

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-208322

(P2017-208322A)

(43) 公開日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	4 H O 5 O
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 A	5 E O 7 8
HO 1 G 11/64 (2013.01)	HO 1 G 11/64	5 H O 2 4
CO 7 F 9/6553 (2006.01)	CO 7 F 9/6553 C S P	5 H O 2 9
HO 1 G 11/02 (2013.01)	HO 1 G 11/02	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 44 頁) 最終頁に続く		

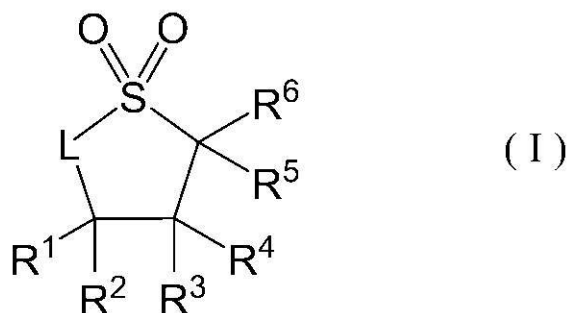
(21) 出願番号	特願2016-225616 (P2016-225616)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成28年11月21日 (2016.11.21)		宇部興産株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-98010 (P2016-98010)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(32) 優先日	平成28年5月16日 (2016.5.16)	(72) 発明者	古藤 雄一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府堺市西区築港新町3丁1番地 宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	木戸 大希
			大阪府堺市西区築港新町3丁1番地 宇部興産株式会社内
		Fターム (参考)	4H050 AA01 AA03 AB78 AB80 WA15 WA23 5E078 AA09 AB02 AB06 DA02 DA14 5H024 AA02 AA03 AA04 AA06 AA07 AA11 AA12 FF11 FF14 FF19 FF38 HH02
			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蓄電デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】蓄電デバイスを高電圧での使用時に高温保存特性を向上させ、特にガス発生が抑制できる非水電解液の提供。

【解決手段】式 (I) で表される化合物を含有する非水電解液。



(R¹ ~ R⁶ は夫々独立に H、F、C₁ ~ 4 のアルキル基、C₁ ~ 4 のフッ素化アルキル基、又は P (=O) (OR⁷)₂ 基等；R⁷ は C₁ ~ 4 のアルキル基等；L は C₁ ~ 8 の F で置換／非置換の脂肪族の 2 価の連結基又は O；但し、R¹ ~ R⁶ のうちいずれか 1 つが P (=O) (OR⁷)₂ 基等。)

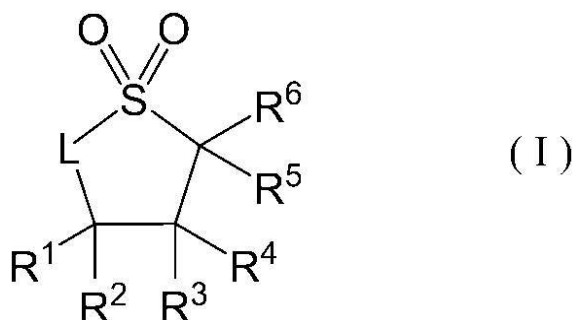
【選択図】 なし

【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非水電解液において、下記一般式（I）で表される少なくとも一種の化合物を含有する蓄電デバイス用非水電解液。

【化 1】



10

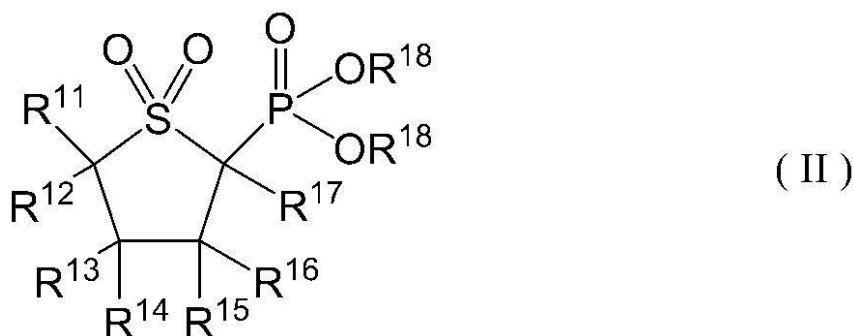
（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $P(=O)(OR^7)_2$ 基、 $OP(=O)(OR^8)_2$ 基、 $OC(=O)R^9$ 基、又は $OS(=O)_2R^{10}$ 基を示し、 $R^7 \sim R^{10}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示し、L は炭素数 1～8 の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい脂肪族の 2 価の連結基又は酸素原子を示す。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つが $P(=O)(OR^7)_2$ 、 $OP(=O)(OR^8)_2$ 基である。）

