルジカーボネート〔 $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2,4-ヘキサジソール ジエチルジカーボネート〔 $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ 〕、2,7-ジメチル-3,5-オクタジソール ジメチルジカーボネート〔 $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ 〕、2,7-ジメチル-3,5-オクタジソール ジエチルジカーボネート〔 $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ 〕が挙げられる。

[0032] $Y^4 = -COR^{23}$ および $Y^5 = -COR^{24}$ の場合には、2,4-ヘキサジソール

ール ジホルメート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{23}=R^{24}=\text{水素原子}, x=1]$ 、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジアセテート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{水素原子}, R^{23}=R^{24}=\text{メチル基}, x=1]$ 、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジプロピオネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{水素原子}, R^{23}=R^{24}=\text{エチル基}, x=1]$ 、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジホルメート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{メチル基}, R^{23}=R^{24}=\text{水素原子}, x=1]$ 、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジアセテート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{メチル基}, R^{23}=R^{24}=\text{メチル基}, x=1]$ 、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジプロピオネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{メチル基}, R^{23}=R^{24}=\text{エチル基}, x=1]$ が挙げられる。

[0033] $Y^4 = -SO_2 R^{23}$ および $Y^5 = -SO_2 R^{24}$ の場合には、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメタンズルホネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{水素原子}, R^{23}=R^{24}=\text{メチル基}, x=1]$ 、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジエタンズルホネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{水素原子}, R^{23}=R^{24}=\text{エチル基}, x=1]$ 、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジメタンズルホネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{メチル基}, R^{23}=R^{24}=\text{メチル基}, x=1]$ 、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジエタンズルホネート $[R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=\text{メチル基}, R^{23}=R^{24}=\text{エチル基}, x=1]$ が挙げられる。

[0034] 式(V)で表される三重結合化合物の例としては、ジプロパルギルカーボネート $[R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=\text{水素原子}, x=1]$ 、ジ(1-メチル-2-プロピニル)カーボネート $[R^{14}=R^{16}=R^{18}=R^{19}=\text{水素原子}, R^{15}=R^{17}=\text{メチル基}, x=1]$ 、ジ(2-ブチニル)カーボネート $[R^{14}=R^{19}=\text{メチル基}, R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=\text{水素原子}, x=1]$ 、ジ(3-ブチニル)カーボネート $[R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=\text{水素原子}, x=2]$ 、ジ(2-ペンチニル)カーボネート $[R^{14}=R^{19}=\text{エチル基}, R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=\text{水素原子}, x=1]$ 、ジ(1-メチル-2-ブチニル)カーボネート $[R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{19}=\text{メチル基}, R^{17}=R^{18}=\text{水素原子}, x=1]$ 、2-プロピニル 2-ブチニルカーボネート $[R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=\text{水素原子}, R^{19}=\text{メチル基}, x=1]$ 、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)カーボネート $[R^{14}=R^{19}=\text{水素原子}, R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=\text{メチル基}, x=1]$ 、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)カーボネート $[R^{14}=R^{19}=\text{水素原子}, R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=\text{エチル基}, x=1]$ が挙げられる。

素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =エチル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-エチルメチル-2-プロピニル)カーボネート[$R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =エチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル)カーボネート[$R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =イソブチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)カーボネート[$R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =メチル基、 $x=1$]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)カーボネート[$R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 R^{15} と R^{16} が結合=ペンタメチレン基、 R^{17} と R^{18} が結合=ペンタメチレン基、 $x=1$]が挙げられる。

[0035] 式(VI)で表される三重結合化合物の例としては、Wがスルホキンド基である場合には、ジ(2-プロピニル)サルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 R^{26} =メチル基、 R^{27} =水素原子、 Y^6 =1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(2-ブチニル)サルファイト[R^{25} =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(3-ブチニル)サルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =3-ブチニル基、 $x=2$]、ジ(2-ペンチニル)サルファイト[R^{25} =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-ペンチニル基、 $x=1$]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルファイト[$R^{25}=R^{26}$ =メチル基、 R^{27} =水素原子、 Y^6 =1-メチル-2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$, 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =エチル基、 $Y^6=1$, 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 R^{26} =エチル基、 R^{27} =メチル基、 $Y^6=1$ -エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 R^{26} =イソブチル基、 R^{27} =メチル基、 $Y^6=1$ -イソブチル-1-メチル-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)サルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 R^{26} と R^{27} が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1$ -エチニルシクロヘキシル基、 $x=1$]、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)サルファイト[R^{25} =水素原子、 R^{26} =フェニル基、 R^{27} =メチル基、 $Y^6=1$ -メチル-1-

