

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4899862号  
(P4899862)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012. 3. 21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012. 1. 13)

(51) Int. Cl.

F I

|        |         |            |        |       |       |
|--------|---------|------------|--------|-------|-------|
| HO 1 M | 10/0567 | (2010. 01) | HO 1 M | 10/00 | 1 1 2 |
| HO 1 M | 10/052  | (2010. 01) | HO 1 M | 10/00 | 1 0 2 |
| HO 1 M | 10/0525 | (2010. 01) | HO 1 M | 10/00 | 1 0 3 |
| HO 1 M | 4/587   | (2010. 01) | HO 1 M | 4/58  | 1 0 3 |

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2006-511234 (P2006-511234)  
 (86) (22) 出願日 平成17年3月18日 (2005. 3. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/004923  
 (87) 国際公開番号 W02005/091422  
 (87) 国際公開日 平成17年9月29日 (2005. 9. 29)  
 審査請求日 平成20年1月18日 (2008. 1. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-82663 (P2004-82663)  
 (32) 優先日 平成16年3月22日 (2004. 3. 22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-82664 (P2004-82664)  
 (32) 優先日 平成16年3月22日 (2004. 3. 22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000206  
 宇部興産株式会社  
 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
 (74) 代理人 100089185  
 弁理士 片岡 誠  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (72) 発明者 安部 浩司  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5  
 宇部興産株式会社 宇部研究所内  
 (72) 発明者 三好 和弘  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5  
 宇部興産株式会社 宇部研究所内

最終頁に続く

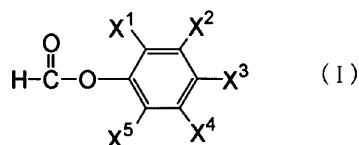
(54) 【発明の名称】 非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

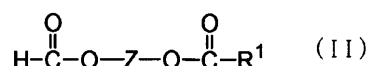
非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)、(II)、(V) 又は (VIII) で表されるギ酸エステル化合物、トリメチロールエタントリホルメート、1, 2, 3 - プロパントリオールトリホルメート、1, 2, 4 - ブタントリオールトリホルメート、及び 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールテトラホルメートから選ばれる1種又は2種以上が、非水電解液に対して、0.01 ~ 10 重量% 含有されていることを特徴とする非水電解液。

【化 1】



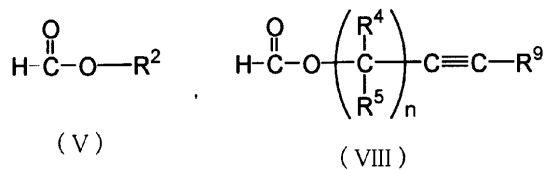
(式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、シクロヘキシル基、又はフェニル基を示す。)

【化 2】



(式中、 $R^1$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示し、Z は、炭素数 2 ~ 12 の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。)

【化 3】



(式中、 $R^2$ は、炭素数 6 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、 $R^4 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 $R^9$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキニル基を示し、n は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【請求項 2】

一般式 (I) で表されるギ酸エステル化合物が、ギ酸フェニル、ギ酸 o - フルオロフェニル、ギ酸 m - フルオロフェニル、ギ酸 p - フルオロフェニル、ギ酸ペンタフルオロフェニル、ギ酸 4 - シクロヘキシルフェニル、及びギ酸ビフェニルから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】

一般式 (II) で表されるギ酸エステル化合物が、エチレングリコールジホルメート、1, 3 - プロパンジオールジホルメート、1, 4 - ブタンジオールジホルメート、1, 2 - プロパンジオールジホルメート、1, 3 - ブタンジオールジホルメート、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメート、及び 1, 1, 3 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメートから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 4】

一般式 (II) で表されるギ酸エステル化合物が、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールジホルメート、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールジホルメート、3 - ヘキシシン - 2, 5 - ジオールジホルメート、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシシン - 2, 5 - ジオールジホルメート、2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールジホルメート、及び 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールジホルメートから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 5】

一般式 (II) で表されるギ酸エステル化合物が、エチレングリコールホルメートアセテート、1, 3 - プロパンジオールホルメートアセテート、1, 4 - ブタンジオールホルメートアセテート、1, 2 - プロパンジオールホルメートアセテート、1, 2 - ブタンジオールホルメートアセテート、1, 3 - ブタンジオールホルメートアセテート、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールホルメートアセテート、及び 1, 3 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジオールホルメートアセテートから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 6】

一般式 (V) で表されるギ酸エステル化合物が、ギ酸ヘキシル、ギ酸ヘプチル、ギ酸オクチル、及びギ酸デシルから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 7】

一般式 (VIII) で表されるギ酸エステル化合物が、ギ酸プロピニル、ギ酸ブチニル、ギ酸 2 - ペンチニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - ブチニル、ギ酸 1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - ジエチル - 2 - プロピニル、及びギ酸 1, 1 - エチルメチル - 2 - プロピニルから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項

10

20

30

40

50

1 に記載の非水電解液。

【請求項 8】

非水電解液が、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、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及び  $\gamma$ -ブチロラクトンから選ばれる1種又は2種以上の非水溶媒を含有する請求項 1 に記載の非水電解液。

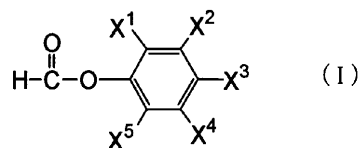
【請求項 9】

非水溶媒中の環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の割合が、容量比率で 20 : 80 ~ 40 : 60 である請求項 8 に記載の非水電解液。

【請求項 10】

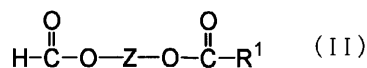
正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がリチウムを吸蔵・放出可能な材料であり、該非水電解液中に下記一般式 (I)、(II)、(V) 又は (VIII) で表されるギ酸エステル化合物、トリメチロールエタントリホルメート、1, 2, 3-プロパントリオールトリホルメート、1, 2, 4-ブタントリオールトリホルメート、及び 1, 2, 3, 4-ブタントテロールテトラホルメートから選ばれる1種又は2種以上が、非水電解液に対して、0.01 ~ 10 重量% 含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【化 4】



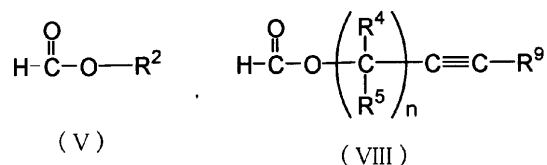
(式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、シクロヘキシル基、又はフェニル基を示す。)

【化 5】



(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示し、Z は、炭素数 2 ~ 12 の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。)

【化 6】



(式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数 6 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 $\text{R}^9$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキニル基を示し、n は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【請求項 11】

負極が炭素材料であり、電解質塩が  $\text{LiPF}_6$  及び / 又は  $\text{LiBF}_4$  である請求項 10 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関し、詳しく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も優れたリチウム二次電池を提供するこ