20

【請求項 2】

前記一般式（I）の化合物が、下記一般式（II）～（VI）のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【化 2】

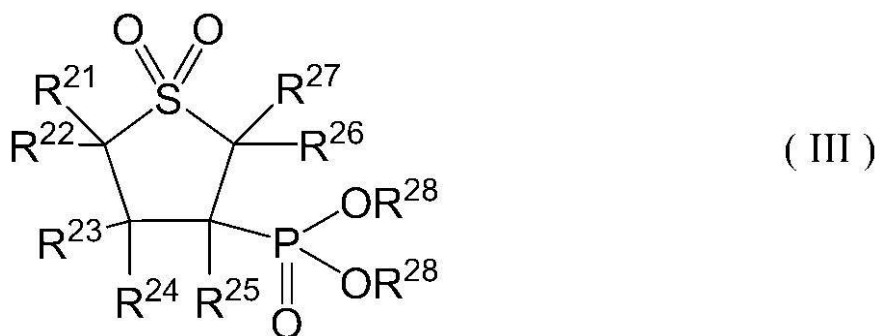


30

（式中、 $R^{11} \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{19}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{20}$ 基を示し、 $R^{18} \sim R^{20}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。）

40

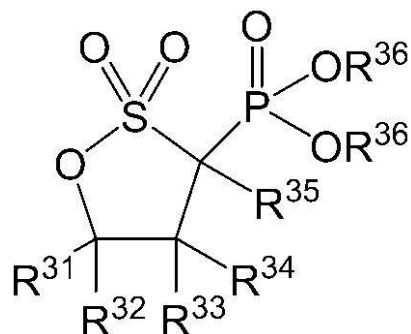
【化 3】



50

(式中、 $R^{21} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【化 4】

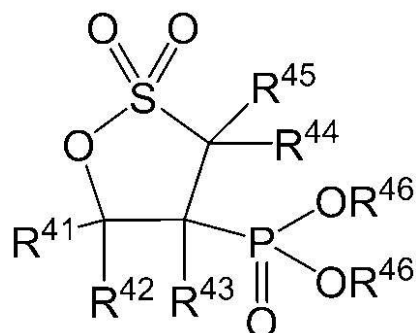


(IV)

10

(式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基を示し、 R^{36} は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【化 5】

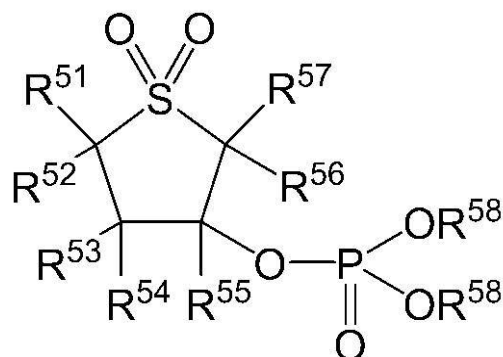


(V)

20

(式中、 $R^{41} \sim R^{45}$ はそれぞれ独立に一般式 (IV) で定義した $R^{31} \sim R^{35}$ と同義であり、 R^{46} は一般式 (IV) で定義した R^{36} と同義である。)

【化 6】



(VI)

40

(式中、 $R^{51} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立にそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{59}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{60}$ を示し、 $R^{58} \sim R^{60}$ 基は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【請求項 3】

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を備えた蓄電デバイスであって、該非水電解液が請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液であることを特徴とする

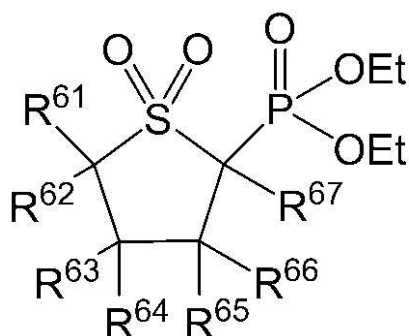
50

蓄電デバイス。

【請求項 4】

一般式 (V I I) ~ (I X) で表される化合物。

【化 7】

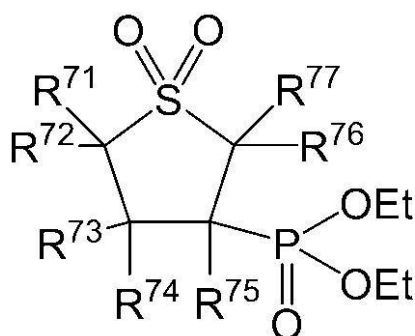


(VII)