−フェニル−2−プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1−ジフェニル−2−プロピニル)サルファイト[$R^{25}=$ 水素原子、 $R^{26}=R^{27}=\text{フェニル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1−ジフェニル−2−プロピニル基、 $x=1$]、メチル 2−プロピニルサルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{メチル基}$ 、 $x=1$]、メチル 1−メチル−2−プロピニルサルファイト[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{メチル基}$ 、 $x=1$]、エチル 2−プロピニルサルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{エチル基}$ 、 $x=1$]、フェニル 2−プロピニルサルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{フェニル基}$ 、 $x=1$]、シクロヘキシル 2−プロピニルサルファイト[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=\text{シクロヘキシル基}$ 、 $x=1$]が挙げられる。

- [0036] Wがスルホン基である場合には、ジ(2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-プロピニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1−メチル−2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=1\text{-メチル−2−プロピニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(2−ブチニル)サルフェート[$R^{25}=\text{メチル基}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-ブチニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(3−ブチニル)サルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=3\text{-ブチニル基}$ 、 $x=2$]、ジ(2−ペンチニル)サルフェート[$R^{25}=\text{エチル基}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=2\text{-ペンチニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1−メチル−2−ブチニル)サルフェート[$R^{25}=R^{26}=\text{メチル基}$ 、 $R^{27}=\text{水素原子}$ 、 $Y^6=1\text{-メチル−2−ブチニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1, 1−ジメチル−2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1−ジメチル−2−プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1−ジエチル−2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=R^{27}=\text{エチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1−ジエチル−2−プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1−エチル−1−メチル−2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{エチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1\text{-エチル−1−メチル−2−プロピニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1−イソブチル−1−メチル−2−プロピニル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 $R^{26}=\text{イソブチル基}$ 、 $R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1\text{-イソブチル−1−メチル−2−プロピニル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1, 1−ジメチル−2−ブチニル)サルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}=\text{メチル基}$ 、 $Y^6=1$ 、1−ジメチル−2−ブチニル基、 $x=1$]、ジ(1−エチニルシクロヘキシル)サルフェート[$R^{25}=\text{水素原子}$ 、 R^{26} と R^{27} が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1\text{-エチニルシクロヘキシル基}$ 、 $x=1$]、ジ(1

-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)サルフェート[R^{25} =水素原子、 R^{26} =フェニル基、 R^{27} =メチル基、 Y^6 =1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)サルフェート[R^{25} =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =フェニル基、 Y^6 =1, 1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$]、メチル 2-プロピニルサルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =メチル基、 $x=1$]、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルフェート[R^{25} =水素原子、 R^{26} =メチル基、 R^{27} =水素原子、 Y^6 =メチル基、 $x=1$]、エチル 2-プロピニルサルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =エチル基、 $x=1$]、フェニル 2-プロピニルサルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =フェニル基、 $x=1$]、シクロヘキシル 2-プロピニルサルフェート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =シクロヘキシル基、 $x=1$]が挙げられる。

[0037] Wがオギザリル基である場合には、ジ(2-プロピニル)オギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 R^{26} =メチル基、 R^{27} =水素原子、 Y^6 =1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(2-ブチニル)オギザレート[R^{25} =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(3-ブチニル)オギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =3-ブチニル基、 $x=2$]、ジ(2-ペンチニル)オギザレート[R^{25} =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 Y^6 =2-ペンチニル基、 $x=1$]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)オギザレート[$R^{25}=R^{26}$ =メチル基、 R^{27} =水素原子、 Y^6 =1-メチル-2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 Y^6 =1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =エチル基、 Y^6 =1, 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 R^{26} =エチル基、 R^{27} =メチル基、 Y^6 =1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 R^{26} =イソブチル基、 R^{27} =メチル基、 Y^6 =1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)オギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 Y^6 =1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)オギザレート[R^{25} =水素原子、 R

R^{26} と R^{27} が結合＝ペンタメチレン基、 $Y^6=1$ －エチニルシクロヘキシル基、 $x=1$ 〕、ジ(1－メチル－1－フェニル－2－プロピニル)オギザレート[R^{25} ＝水素原子、 R^{26} ＝フェニル基、 R^{27} ＝メチル基、 $Y^6=1$ －メチル－1－フェニル－2－プロピニル基、 $x=1$ 〕、ジ(1, 1－ジフェニル－2－プロピニル)オギザレート[R^{25} ＝水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ ＝フェニル基、 $Y^6=1$, 1－ジフェニル－2－プロピニル基、 $x=1$ 〕、メチル 2－プロピニルオギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ ＝水素原子、 Y^6 ＝メチル基、 $x=1$ 〕、メチル 1－メチル－2－プロピニルオギザレート[R^{25} ＝水素原子、 R^{26} ＝メチル基、 R^{27} ＝水素原子、 Y^6 ＝メチル基、 $x=1$ 〕、エチル 2－プロピニルオギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ ＝水素原子、 Y^6 ＝エチル基、 $x=1$ 〕、フェニル 2－プロピニルオギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ ＝水素原子、 Y^6 ＝フェニル基、 $x=1$ 〕、シクロヘキシル 2－プロピニルオギザレート[$R^{25}=R^{26}=R^{27}$ ＝水素原子、 Y^6 ＝シクロヘキシル基、 $x=1$]が挙げられる。