10

20

30

40

50

とができる非水電解液、及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、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が使用されている。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使用されている。

しかしながら、電池のサイクル特性及び電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

10

【0003】

正極として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ など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局部的に一部酸化分解することにより、該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。これは正極材料と非水電解液と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る。

また、負極として、例えば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、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているエチレンカーボネート（EC）においても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

20

【0004】

このリチウム二次電池の電池特性を向上させるものとして、特許文献1にはジ酢酸エチレングリコール、特許文献2には酢酸ブチルなどの酢酸エステルやジ酢酸エチレンなどのジ酢酸エステル、特許文献3には酢酸ビニル、特許文献4には酢酸アリルが開示されており、サイクル寿命の向上が示唆されている。また、特許文献5には、ギ酸メチルなどの脂肪酸エステルを用いてリチウム塩濃度を最適化することにより耐酸化性を上げ、充放電容量を高めた二次電池が開示されている。しかしながら、リチウム二次電池の高容量化のために、更に優れたサイクル特性及び電気容量を有する非水電解液及びリチウム二次電池が求められている。

30

【0005】

【特許文献1】特開平7-272756号公報

【特許文献2】特開平9-97626号公報

【特許文献3】特開平11-273724号公報

【特許文献4】特開平11-273725号公報

【特許文献5】特開平9-306538号公報

【発明の開示】

【0006】

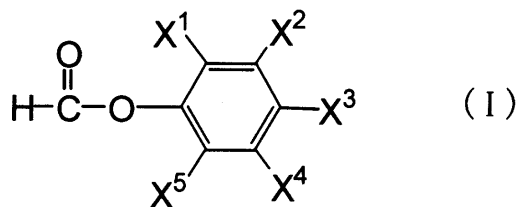
本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができる非水電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

40

すなわち、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、該非水電解液中に下記一般式（I）～（IV）で表されるギ酸エステル化合物が、非水電解液に対して、0.01～10重量％含有されていることを特徴とする非水電解液を提供する。

【0007】

【化 1】

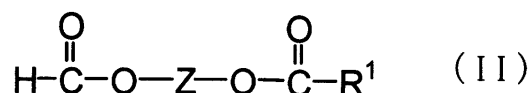


(式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、シクロヘキシル基、又はフェニル基を示す。)

10

【 0 0 0 8 】

【化 2】

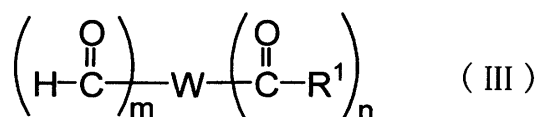


(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示し、Z は、炭素数 2 ~ 12 の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。)

【 0 0 0 9 】

20

【化 3】



(式中、m は 1 ~ 4 の整数、n は 0 ~ 3 の整数を示し、W は炭素数 3 ~ 8 の炭素原子と水素原子から構成された (m + n) 価の連結基を示す。ただし (m + n) は 3 又は 4 である。  $\text{R}^1$  は前記と同じである。)

【 0 0 1 0 】

【化 4】



(Y は、炭素数 4 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数 2 ~ 20 の直鎖又は分枝鎖のアルキニル基を示す。)

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がリチウムを吸蔵・放出可能な材料であり、該非水電解液中に前記一般式 (I) ~ (IV) で表されるギ酸エステル化合物が、非水電解液に対して、0.01 ~ 10 重量% 含有されていることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

40

本発明の非水電解液を用いることにより、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を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、非水電解液中に特定の構造を有するギ酸エステル化合物を特定量含有させた非水電解液を、高容量のリチウム二次電池用として使用すると、従来の課題であったサイクル特性を向上させ得ることを見出した。その作用効果については、明らかではないが、特定構造のギ酸エステル化合物を使用することにより、強固な被膜が負極上に形成さ

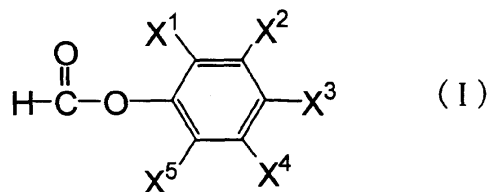
50

れるためではないかと考えられる。

本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。

【 0 0 1 3 】

【 化 5 】



10

【 0 0 1 4 】

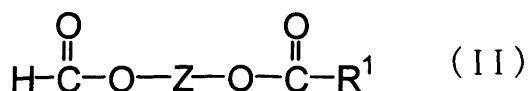
前記一般式 (I) において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、シクロヘキシル基、又はフェニル基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられるが、フッ素又は塩素原子が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基が好ましい。

前記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、ギ酸フェニル、ギ酸 o - フルオロフェニル、ギ酸 m - フルオロフェニル、ギ酸 p - フルオロフェニル、ギ酸 p - クロロフェニル、ギ酸 p - プロモフェニル、ギ酸 p - ヨードフェニル、ギ酸ペンタフルオロフェニル、ギ酸ペンタクロロフェニル、ギ酸ペンタプロモフェニル、ギ酸 o - トリル、ギ酸 m - トリル、ギ酸 p - トリル、ギ酸 o - クメニル、ギ酸 m - クメニル、ギ酸 p - クメニル、ギ酸 4 - シクロヘキシルフェニル、ギ酸ビフェニルなどが挙げられる。これらの中では、ギ酸フェニル、ギ酸 o - フルオロフェニル、ギ酸 m - フルオロフェニル、ギ酸 p - フルオロフェニル、ギ酸ペンタフルオロフェニル、ギ酸ペンタクロロフェニル、ギ酸 4 - シクロヘキシルフェニル、ギ酸ビフェニルが特に好ましい。

20

【 0 0 1 5 】

【 化 6 】



30

【 0 0 1 6 】

前記一般式 (II) において、 $\text{R}^1$  は水素原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示し、Z は炭素数 2 ~ 12 の飽和又は不飽和の炭化水素基である。

前記  $\text{R}^1$  の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などが挙げられる。また、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。

40

【 0 0 1 7 】

Z としては、主鎖のメチレン鎖が 2 ~ 6 の直鎖飽和炭化水素基、主鎖のメチレン鎖が 2 ~ 6 で、側鎖として炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を少なくとも 1 つ有する飽和炭化水素基、炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基、炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基が好ましい。

主鎖のメチレン鎖が 2 ~ 6 の直鎖飽和炭化水素基としては、好ましくは、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。主鎖のメチレン鎖が 2 ~ 6 で、側鎖として炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を少なくとも 1 つ有する飽和炭化水素基としては、直鎖又はイソプロピル基、イソブチル基のような分