[0038] 三重結合化合物の中でも、2－プロピニルメチルカーボネート、メタンスルホン酸2－プロピニル、2－ブチン－1, 4－ジオールジメチルカーボネート、2－ブチン－1, 4－ジオールジホルメート、2－ブチン－1, 4－ジオールジメタンスルホネート、2, 4－ヘキサジイン－1, 6－ジオールジメチルジカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、ジ(2－プロピニル)サルファイト、ジ(2－プロピニル)サルフェート、ジ(2－プロピニル)オギザレート、ジ(1－メチル－2－プロピニル)オギザレート、フェニルアセチレンから選ばれる少なくとも一つ以上の化合物を含有する非水電解液が、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れるため、特に好ましい。

[0039] 三重結合化合物において、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)あるいは(VI)で表される三重結合化合物の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあるため、電解液の質量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。また、過度に少ないと、十分な被膜が形成されず、期待した電池性能向上特性が得られないので、電解液の質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が最も好ましい。

[0040] 本発明で使用される非水溶媒の例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)などの環状カーボネート類や、 γ －ブチロラクトン(GBL)、 γ －バレロラクトン(

GVL)、 α -アングリカラクトン(AGL)などのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)、ジブチルカーボネート(DBC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチルなどの鎖状エステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、リン酸トリメチルやリン酸トリオクチルなどのリン酸エステル類、ジメチルスルホン、ジビニルスルホンなどのS=O基含有化合物が挙げられる。

[0041] これらの非水溶媒の組み合わせの例としては、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類と鎖状エステルとの組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とエーテル類の組み合わせ、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類と鎖状エステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせあるいは環状カーボネート類とラクトン類と鎖状エステルとの組み合わせが好ましい。環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は、容量比率で1:9~10:0、好ましくは2:8~7:3とするのがよい。

[0042] 本発明で使用される電解質塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。特に好ましい電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ であり、最も好ましい電解質塩としては、 LiPF_6 である。これらの電解質塩は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせで使用してもよい。これら電解質塩の好ましい組み合わせとしては、 LiPF_6 と LiBF_4 との組み合わせ、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせ、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせなどが挙げら

れる。特に好ましいのは LiPF_6 と LiBF_4 との組み合わせである。電解質塩を混合して用いる場合には、任意の割合で混合することができるが、好ましくは、 LiPF_6 と組み合わせて使用される他の電解質塩が全電解質塩に占める割合は、モル%にして、0.01%以上であり、より好ましくは0.05%以上であり、さらに好ましくは0.1%以上である。また45%以下が好ましく、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、最も好ましくは5%以下である。これら全電解質塩は、前記の非水溶媒に通常0.3M以上が好ましく、0.5M以上がより好ましく、さらに0.7M以上が好ましく、0.8M以上が最も好ましい。また、これらの電解質塩の濃度は、2.5M以下が好ましく、2.0M以下がより好ましく、さらに1.6M以下が好ましく、1.2M以下が最も好ましい。

- [0043] 本発明の電解液は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネートのような非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、硫黄酸エステル化合物および式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)で表される三重結合化合物の一種もしくは二種以上を溶解することにより得られる。
- [0044] また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生の抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有(溶解)させる方法としては、(1)非水電解液を電池内に注液する前に予め空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、(2)注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 -40°C 以下であることが好ましく、露点 -50°C 以下であることが特に好ましい。
- [0045] 本発明の電解液において、例えば、シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン)、ジフェニル、ターフェニル(o-体、m-体、p-体)、ジフェニルエーテル、2-フルオロジフェニルエーテル、4-ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-体、

m-体、p-体)、2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、2, 4-ジフルオロアニソール、tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、4-tert-ブチルビフェニル、tert-アミルビフェニル、o-ターフェニルの部分水素化物(1, 2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビシクロヘキシル、1, 2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビフェニル、以下m-体、p-体の場合も同様)、m-ターフェニルの部分水素化物、p-ターフェニルの部分水素化物等の芳香族化合物から選ばれる少なくとも一種を非水電解液の質量に対して0.1~5質量%使用することができ、このような化合物の添加によって、過充電時の電池の高い安全性を確保することができる。

[0046] 二種類以上の芳香族化合物を用いる場合、例えば、ビフェニルおよびシクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびtert-ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびtert-アミルベンゼン、ビフェニルおよびフルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソールおよびシクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよび1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびフルオロシクロヘキシルベンゼン化合物、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物およびフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソールおよびフルオロシクロヘキシルベンゼン化合物のように組み合わせることができ、上記混合比率(質量比)は50:50~10:90が好ましく、50:50~20:80がより好ましく、50:50~25:75が最も好ましい。中でも、硫黄酸エステル化合物と三重結合化合物とを併用する非水電解液系では、芳香族化合物のうち1種以上がフッ素置換された芳香族化合物であることが好ましく、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物を含有することがより好ましい。

[0047] 本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

[0048] 例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせても良い。このような複合金属酸化物の

例としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のように、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のような充電終了後の開回路電圧がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。正極材料として最も好ましくは、CoやNiを含有するリチウム複合金属酸化物を用いることであり、リチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、 LiCoO_2 のCoの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

- [0049] 正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば何でも良い。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10質量%の範囲にあることが好ましく、特に2～5質量%の範囲にあることが好ましい。
- [0050] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。
- [0051] 負極は、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属、リチウム合金、および炭素材料[熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維]、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物が使用される。負極(負極活物質)として炭素材料を用いる場合には、特に、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ま

しい。これらの負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

[0052] リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によっても異なるが、透気度が高すぎるとリチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分でなくなることから、透気度は1000秒/100cc以下が好ましく、800秒/100cc以下がより好ましく、500秒/100cc以下が最も好ましい。また、透気度が低すぎると機械的強度が低下するので、50秒/100cc以上が好ましく、100秒/100cc以上がより好ましく、300秒/100cc以上が最も好ましい。空孔率は30~60%が好ましく、35~55%がより好ましく、40~50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるために、50 μ m以下が好ましく、40 μ m以下がより好ましく、25 μ m以下が最も好ましい。また、機械的強度の面から5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましく、15 μ m以上が最も好ましい。

[0053] 本発明の非水電解液を用いて特に有効な添加剤の効果をj得るためには、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は3.2~4.0g/cm³の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは3.3~3.9g/cm³、最も好ましいのは3.4~3.8g/cm³である。一方、銅箔上に形成される負極合剤

層の密度は $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.4 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましいのは $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の間である。

- [0054] 好適な正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。
- [0055] また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一例として挙げられる。
- [0056] 本発明のリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2V より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が 4.3V 以上のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、 2.5V 以上とすることができ、さらに 2.8V 以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常 $0.1 \sim 3\text{C}$ の定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 -40°C 以上で充放電することができるが、好ましくは 0°C 以上である。また、 100°C 以下で充放電することができるが、好ましくは 80°C 以下である。
- [0057] 本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口版に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガスケットなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子(過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上)を備えつけていることが好ましい。
- [0058] 本発明におけるリチウム二次電池は、必要に応じて複数本を直列および/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび/または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路(各電池および/または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路)を設けても良い。

実施例

- [0059] 以下、本発明の実施例と比較例を挙げる。

- [0060] [実施例1]

〔非水電解液の調製〕

EC:PC:MEC(容量比) = 30:5:65の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対して2-プロピニルメチルカーボネートを1質量%、1,3-プロパンスルトン(P S)を3質量%加えた。

[0061] 〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質)を94質量%、アセチレンブラック(導電剤)を3質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を3質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛(負極活物質)を95質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセパレータ(厚さ20 μm)を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の空気を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置(PTC素子)を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5g/cm³であり、負極の電極密度は1.6g/cm³であった。正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は65 μm であり、負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は70 μm であった。

[0062] 上記の電池を用いて、高温(60 $^\circ\text{C}$)下、2.2A(1C)の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2A(1C)の定電流下、終止電圧3.0Vまで放電し、この充放電を300サイクル繰り返した。初期放電容量(mAh)は、1,3-プロパンスルトンを3質量%含有し、三重結合化合物を添加しない1M LiPF_6 -EC/PC/MEC(容量比30/5/65)を非水電解液として用いた場合(比較例1)と同等であった。測定された電池特性(初期放電容量(相対値)および300サイクル後の放電容量維持率)を表1に示す。

[0063] 〔実施例2~6〕

添加剤として、メタンスルホン酸2-プロピニル、2-ブチン-1,4-ジオールジメ

チルカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジホルメート、2-ブチン-1, 4-ジオールジメタンスルホネート、2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジオールジメチルジカーボネートを非水電解液に対して、各1質量%ずつ使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0064] [実施例7]

添加剤として、ジプロパルギルカーボネートを1質量%、1, 3-プロパンスルトンを5質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0065] [実施例8]