50

枝鎖を有する炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチルエチレン基、エチルエチレン基、プロピルエチレン基、ブチルエチレン基、1 - メチルトリメチレン基、2 - メチルトリメチレン基、1, 1, 3 - トリメチルトリメチレン基、1 - プロピル - 2 - エチルトリメチレン基、1 - メチルトトラメチレン基、2 - メチルトトラメチレン基、1 - メチルペンタメチレン基、2 - メチルペンタメチレン基、3 - メチルペンタメチレン基、1 - メチルヘキサメチレン基、2 - メチルヘキサメチレン基、3 - メチルヘキサメチレン基などが挙げられる。

また、炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基としては、2 - ブテニレン基、1, 4 - ジメチル - 2 - ブテニレン基などが挙げられ、炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基としては、2 - ブチニレン基、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシニレン基、1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 2 - ブチニレン基、2, 4 - ヘキサジニレン基、1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジニレン基などが挙げられる。

#### 【0018】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R が水素原子、Z が飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、エチレングリコールジホルメート (Z = エチレン基)、1, 3 - プロパンジオールジホルメート (Z = トリメチレン基)、1, 4 - ブタンジオールジホルメート (Z = テトラメチレン基)、1, 5 - ペンタンジオールジホルメート (Z = ペンタメチレン基)、1, 6 - ヘキサジオールジホルメート (Z = ヘキサメチレン基)、1, 2 - プロパンジオールジホルメート (Z = メチルエチレン基)、1, 2 - ブタンジオールジホルメート (Z = エチルエチレン基)、1, 2 - ペンタンジオールジホルメート (Z = プロピルエチレン基)、1, 2 - ヘキサジオールジホルメート (Z = ブチルエチレン基)、1, 3 - ブタンジオールジホルメート (Z = 1 - メチルトリメチレン基)、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメート (Z = 2 - メチルトリメチレン基)、1, 1, 3 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメート (Z = 1, 1, 3 - トリメチルトリメチレン基)、2 - エチル - 1 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメート (Z = 1 - プロピル - 2 - エチルトリメチレン基)、1, 4 - ペンタンジオールジホルメート (Z = 1 - メチルトトラメチレン基)、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオールジホルメート (Z = 2 - メチルトトラメチレン基)、1, 3 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジオールジホルメート (Z = 1, 3 - ジメチルトトラメチレン基)、1, 5 - ヘキサジオールジホルメート (Z = 1 - メチルペンタメチレン基)、2 - メチル - 1, 4 - ペンタンジオールジホルメート (Z = 2 - メチルペンタメチレン基)、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジホルメート (Z = 2 - メチルペンタメチレン基)、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジホルメート (Z = 3 - メチルペンタメチレン基)、1, 6 - ヘプタンジオールジホルメート (Z = 1 - メチルヘキサメチレン基)、2 - メチル - 1, 6 - ヘキサジオールジホルメート (Z = 2 - メチルヘキサメチレン基)、3 - メチル - 1, 6 - ヘキサジオールジホルメート (Z = 3 - メチルヘキサメチレン基) などが挙げられる。

これらの中では、エチレングリコールジホルメート、1, 3 - プロパンジオールジホルメート、1, 4 - ブタンジオールジホルメート、1, 2 - プロパンジオールジホルメート、1, 3 - ブタンジオールジホルメート、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメート、1, 1, 3 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオールジホルメートが特に好ましい。

#### 【0019】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R が水素原子、Z が炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールジホルメート (Z = ブテニレン基)、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールジホルメート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブテニレン基) などが挙げられる。

また、R が水素原子、Z が炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールジホルメート (Z = 2 - ブチニレン基)、3 - ヘキシニ - 2, 5 - ジオールジホルメート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブチニレン基)、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシニ - 2, 5 - ジオールジホルメート (Z = 1, 1

10

20

30

40

50

、4、4 - テトラメチル - 2 - ブチニレン基)、2、4 - ヘキサジン - 1、6 - ジオールジホルメート (Z = 2、4 - ヘキサジニレン基)、1、1、6、6 - テトラメチル - 2、4 - ヘキサジン - 1、6 - ジオールジホルメート (Z = 1、1、6、6 - テトラメチル - 2、4 - ヘキサジニレン基) などが挙げられる。

これらの中では、2 - ブテン - 1、4 - ジオールジホルメート、2 - ブチン - 1、4 - ジオールジホルメート、3 - ヘキシン - 2、5 - ジオールジホルメート、2、5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2、5 - ジオールジホルメート、2、4 - ヘキサジン - 1、6 - ジオールジホルメート、1、1、6、6 - テトラメチル - 2、4 - ヘキサジン - 1、6 - ジオールジホルメートが特に好ましい。

#### 【0020】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R がアルキル基、Z が飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、エチレングリコールホルメートアセテート (Z = エチレン基)、1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート (Z = トリメチレン基)、1、4 - ブタンジオールホルメートアセテート (Z = テトラメチレン基)、1、5 - ペンタンジオールホルメートアセテート (Z = ペンタメチレン基)、1、6 - ヘキサンジオールホルメートアセテート (Z = ヘキサメチレン基)、1、2 - プロパンジオールホルメートアセテート (Z = メチルエチレン基)、1、2 - ブタンジオールホルメートアセテート (Z = エチルエチレン基)、1、2 - ペンタンジオールホルメートアセテート (Z = プロピルエチレン基)、1、2 - ヘキサンジオールホルメートアセテート (Z = ブチルエチレン基)、1、3 - ブタンジオールホルメートアセテート (Z = 1 - メチルトリメチレン基)、2 - メチル - 1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート (Z = 2 - メチルトリメチレン基)、1、1、3 - トリメチル - 1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート (Z = 1、1、3 - トリメチルトリメチレン基)、2 - エチル - 1 - プロピル - 1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート (Z = 1 - プロピル - 2 - エチルトリメチレン基)、1、4 - ペンタンジオールホルメートアセテート (Z = 1 - メチルテトラメチレン基)、2 - メチル - 1、4 - ブタンジオールホルメートアセテート (Z = 2 - メチルテトラメチレン基)、1、3 - ジメチル - 1、4 - ブタンジオールホルメートアセテート (Z = 1、3 - ジメチルテトラメチレン基)、1、5 - ヘキサンジオールホルメートアセテート (Z = 1 - メチルペンタメチレン基)、2 - メチル - 1、4 - ペンタンジオールホルメートアセテート (Z = 2 - メチルペンタメチレン基)、2 - メチル - 1、5 - ペンタンジオールホルメートアセテート (Z = 3 - メチルペンタメチレン基)、1、6 - ヘプタンジオールホルメートアセテート (Z = 1 - メチルヘキサメチレン基)、2 - メチル - 1、6 - ヘキサンジオールホルメートアセテート (Z = 2 - メチルヘキサメチレン基)、3 - メチル - 1、6 - ヘキサンジオールホルメートアセテート (Z = 3 - メチルヘキサメチレン基) などが挙げられる。