添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルファイトを1質量%、1, 3-プロパンスルトンを3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0066] [実施例9]

添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルフェートを1質量%、1, 3-プロパンスルトンを0.1質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0067] [実施例10~12]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)オギザレートを非水電解液に対して、それぞれ0.1質量%、1質量%、5質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0068] [実施例13]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレートを非水電解液に対して0.5質量%使用し、1, 3-プロパンス

ルトンに代えて、1, 3-ブタンスルトン(BS)を非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0069] [実施例14]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、フェニルアセチレンを非水電解液に対して0.1質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0070] [実施例15]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-ブチン-1, 4-ジオールジホルメートを非水電解液に対して1質量%使用し、1, 3-プロパンスルトンに代えて、グリコールサルファイト(GSI)を非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0071] [実施例16]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-ブチン-1, 4-ジオールジホルメートを非水電解液に対して1質量%使用し、1, 3-プロパンスルトンに代えて、グリコールサルフェート(GSA)を非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0072] [実施例17]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)オギザレート(ジ(2-プロピニル)オギザレート)を非水電解液に対して0.5質量%使用し、正極(正極活物質)として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0073] [実施例18]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-プロピニルメチルサ

ルファイトを非水電解液に対して0.5質量%使用し、かつ1,3-プロパンスルトン(PS)の添加量を2質量%に変えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0074] [実施例19]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、2-プロピニルエチルサルファイトを非水電解液に対して0.5質量%使用し、かつ1,3-プロパンスルトン(PS)の添加量を2質量%に変えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0075] [比較例1]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、1,3-プロパンスルトンを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0076] [比較例2]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、1,4-ブタンスルトン(BS)を非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0077] [比較例3]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、グリコールサルファイトを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0078] [比較例4]

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、グリコールサルフェートを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液

を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0079] [比較例5]

添加剤として、硫黄酸エステル化合物を使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0080] [比較例6]

加圧成型条件を代えてアルミニウム箔上に形成された正極合剤層の密度が 3.1 g/cm^3 となるように、塗布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた正極と、銅箔上に形成された負極合剤層の密度が 1.1 g/cm^3 となるように、塗布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた負極を使用し、添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、1, 3-プロパンスルトンを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製した。この18650電池を用いて、高温(60°C)、1.6A(1C)の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下合計3時間充電した。次に1.6A(1C)の定電流下、終止電圧3.0Vまで放電し、この充放電を300回繰り返した。測定された電池特性を表1に示す。この18650電池は、比較例1の電池よりも正極および負極の電極密度が小さく、電池容量も小さいために、電解液が消失することなく、電池特性の劣化が少ない。

[0081] [比較例7]

比較例6と同様な正極、負極を使用し、添加剤として、1, 3-プロパンスルトンを使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して3質量%使用したほかは、比較例6と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表1に示す。

[0082] [表1]

表1

実施例	三重結合化合物 添加量 (wt%)	硫酸エステル 化合物 (wt%)	初期放電容量 (相対値)	放電容量維 持率 (%)
1	2-プロピニルメチル カーボネート (1)	PS (3)	1.01	80.3
2	メタンスルホン酸2- プロピニル (1)	PS (3)	1.01	81.1
3	2-ブチン-1, 4- ジオールジメチル カーボネート (1)	PS (3)	1.01	80.2
4	2-ブチン-1, 4- ジオールジホルメート (1)	PS (3)	1.00	81.7
5	2-ブチン-1, 4- ジオールジメタン スルホネート (1)	PS (3)	1.00	81.4
6	2, 4-ヘキサジイン- 1, 6-ジオールジメチル ジカルボネート (1)	PS (3)	1.00	80.3
7	ジプロパルギル カーボネート (1)	PS (5)	1.00	80.5

[表2]

8	ジ(2-プロピニル) サルファイト(1)	PS(3)	1.01	82.1
9	ジ(2-プロピニル) サルフェート(1)	PS(0.1)	1.01	81.8
10	ジ(2-プロピニル) オギザレート(0.1)	PS(3)	1.00	81.4
11	ジ(2-プロピニル) オギザレート(1)	PS(3)	1.01	82.5
12	ジ(2-プロピニル) オギザレート(5)	PS(3)	1.00	81.3
13	ジ(1-メチル-2- プロピニル)オギザレート (0.5)	BS(3)	1.00	80.7
14	フェニルアセチレン(0.1)	PS(3)	1.00	80.1
15	2-ブチン-1,4- ジオールジホルメート(1)	GSI(1)	1.00	82.6
16	2-ブチン-1,4- ジオールジホルメート(1)	GSA(1)	1.00	82.4
17	ジ(2-プロピニル) オギザレート(0.5)	PS(3)	0.87	80.5

[表3]

18	2-プロピニルメチル サルファイト (0.5)	PS (2)	1.01	82.3
19	2-プロピニルエチル サルファイト (0.5)	PS (2)	1.01	82.2
比較例1	なし	PS (3)	1.00	64.1
比較例2	なし	BS (3)	1.00	62.7
比較例3	なし	GSI (1)	0.99	64.4
比較例4	なし	GSA (1)	1.00	63.2
比較例5	2-プロピニルメチル カーボネート (3)	なし	1.00	65.4
比較例6	なし	PS (3)	0.74	82.0
比較例7	2-プロピニルメチル カーボネート (3)	なし	0.74	81.1

注:実施例17では、正極が LiMn_2O_4 である。

比較例6と7では、正極合剤層の密度および負極合剤層の密度がいずれも低い。

[0083] [実施例20]

EC:MEC(容量比)=30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を0.9Mおよび $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を0.1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにシクロヘキシルベンゼン(CHB)を非水電解液に対して2質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよび1,3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%となるように加えた。

[0084] [リチウム二次電池の作製および電池特性の測定]

LiCoO_2 (正極活物質)を94質量%、黒鉛(導電剤)を3質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を3質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛(負極活物質)を95質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセパレータ(厚さ20 μm)を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の二酸化炭素を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置(PTC素子)を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5g/cm³であり、負極の電極密度は1.6g/cm³であった。正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は65 μm であり、負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は70 μm であった。

[0085] 上記の電池を用いて、高温(60 $^\circ\text{C}$)下、2.2A(1C)の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2A(1C)の定電流下、終止電圧3.0Vまで放電し、この充放電を300サイクル繰り返した。初期放電容量(mAh)は、硫黄酸エステル化合物として1,3-プロパンスルホン(3質量%含有し、三重結合化合物を添加しない1M LiPF_6 -EC/PC/MEC(容量比30/5/65)を非水電解液として用いた場合(比較例1)と同等であった。さらに、サイクル試験を5回繰り返した18650電池を用いて、常温(25 $^\circ\text{C}$)下、4.2Vの満充電状態から2.2A(1C)の定電流で続けて充電することにより過充電試験を行い、電池の表面温度が120 $^\circ\text{C}$ を越えないことを安全性の基準とした結果、電池の表面温度は120 $^\circ\text{C}$ 以下であった。測定された電池特性を表2に示す。

[0086] [実施例21]

EC:MEC(容量比)=30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビフェニル(BP)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)を非水電解液に対してそれぞれ0.5質量%、2

質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよび1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0087] [実施例22]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビフェニル(BP)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)をそれぞれ非水電解液に対して0.5質量%、2質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよび1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0088] [実施例23]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにト-アミルベンゼン(TAB)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%ずつ添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよび1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0089] [実施例24]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにシクロヘキシルベンゼン(CHB)およびフルオロベンゼン(FB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、4質量%ずつ添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよ

び1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0090] [実施例25]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン(FCHB)およびフルオロベンゼン(FB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、4質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよびグリコールサルファイト(GSI)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0091] [実施例26]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに2,4-ジフルオロアニソール(DFA)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、1.5質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレートおよびグリコールサルファイトを非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120°C以下であった。

[0092] [実施例27]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにシクロヘキシルベンゼン(CHB)および1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン(FCHB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、2質量%添加し、さらに添加剤として、ギ酸2-プロピニルおよび1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDM)を非水電解液に対

して、それぞれ0.5質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120℃以下であった。

[0093] [実施例28]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにシクロヘキシルベンゼン(CHB)および1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン(FCHB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、3質量%添加し、さらに添加剤として、2-ブチン-1, 4-ジオールジホルメートおよび1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.5質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120℃以下であった。

[0094] [実施例29]

EC:MEC(容量比) = 30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにト-アミルベンゼン(TAB)および1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン(FCHB)をそれぞれ非水電解液に対して1質量%、3質量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)オギザレート、ジ(2-プロピニル)サルファイトおよび1, 3-プロパンスルトン(PS)を非水電解液に対して、それぞれ0.3質量%、0.3質量%、2質量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、300サイクルの充放電試験を行った。測定された電池特性を表2に示す。過充電試験では、電池の表面温度が120℃以下であった。

[0095] [表4]