これらの中では、エチレングリコールホルメートアセテート、1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート、1、4 - ブタンジオールホルメートアセテート、1、2 - プロパンジオールホルメートアセテート、1、2 - ブタンジオールホルメートアセテート、1、3 - ブタンジオールホルメートアセテート、2 - メチル - 1、3 - プロパンジオールホルメートアセテート、1、3 - ジメチル - 1、4 - ブタンジオールホルメートアセテートが特に好ましい。

#### 【0021】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R がアルキル基、Z が炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブテン - 1、4 - ジオールホルメートアセテート (Z = ブテニレン基)、2 - ブテン - 1、4 - ジオールホルメートアセテート (Z = 1、4 - ジメチル - 2 - ブテニレン基) などが挙げられる。

また、R がアルキル基、Z が炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブチン - 1、4 - ジオールホルメートアセテート (Z = 2 - ブチニレン基)、3 - ヘキシン - 2、5 - ジオールホルメートアセテート (Z = 1、4 - ジメ

10

20

30

40

50

チル - 2 - ブチニレン基)、2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートアセテート (Z = 2, 4 - ヘキサジニレン基)、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートアセテート (Z = 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 2 - ブチニレン基)、1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートアセテート (Z = 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジニレン基) などが挙げられる。

これらの中では、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートアセテート、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートアセテート、2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートアセテート、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートアセテート、1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートアセテートが特に好ましい。

10

#### 【0022】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R がシクロアルキル基、Z が炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = ブテニレン基)、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブテニレン基) などが挙げられる。

また、R がシクロアルキル基、Z が炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 2 - ブチニレン基)、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロブタンカルボキシレート (Z = 2 - ブチニレン基)、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブチニレン基)、2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 2, 4 - ヘキサジニレン基)、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 2 - ブチニレン基)、1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート (Z = 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジニレン基) などが挙げられる。

20

これらの中では、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレート、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートシクロブタンカルボキシレート、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートシクロプロパンカルボキシレートが特に好ましい。

30

#### 【0023】

前記一般式 (II) で表される化合物のうち、R がアリール基、Z が炭素炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = ブテニレン基)、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブテニレン基) など挙げられる。

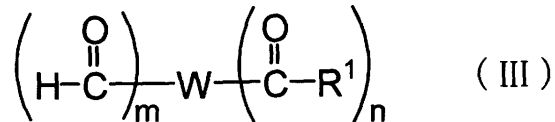
また、R がアリール基、Z が炭素炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基である化合物の具体例としては、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 2 - ブチニレン基)、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 1, 4 - ジメチル - 2 - ブチニレン基)、2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 2, 4 - ヘキサジニレン基)、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 2 - ブチニレン基)、1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジン - 1, 6 - ジオールホルメートベンゾエート (Z = 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 2, 4 - ヘキサジニレン基) などが挙げられる。

40

これらの中では、2 - ブチン - 1, 4 - ジオールホルメートベンゾエート、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオールホルメートベンゾエートが特に好ましい。

#### 【0024】

## 【化 7】



## 【0025】

前記一般式(III)で表される化合物のうち、 $m = 3$ 、 $n = 0$ である化合物の具体例としては、トリメチロールエタントリホルメート、トリメチロールプロパントリホルメート、1, 2, 3 - プロパントリオールトリホルメート、1, 2, 3 - ブタントリオールトリホルメート、1, 2, 4 - ブタントリオールトリホルメート、1, 2, 3, 4 - ブタンテ  
10  
トロールテトラホルメート、1, 2, 3 - ペンタントリオールトリホルメート、1, 2, 3 - ヘキサントリオールトリホルメート、1, 2, 3 - ヘプタントリオールトリホルメート、1, 2, 3 - オクタントリオールトリホルメート、1, 2, 5 - ペンタントリオールトリホルメート、1, 2, 6 - ヘキサントリオールトリホルメート、1, 2, 7 - ヘプタ  
ントリオールトリホルメート、1, 2, 8 - オクタントリオールトリホルメート、1, 3, 5 - ペンタントリオールトリホルメート、3 - メチルペンタン - 1, 3, 5 - トリオールトリホルメート、3 - エチルペンタン - 1, 3, 5 - トリオールトリホルメート、1, 2, 3 - ベンゼントリオールトリホルメート、1, 2, 4 - ベンゼントリオールトリホル  
メート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールトリホルメートなどの化合物が挙げられる。

これらの中では、トリメチロールエタントリホルメート、1, 2, 3 - プロパントリオールトリホルメート、1, 2, 4 - ブタントリオールトリホルメート、1, 2, 3, 4 -  
20  
ブタンテトロールテトラホルメートが特に好ましい。

## 【0026】

前記一般式(III)で表される化合物のうち、 $m = 2$ 、 $n = 1$ である化合物の具体例としては、トリメチロールエタンジホルメートアセテート、トリメチロールプロパンジホル  
メートアセテート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメートアセテート、トリメチ  
ロールエタンジホルメートプロピオネート、トリメチロールプロパンジホルメートプロピ  
オネート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメートプロピオネート、トリメチロー  
ルエタンジホルメートシクロプロパンカルボキシレート、トリメチロールプロパンジホル  
メートシクロプロパンカルボキシレート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメート  
シクロプロパンカルボキシレート、トリメチロールエタンジホルメートシクロブタンカル  
ボキシレート、トリメチロールプロパンジホルメートシクロブタンカルボキシレート、1  
3, 5 - ベンゼントリオールジホルメートシクロブタンカルボキシレート、トリメチロ  
ールエタンジホルメートシクロペンタンカルボキシレート、トリメチロールプロパンジホ  
ルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメ  
ートシクロペンタンカルボキシレート、トリメチロールエタンジホルメートシクロヘキサ  
ンカルボキシレート、トリメチロールプロパンジホルメートシクロヘキサンカルボキシレ  
ート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、ト  
リメチロールエタンジホルメートベンゾエート、トリメチロールプロパンジホルメートベ  
ンゾエート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールジホルメートベンゾエートなどの化合物が  
40  
挙げられる。

## 【0027】

前記一般式(III)で表される化合物のうち、 $m = 1$ 、 $n = 2$ である化合物の具体例と  
しては、トリメチロールエタンホルメートジアセテート、トリメチロールプロパンホル  
メートジアセテート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールホルメートジアセテート、トリメチ  
ロールエタンホルメートジプロピオネート、トリメチロールプロパンホルメートジプロピ  
オネート、1, 3, 5 - ベンゼントリオールホルメートジプロピオネート、トリメチロー  
ルエタンホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、トリメチロールプロパンホ  
ルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 3, 5 - ベンゼントリオールホル  
メートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、トリメチロールエタンホルメートジ(シ  
50