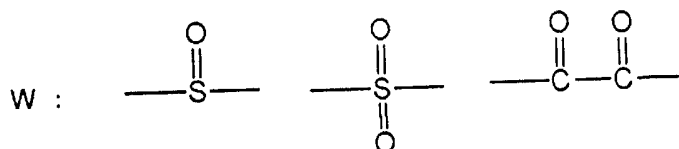
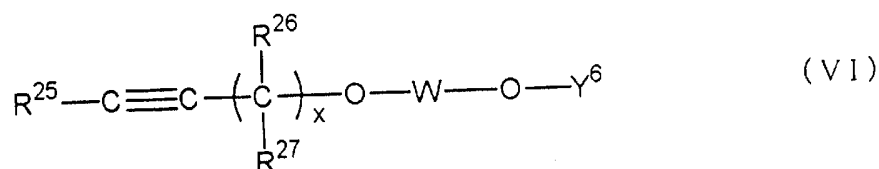
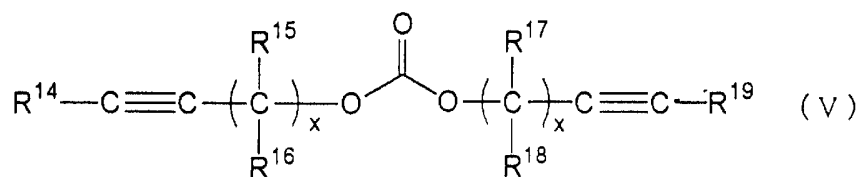
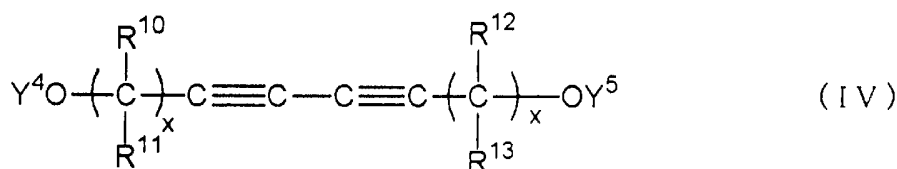
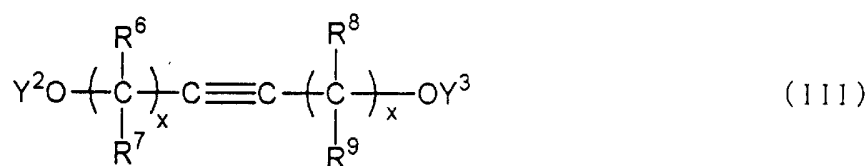
表 2

実施例	三重結合化合物 添加量 (wt%)	硫黄酸エステル 化合物 (wt%)	追加添加 化合物 (wt%)	初期放電容量 (相対値)	放電容量維 持率 (%)
20	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	PS (2)	CHB (2)	1.01	82.3
21	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	PS (2)	BP (0.5) CHB (2)	1.01	81.5
22	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	PS (2)	TBB (1) CHB (1)	1.01	82.1
23	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	PS (2)	TAB (1) CHB (1)	1.01	81.4
24	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	PS (2)	CHB (1) FB (4)	1.01	80.7
25	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	GSI (1)	FCHB (1) FB (4)	1.01	82.5
26	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3)	GSA (1)	DFA (1) CHB (1.5)	1.01	81.9
27	ギ酸2-プロピニル (0.5)	BDM (2)	CHB (1) FCHB (2)	1.01	82.6
28	2-ブチン-1, 4- ジオールジホルメート (0.5)	PS (2)	CHB (1) FCHB (3)	1.01	81.4
29	ジ(2-プロピニル) オギザレート (0.3) ジ(2-プロピニル) サルファイト (0.3)	PS (2)	TAB (1) FCHB (3)	1.01	81.5

注:実施例20では、電解質塩として、 $0.9\text{MLiPF}_6 + 0.1\text{MLiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を使用、他の実施例では、電解質塩として 1MLiPF_6 を使用。

請求の範囲

- [1] 非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に0.01～10質量%の硫黄酸エステル化合物および0.01～10質量%の三重結合化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液。
- [2] 硫黄酸エステル化合物が、スルホン化合物、サルファイト化合物、サルフェート化合物、ジスルホン酸エステル化合物およびトリスルホン酸エステル化合物からなる群より選ばれる化合物である請求項1に記載の非水電解液。
- [3] 三重結合化合物が、下記式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)及び(VI)：
[化1]



[式中、 R^1 は、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、アリアル基を示し; R^2 は、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、アリアル基、または水素原子を示し; p は1または2の整数を示す;

$R^3 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、アリアル基、または水素原子を示す;ただし、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、

R^8 と R^9 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} とは、互いに結合して炭素原子数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い；

Y^1 は、 $-\text{COOR}^{20}$ 、 $-\text{COR}^{20}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ ； Y^2 は、 $-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{COR}^{21}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$ ； Y^3 は、 $-\text{COOR}^{22}$ 、 $-\text{COR}^{22}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$ ； Y^4 は、 $-\text{COOR}^{23}$ 、 $-\text{COR}^{23}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{23}$ ； Y^5 は、 $-\text{COOR}^{24}$ 、 $-\text{COR}^{24}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$ を示し；

R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アリアル基を示し；

R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ独立して炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、炭素原子数6～12のアリアル基、炭素原子数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す；ただし、 R^{26} と R^{27} とは互いに結合して炭素原子数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い；

Wはスルホキソ基、スルホン基、オギザリル基を示し； Y^6 は、炭素原子数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、炭素原子数6～12のアリアル基または炭素原子数7～12のアラルキル基を示し；そして、xは1または2の整数を示す]

の内のいずれかの式で表される化合物である請求項1に記載の非水電解液。

- [4] 正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液が請求項1に記載の非水電解液であることを特徴とするリチウム二次電池。
- [5] 正極がアルミニウム箔上に形成された正極合剤層からなり、該正極合剤層の密度が $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [6] 負極が銅箔上に形成された負極合剤層からなり、該負極合剤層の密度が $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [7] 正極がリチウム複合酸化物を含む材料を含む請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [8] 負極が、リチウム金属、リチウム合金、炭素材料、スズ、スズ化合物、ケイ素およびケイ素化合物からなる群より選ばれる材料を含む請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [9] 負極が炭素材料であって、該炭素材料が、熱分解炭素類、コークス、グラファイト、有機高分子化合物燃焼体および炭素繊維からなる群より選ばれる材料である請求

項8に記載のリチウム二次電池。

- [10] 負極が、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm以下のグラファイトである請求
項4に記載のリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, 4/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, 4/66		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-132946 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims 1 to 23; detail explanation of the invention as a whole (Family: none)	1, 2, 4-10 3
X	JP 2002-124297 A (Ube Industries, Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims 1, 2; detail explanation of the invention as a whole (particularly, examples) (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 August, 2005 (12.08.05)		Date of mailing of the international search report 30 August, 2005 (30.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009900

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-110234 A (Ube Industries, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 12; detail explanation of the invention as a whole (particularly, examples) (Family: none)	1-10
X	JP 2002-100399 A (Ube Industries, Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1, 2; detail explanation of the invention as a whole (particularly, examples) (Family: none)	1-10
X	JP 2000-195545 A (Ube Industries, Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims 1, 2; detail explanation of the invention as a whole (particularly, examples) (Family: none)	1-10
E,A	JP 2005-190754 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims 1 to 7; detail explanation of the invention as a whole (Family: none)	1-10
P,A	JP 2004-265848 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims 1 to 6; detail explanation of the invention as a whole (particularly, Par. No. [0029]) & WO 03/77350 A1	1-10
A	JP 6-223875 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 August, 1994 (12.08.94), Claims 1; detail explanation of the invention as a whole (Family: none)	1-10
A	JP 2002-134169 A (Denso Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims 1 to 8; detail explanation of the invention as a whole & EP 1202373 A2 & US 2002/76619 A1	1-10
A	JP 2002-198092 A (WILSON GREATBATCH LTD.), 12 July, 2002 (12.07.02), Claims 1 to 34; detail explanation of the invention as a whole & EP 1213782 A2 & CA 2353751 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, 4/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, 4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-132946 A (三井化学株式会社) 2003. 05. 09, 請求項 1-23, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
X	JP 2002-124297 A (宇部興産株式会社) 2002. 04. 26, 請求項 1, 2, 発明の詳細な説明全体 (特に実施例) (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-110234 A (宇部興産株式会社) 2002. 04. 12, 請求項 1-12, 発明の詳細な説明全体 (特に実施例) (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12. 08. 2005

国際調査報告の発送日
30. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 植前 充司
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-100399 A (宇部興産株式会社) 2002. 04. 05, 請求項 1, 2, 発明の詳細な説明全体 (特に実施例) (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2000-195545 A (宇部興産株式会社) 2000. 07. 14, 請求項 1, 2, 発明の詳細な説明全体 (特に実施例) (ファミリーなし)	1-10
E, A	JP 2005-190754 A (三洋電機株式会社) 2005. 07. 14, 請求項 1-7, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2004-265848 A (三菱化学株式会社) 2004. 09. 24, 請求項 1-6, 発明の詳細な説明全体 (特に段落 0029) & WO 03/77350 A1	1-10
A	JP 6-223875 A (三菱電線工業株式会社) 1994. 08. 12, 請求項 1, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-134169 A (株式会社デンソー) 2002. 05. 10, 請求項 1-8, 発明の詳細な説明全体 & EP 1202373 A2 & US 2002/76619 A1	1-10
A	JP 2002-198092 A (ウィルソン グレイトバッチ リミテッド) 2002. 07. 12, 請求項 1-34, 発明の詳細な説明全体 & EP 1213782 A2 & CA 2353751 A	1-10