クロブタンカルボキシレート)、トリメチロールプロパンホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 3, 5-ベンゼントリオールホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、トリメチロールエタンホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、トリメチロールプロパンホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 3, 5-ベンゼントリオールホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、トリメチロールエタンホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、トリメチロールプロパンホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 3, 5-ベンゼントリオールホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、トリメチロールエタンホルメートジベンゾエート、トリメチロールプロパンホルメートジベンゾエート、1, 3, 5-ベンゼントリオールホルメートジベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

10

## 【0028】

前記一般式(III)で表される化合物のうち、 $m = 4$ 、 $n = 0$ である化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールテトラホルメート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールテトラホルメート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールテトラホルメート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールテトラホルメート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールテトラホルメートなどの化合物が挙げられる。

## 【0029】

前記一般式(III)で表される化合物のうち、 $m = 3$ 、 $n = 1$ である化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートアセテート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートアセテート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートアセテート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートアセテート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートアセテート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートプロピオネート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートプロピオネート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートプロピオネート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートプロピオネート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートプロピオネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートシクロプロパンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートシクロプロパンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロプロパンカルボキシレート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロプロパンカルボキシレート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロプロパンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートシクロブタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートシクロブタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロブタンカルボキシレート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロブタンカルボキシレート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロブタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロペンタンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールトリホルメートベンゾエート、1, 2, 3, 4-ペンタエリスリトールトリホルメートベンゾエート、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラオールトリホルメートシクロヘキサンカルボキシベンゾエート、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオールトリホルメートベンゾエート、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラ

20

30

40

50

オールトリホルメートベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

前記一般式 (III) で表される化合物のうち、 $m = 2$ 、 $n = 2$ である化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジアセテート、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジアセテート、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジアセテート、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジアセテート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジアセテート、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジプロピオネート、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジプロピオネート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロブタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロペンタンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールジホルメートジベンゾエート、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールジホルメートジベンゾエート、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールジホルメートジベンゾエート、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジベンゾエート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールジホルメートジベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記一般式 (III) で表される化合物のうち、 $m = 1$ 、 $n = 3$ である化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールホルメートトリアセテート、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールホルメートトリアセテート、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールホルメートトリアセテート、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールホルメートトリアセテート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールホルメートトリアセテート、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールホルメートトリプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールホルメートトリプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールホルメートトリプロピオネート、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオールホルメートトリプロピオネート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオールホルメートトリプロピオネート、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオールホルメートトリ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ペンタエリスリトールホルメートトリ(シクロプロパンカルボキシレート)、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロプロパンカル

10

20

30

40

50

ボキシレート)、1,2,3,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロプロパンカルボキシレート)、1,2,4,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロプロパンカルボキシレート)、1,2,3,4-ブタンテトラオールホルメートトリ(シクロブタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ペンタエリスリトールホルメートトリ(シクロブタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロブタンカルボキシレート)、1,2,3,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロブタンカルボキシレート)、1,2,4,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロブタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ブタンテトラオールホルメートトリ(シクロペンタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ペンタエリスリトールホルメートトリ(シクロペンタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロペンタンカルボキシレート)、1,2,3,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロペンタンカルボキシレート)、1,2,4,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロペンタンカルボキシレート)、1,2,3,4-ブタンテトラオールホルメートトリ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,3,4-ペンタエリスリトールホルメートトリ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,3,4-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,3,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,4,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリ(シクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,3,4-ブタンテトラオールホルメートトリベンゾエート、1,2,3,4-ペンタエリスリトールホルメートトリベンゾエート、1,2,3,4-ベンゼンテトラオールホルメートトリベンゾエート、1,2,3,5-ベンゼンテトラオールホルメートトリベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

【0032】

【化8】



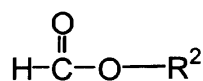
(Yは、炭素数4～20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、炭素数2～20の直鎖又は分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数2～20の直鎖又は分枝鎖のアルキニル基を示す。)

【0033】

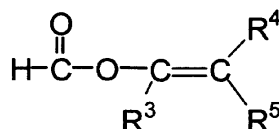
前記一般式(IV)で表されるギ酸エステル化合物の具体例としては、下記一般式(V)～(VIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0034】

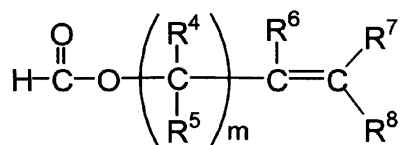
【化9】



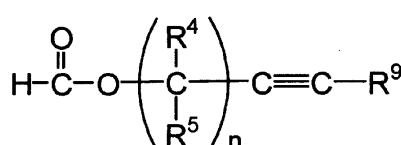
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

【0035】

【 0 0 3 6 】

10

前記 R<sup>3</sup> ~ R<sup>5</sup> のアルキル基は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基のほか、前記 R<sup>2</sup> の具体例の中で、炭素数 4 ~ 8 のものと同様のものが挙げられる。

20

前記 R<sup>7</sup> ~ R<sup>9</sup> のアルキニル基は、炭素数が 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 12 のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2 - プロピニル基、3 - ブチニル基、1 - メチル - 2 - プロピニル基などが挙げられる。

## 30

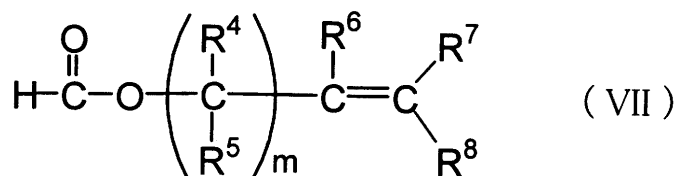
【 0 0 3 9 】

$$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{R}^3}{\text{C}}=\underset{\text{R}^5}{\text{C}}-\overset{\text{R}^4}{\text{C}} \quad (\text{VI})$$

40

【 0 0 4 0 】

## 【化 1 1】

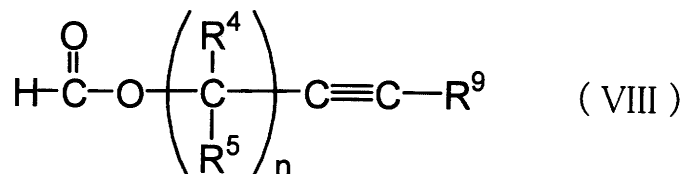


前記一般式 (VII) で表される化合物の具体例としては、ギ酸アリル、ギ酸 1 - プロピニル、ギ酸 2 - メチル - 1 - プロピニル、ギ酸 2 - メチルアリルなどが挙げられる。

## 【 0 0 4 1】

10

## 【化 1 2】



## 【 0 0 4 2】

前記一般式 (VIII) で表される化合物の具体例としては、ギ酸エチニル、ギ酸 1 - プロピニル、ギ酸 2 - プロピニル、ギ酸 1 - ブチニル、ギ酸 2 - ブチニル、ギ酸 3 - ブチニル、ギ酸 2 - ペンチニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - ブチニル、ギ酸 1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - ジエチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - エチルメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - イソブチルメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - ジメチル - 2 - ブチニル、ギ酸 1 - エチニルシクロヘキシル、ギ酸 1, 1 - フェニルメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - ジフェニル - 2 - プロピニルなどが挙げられる。

20

前記一般式 (VI) ~ (VIII) で表されるギ酸エステル化合物の中では、ギ酸ビニル、ギ酸アリル、ギ酸プロピニル、ギ酸ブチニル、ギ酸 2 - ペンチニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1 - メチル - 2 - ブチニル、ギ酸 1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - ジエチル - 2 - プロピニル、ギ酸 1, 1 - エチルメチル - 2 - プロピニルが特に好ましい。

30

## 【 0 0 4 3】

前記ギ酸エステル化合物において、前記一般式 (I) ~ (IV) で表されるギ酸エステル化合物の含有量は、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、非水電解液の重量に対して 10 重量% 以下、特に 5 重量% 以下が好ましく、3 重量% 以下が最も好ましい。また、過度に少ないと、十分な被膜が形成されず、期待した電池特性が得られないので、非水電解液の重量に対して 0.01 重量% 以上、特に 0.05 重量% 以上が好ましく、0.1 重量% が最も好ましい。

## 【 0 0 4 4】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、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、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類、γ - ブチロラクトン (GBL)、γ - バレロラクトン、α - アンゲリカラクトンなどのラクトン類、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、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート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、アジボニトリルなどのニトリル類、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、プロピオン酸

40

50

メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸ヘキシル、ピバリン酸オクチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジエ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、1,3-プロパンスルホン、1,4-プロパンスルホン、ジビニルスルホン、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、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などのS=O含有化合物などが挙げられる。

#### 【0045】

これらの非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組み合わせは、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、ラクトン類と鎖状エステルの組み合わせ、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エーテル類との組み合わせ、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、その混合比率は、特に制限されない。

#### 【0046】

これらの中でも、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の割合は、容量比率で20:80~40:60が好ましく、特に25:75~35:65が好ましい。

上記環状カーボネート類の中では、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種を使用することが好ましく、特にエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ビニレンカーボネート(VC)から選ばれる少なくとも2種が含有されていることが最も好ましい。また、環状カーボネート類を2種以上使用する場合には、最も多い環状カーボネートを除く環状カーボネートの合計の割合が、非水溶媒に対して0.05~15容量%が好ましく、0.1~10容量%がより好ましい。

また、上記鎖状カーボネート類の中では、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネートなどの非対称カーボネートを使用することが好ましく、特に、低温で液体であり、比較的沸点が高いために蒸発が少ないメチルエチルカーボネート(MEC)を使用することが好ましい。

また、鎖状カーボネート類のうち、非対称な鎖状カーボネートであるメチルエチルカーボネート(MEC)と、対称な鎖状カーボネートであるジメチルカーボネート(DMC)及び/又はジエチルカーボネート(DEC)との容量比は、100/0~51/49であることが好ましく、100/0~70/30がより好ましい。

#### 【0047】

また、前記組み合わせのうち、ラクトン類を使用する組み合わせでは、ラクトン類の容量比が最も大きくなるような割合が好ましい。

例えば、カーボネート類とラクトン類の割合は、容量比率で10:90~40:60が好ましく、特に20:80~35:65が好ましい。

#### 【0048】

本発明で使用される電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 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。

これらの中でも、特に好ましい電解質塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ であり、最も好ましい電解質塩は $\text{LiPF}_6$ である。これらの電解質塩は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。

これらの電解質塩の好ましい組み合わせとしては、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ との組み合わ

せ、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせ、 $\text{LiBF}_4$ と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせ等が挙げられる。特に好ましいのは、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ との組み合わせである。

電解質塩は任意の割合で混合することができるが、 $\text{LiPF}_6$ と組み合わせで使用する場合の他の電解質塩が全電解質塩に占める割合（モル比）は、好ましくは0.01～45%、より好ましくは0.03～20%、さらに好ましくは0.05～10%、最も好ましくは0.05～5%である。

また、全電解質塩は、前記非水溶媒中に、通常0.5～3M、好ましくは0.7～2.0M、さらに好ましくは0.8～1.6M、最も好ましくは0.8～1.2Mの濃度で溶解して使用することができる。

10

#### 【0049】

本発明の電解液は、例えば、前記したエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、メチルエチルカーボネート（MEC）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、前記一般式（I）～（IV）で表されるギ酸エステル化合物を溶解することにより得ることができる。

#### 【0050】

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又は空気を含む（溶解）させる方法としては、（1）あらかじめ非水電解液を電池内に注液する前に空気又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、電池封口前又は後に空気又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で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以下であることが好ましく、露点-50以下であることが特に好ましい。

20

#### 【0051】

本発明の非水電解液は、二次電池、特に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。

#### 【0052】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含む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、1種類だけを選択して使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （ $0.01 < x < 1$ ）などが挙げられる。また、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ のように適当に混ぜ合わせて使用してもよい。

30

これらの中では、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ のような、満充電状態における正極の充電電位がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合酸化物がより好ましい。また、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よい。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 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よい。

40

#### 【0053】

正極の導電剤としては、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。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よい。

導電剤の正極合剤への添加量は、1～10重量%が好ましく、特に2～5重量%が好ましい。

50

## 【 0 0 5 4 】

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及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。

## 【 0 0 5 5 】

負極（負極活物質）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、及び炭素材料〔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。炭素材料の一部又は全部をスズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物で置換することにより、電池容量を上げることができる。

これらの中では、炭素材料が好ましく、格子面（002）の面間隔（ $d_{002}$ ）が0.340 nm以下、特に0.335 ～ 0.340 nm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（負極活物質）は、1種類だけを選択して使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

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。

## 【 0 0 5 6 】

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、単層又は複層のセパレータ、及び電解液を有するコイン型電池、さらに、正極、負極及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、積層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、ポリエチレンなど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よい。

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、その透気度が50 ～ 1000 秒 / 100 cc が好ましく、100 ～ 800 秒 / 100 cc がより好ましく、300 ～ 500 秒 / 100 cc が最も好ましい。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、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。また、その空孔率は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好ましいが、機械的強度、性能などの両面から5 ～ 50  $\mu\text{m}$  が好ましく、10 ～ 40  $\mu\text{m}$  がより好ましく、15 ～ 25  $\mu\text{m}$  が最も好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

本発明においては、一般式（I）～（IV）で表されるギ酸エステル化合物の添加効果を高めるために、電極材料層の密度を調整することが好ましい。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 ～ 4.0  $\text{g} / \text{cm}^3$  が好ましく、更に好ましくは3.3 ～ 3.9  $\text{g} / \text{cm}^3$ 、最も好ましくは3.4 ～ 3.8  $\text{g} / \text{cm}^3$  である。正極合剤密度が4.0  $\text{g} / \text{cm}^3$  を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる場合がある。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は1.3 ～ 2.0  $\text{g} / \text{cm}^3$ 、更に好ましくは1.4 ～ 1.9  $\text{g} / \text{cm}^3$ 、最も好ましくは1.5 ～ 1.8  $\text{g} / \text{cm}^3$  の間である。負極合剤層の密度が2.0  $\text{g} / \text{cm}^3$  を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる場合がある。

## 【0058】

また、本発明における好適な前記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、前記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。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

## 【0059】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が $4.2 \text{ V}$ 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 $4.3 \text{ V}$ 以上の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、 $2.5 \text{ V}$ 以上、さらに $2.8 \text{ V}$ 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、 $-40$  以上で充放電することができるが、好ましくは $0$  以上である。また、 $100$  以下で充放電することができるが、好ましくは $80$  以下である。

## 【0060】

本発明においては、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asket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。

## 【0061】

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及び／又は並列に組んで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、ヒューズ及び／又は電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池及び／又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）を設けてもよい。

## 【実施例】

## 【0062】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、下記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。

## 【0063】

## 実施例 1

## 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）：プロピレンカーボネート（PC）：メチルエチルカーボネート（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 $\text{LiPF}_6$ を $1 \text{ M}$ 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 - ブチン - 1，4 - ジオールジホルメートを $0.1$ 重量％となるように加えた。

## 【0064】

## 〔リチウム二次電池の作製及び電池特性の測定〕

$\text{LiCoO}_2$ （正極活物質）を $94$ 重量％、アセチレンブラック（導電剤）を $3$ 重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を $3$ 重量％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 $0.335 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛（負極活物質）を $95$ 重量％、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を $5$ 重量％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 $20 \mu\text{m}$ ）を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 $-60$  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、圧力開放口及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、 $3.5\text{ g/cm}^3$ であり、負極の電極密度は $1.6\text{ g/cm}^3$ であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $70\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、25℃下、 $2.2\text{ A}$ （ $1\text{ C}$ ）の定電流で $4.2\text{ V}$ まで充電した後、終止電圧 $4.2\text{ V}$ として定電圧下に合計3時間充電した。次に $2.2\text{ A}$ （ $1\text{ C}$ ）の定電流下、終止電圧 $3.0\text{ V}$ まで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量（ $\text{mAh}$ ）は、ギ酸エステル化合物を添加しない $1\text{ M LiPF}_6\text{-EC/PC/MEC}$ （容量比 $30/5/65$ ）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を $100\%$ としたときの放電容量維持率は $84.7\%$ であった。18650電池の作製条件及び電池特性を表1に示す。

10

#### 【0065】

##### 実施例2～4

添加剤として、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、それぞれ $0.5\text{ 重量}\%$ 、 $1\text{ 重量}\%$ 、 $5\text{ 重量}\%$ 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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表1に示す。

#### 【0066】

##### 実施例5～14

20

添加剤として、ギ酸フェニル、ギ酸ピフェニル、ギ酸4-シクロヘキシルフェニル、ギ酸ペンタフルオロフェニル、エチレングリコールジホルメート、エチレングリコールホルメートアセテート、2-ブテン-1，4-ジオールジホルメート、2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジオールジホルメート、2，4-ヘキサジイン-1，6-ジオールジホルメート、トリメチロールエタントリホルメートを非水電解液に対して、各 $1\text{ 重量}\%$ 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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表1に示す。

#### 【0067】

##### 実施例15

正極（正極活物質）として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用したほかは、実施例3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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表1に示す。

30

#### 【0068】

##### 比較例1

添加剤を使用しなかったほかは、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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表1に示す。

#### 【0069】

##### 比較例2

添加剤として、2-ブチン-1，4-ジオールジアセテートを非水電解液に対して $1\text{ 重量}\%$ 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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表1に示す。

40

#### 【0070】

【表 1】

表 1

|     | 正極 | 化合物                                                    | 添加量<br>wt% | 電解液組成<br>(容量比)                            | 初期<br>放電容量<br>(相対値) | 200サイクル<br>放電容量<br>維持率(%) |
|-----|----|--------------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 実施例 | 1  | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート               | 0.1        | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.7                      |
|     | 2  | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート               | 0.5        | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 85.4                      |
|     | 3  | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート               | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 86.1                      |
|     | 4  | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート               | 5          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 85.4                      |
|     | 5  | LiCoO <sub>2</sub> ギ酸フェニル                              | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 81.5                      |
|     | 6  | LiCoO <sub>2</sub> ギ酸ビフェニル                             | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 82.1                      |
|     | 7  | LiCoO <sub>2</sub> ギ酸4-シクロヘキシルフェニル                     | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.1                      |
|     | 8  | LiCoO <sub>2</sub> ギ酸ペンタフルオロフェニル                       | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.8                      |
|     | 9  | LiCoO <sub>2</sub> エチレングリコールジホルメート                     | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 85.6                      |
|     | 10 | LiCoO <sub>2</sub> エチレングリコールホルメートアセテート                 | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.2                      |
|     | 11 | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート               | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 82.0                      |
|     | 12 | LiCoO <sub>2</sub> 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールジホルメート    | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.9                      |
|     | 13 | LiCoO <sub>2</sub> 2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールジホルメート         | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.0                      |
|     | 14 | LiCoO <sub>2</sub> トリメチロールエタントリホルメート                   | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 82.3                      |
|     | 15 | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジホルメート | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 0.89                | 83.7                      |
| 比較例 | 1  | LiCoO <sub>2</sub> なし                                  | 0          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 71.6                      |
|     | 2  | LiCoO <sub>2</sub> 2-ブテン-1, 4-ジオールジアセテート               | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 73.7                      |

【0071】

## 参考例 1

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）：ビニレンカーボネート（VC）：γ-ブチロラクトン（GBL）（容量比）＝20：2：78の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>及びLiBF<sub>4</sub>をそれぞれ0.9M、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、さらに非水電解液に対してギ酸ペンチルを1重量%となるように加えた。

【0072】

〔リチウム二次電池の作製及び電池特性の測定〕

LiCoO<sub>2</sub>（正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%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<sub>002</sub>）が0.336nm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重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%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、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60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、圧力開放口及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、 $3.4\text{ g/cm}^3$ であり、負極の電極密度は $1.4\text{ g/cm}^3$ であった。正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は $70\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は $75\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、常温(25℃)下、 $0.6\text{ A}$ ( $0.3\text{ C}$ )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6時間充電した。次に $0.6\text{ A}$ ( $0.3\text{ C}$ )の定電流下、終止電圧2.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量(mAh)は、ギ酸エステル化合物を添加しない $1\text{ M LiPF}_6\text{-EC/VC/GBL}$ (容量比20/2/78)を非水電解液として用いた場合(比較例3)とほぼ同等であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は77.1%であった。18650電池の作製条件及び電池特性を表2に示す。

10

#### 【0073】

##### 実施例17

添加剤として、ギ酸ヘキシルを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは、実施例16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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表2に示す。

##### 実施例18～20

添加剤として、ギ酸オクチルを非水電解液に対して、それぞれ0.1重量%、1重量%、5重量%使用したほかは、実施例16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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表2に示す。

20

##### 実施例21

添加剤として、ギ酸デシルを非水電解液に対して、0.5重量%使用したほかは、実施例16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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表2に示す。

#### 【0074】

##### 比較例3

添加剤を使用しなかったほかは、実施例16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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表2に示す。

##### 比較例4

30

添加剤として、ギ酸エチルを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例16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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表2に示す。

#### 【0075】

【表 2】

表 2

|             |    | 正極                 | 化合物    | 添加量<br>wt% | 電解液組成<br>(容量比)                                                      | 初期<br>放電容量<br>(相対値) | 200サイクル<br>放電容量<br>維持率(%) |
|-------------|----|--------------------|--------|------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 参考例 1       |    | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸ベンチル | 1          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 77.1                      |
| 実<br>施<br>例 | 17 | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸ヘキシル | 1          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 84.3                      |
|             | 18 | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸オクチル | 0.1        | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 82.5                      |
|             | 19 | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸オクチル | 1          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 84.1                      |
|             | 20 | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸オクチル | 5          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 82.7                      |
|             | 21 | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸デシル  | 0.5        | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 80.2                      |
| 比<br>較<br>例 | 3  | LiCoO <sub>2</sub> | なし     | 0          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 65.1                      |
|             | 4  | LiCoO <sub>2</sub> | ギ酸エチル  | 1          | 1M (LiPF <sub>6</sub> /LiBF <sub>4</sub> =9/1)<br>EC/VC/GBL=20/2/78 | 1.00                | 71.7                      |

【0076】

実施例 2 2

〔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<sub>6</sub> を 1 M 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ギ酸ビニルを 0.5 重量% となるように加えた。

【0077】

〔リチウム二次電池の作製及び電池特性の測定〕

LiCoO<sub>2</sub> (正極活物質) を 90 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% 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 0.335 nm 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 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% 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、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 - 60 の空気を電池内に含有させて、18650 サイズの円筒電池 (直径 18 mm、高さ 65 mm) を作製した。電池には、圧力開放口及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 3.6 g/cm<sup>3</sup> であり、負極の電極密度は 1.7 g/cm<sup>3</sup> であった。正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 60 μm であり、負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 60 μm であった。

この 18650 電池を用いて、常温 (25 ) 下、2.2 A (1 C) の定電流で 4.2 V まで充電した後、終止電圧 4.2 V として定電圧下に合計 3 時間充電した。次に 2.2 A (1 C) の定電流下、終止電圧 2.8 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、ギ酸ビニルを添加しない 1 M LiPF<sub>6</sub> - 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 5) とほぼ同等であり、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率は 81.7 % であった。18650 電池の作製条件及び電池特性を表 3 に示す。

【0078】

実施例 2 3

10

20

30

40

50

添加剤として、ギ酸アリルを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

#### 実施例24

添加剤として、ギ酸2-プロピニルを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

#### 実施例25

添加剤として、ギ酸1-メチル-2-プロピニルを非水電解液に対して、5重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

#### 実施例26

添加剤として、ギ酸1,1-ジメチル-2-プロピニルを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

【0079】

#### 実施例27

正極（正極活物質）として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用し、添加剤としてギ酸2-プロピニルを1重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

【0080】

#### 比較例5

添加剤を使用しなかったほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

#### 比較例6

添加剤として、酢酸2-プロピニルを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例22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、充放電サイクルを繰り返した。結果を表3に示す。

【0081】

【表3】

表3

|             |    | 正極                        | 化合物                    | 添加量<br>wt% | 電解液組成<br>(容量比)                          | 初期<br>放電容量<br>(相対値) | 200サイクル<br>放電容量<br>維持率(%) |
|-------------|----|---------------------------|------------------------|------------|-----------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 実<br>施<br>例 | 22 | $\text{LiCoO}_2$          | ギ酸ビニル                  | 0.5        | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 81.7                      |
|             | 23 | $\text{LiCoO}_2$          | ギ酸アリル                  | 1          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 83.7                      |
|             | 24 | $\text{LiCoO}_2$          | ギ酸2-プロピニル              | 1          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 84.4                      |
|             | 25 | $\text{LiCoO}_2$          | ギ酸1-メチル<br>-2-プロピニル    | 5          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 83.4                      |
|             | 26 | $\text{LiCoO}_2$          | ギ酸1,1-ジメチル<br>-2-プロピニル | 1          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 83.5                      |
|             | 27 | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ | ギ酸2-プロピニル              | 1          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 0.89                | 80.1                      |
| 比<br>較<br>例 | 5  | $\text{LiCoO}_2$          | なし                     | 0          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 0.99                | 70.9                      |
|             | 6  | $\text{LiCoO}_2$          | 酢酸2-プロピニル              | 1          | 1M $\text{LiPF}_6$<br>EC/PC/MEC=30/5/65 | 1.00                | 73.3                      |

【0082】

#### 実施例28～29

正極（正極活物質）として $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を使用し、添加剤としてギ酸

2 - プロピニル又は 2 - ブチン - 1 , 4 - ジオールジホルメートを 1 重量 % 使用したほかは、実施例 2 2 と同様に非水電解液を調製して 1 8 6 5 0 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを繰り返した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 3 】

【 表 4 】

表 4

|     |    | 正極                                                          | 化合物                           | 添加量<br>wt% | 電解液組成<br>(容量比)                                | 初期<br>放電容量<br>(相対値) | 200サイクル<br>放電容量<br>維持率(%) |
|-----|----|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 実施例 | 28 | $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ | ギ酸2-プロピニル                     | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=<br>30/5/65 | 1.01                | 84.8                      |
|     | 29 | $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ | 2-ブチン-<br>1, 4-ジオール<br>ジホルメート | 1          | 1M LiPF <sub>6</sub><br>EC/PC/MEC=<br>30/5/65 | 1.01                | 86.3                      |

10

【 0 0 8 4 】

上記実施例のリチウム二次電池は、比較例のリチウム二次電池に比べて、初期容量が大きく、サイクル特性が優れていることが分る。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 5 】

本発明の非水電解液を用いることにより、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を得ることができる。また得られたリチウム二次電池は、円筒型電池、角型電池、コイン型電池及び積層型電池などとして好適に使用できる。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 桑田 孝明

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開平 0 3 - 2 9 5 1 7 8 ( J P , A )

特開平 1 1 - 2 7 3 7 2 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/05-10/0587