10

(式中、 $R^{61} \sim R^{67}$ はそれぞれ独立に一般式 (I I) で定義した $R^{11} \sim R^{17}$ と同義である。)

【化 8】



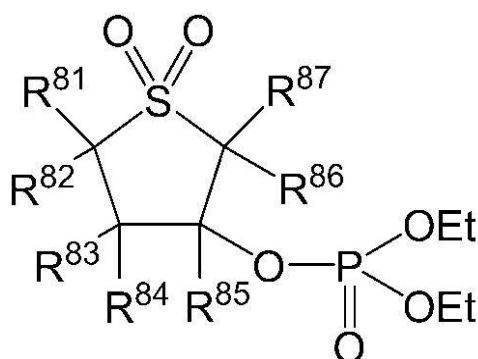
(VIII)

20

(式中、 $R^{71} \sim R^{77}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 12 のハロゲン化アリール基を示す。ただし、 $R^{71} \sim R^{77}$ の全てが水素原子の場合を除く。)

30

【化 9】



(IX)

40

(式中、 $R^{81} \sim R^{87}$ はそれぞれ独立にそれぞれ独立に一般式 (V I) で定義した $R^{51} \sim R^{57}$ と同義である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイスを高電圧で使用した際に電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

50

【0002】

近年、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池は携帯電話やノート型パソコンなど電子機器の電源、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。これらの電子機器や自動車に搭載された電池は、真夏の高温下や、電子機器の発熱により暖められた環境下で使用される可能性が高い。また、タブレット端末やウルトラブック等の薄型電子機器では外装部材にアルミラミネートフィルム等のラミネートフィルムを使用するラミネート型電池や角型電池が用いられることが多いが、これらの電池は、薄型であるため少しの外装部材の膨張等により変形しやすいという問題が生じやすく、その変形が電子機器に与える影響が非常に大きいことが問題である。

【0003】

リチウム二次電池は、主にリチウムを吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩と非水溶媒からなる非水電解液から構成され、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等のカーボネート類が使用されている。

また、リチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、酸化物、リチウムとの合金など）、炭素材料が知られている。特に、炭素材料のうち、例えばコークス、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）等のリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を用いた非水系電解液二次電池が広く実用化されている。上記の負極材料はリチウム金属と同等の極めて卑な電位でリチウムと電子を貯蔵・放出するために、特に高温下において、多くの溶媒が還元分解を受ける可能性を有しており、負極材料の種類に拘らず負極上で電解液中の溶媒が一部還元分解してしまい、分解物の沈着、ガス発生、電極の膨れにより、リチウムイオンの移動が妨げられ、特に高温下での高温保存特性などの電池特性を低下させる問題や電極の膨れにより電池が変形するなどの問題があった。更に、リチウム金属やその合金、スズ又はケイ素等の金属単体や酸化物を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期の容量は高いもののサイクル中に微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水溶媒の還元分解が加速的に起こり、特に高温下において電池容量や高温保存特性のような電池性能が大きく低下することや電極の膨れにより電池が変形するなどの問題が知られている。

【0004】

一方、正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の非水溶媒が充電状態で正極材料と非水電解液との界面において、局部的に一部酸化分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、高温で使用した場合における電気化学特性の低下を生じることが分かっている。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料はより貴な電圧でリチウムと電子を貯蔵及び放出するために、特に高温下において、多くの溶媒が酸化分解を受ける可能性を有しており、正極材料の種類に拘らず正極上で電解液中の溶媒が一部酸化分解してしまい、分解物の沈着や、ガス発生により、リチウムイオンの移動が妨げられ、高温保存特性などの電池特性を低下させる問題があった。

【0005】

特許文献1には、2-フルオロスルホラン及び3-フルオロスルホランが開示されており、様々な分野で使用されることができると記載されている。その中の一つに、エネルギー貯蔵デバイス用電解質溶液の溶媒や添加剤として有用であるとされているものの実施例は記載されていない。特許文献2には、スルホランやスルホランの水素原子がハロゲン、ビニル基、アリル基、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基で置換された化合物が開示されており、実施例には3-メチルスルホランを少量含有する非水電解液が低温出力特性、高温サイクル特性、保存特性の向上に効果があることが開示されている。特許文献3には、鎖状ホスホスルホン酸化合物が保存特性に効果があることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-155074号

【特許文献2】特表2014-528639号

【特許文献3】国際公開第2013/058387号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、上記従来技術の非水電解液の性能について詳細に検討した結果、前記特許文献1に記載の化合物を実際に非水電解液に添加して評価したところ保存特性は不十分であることがわかった。また、前記特許文献2の非水電解質二次電池では、低温出力特性、高温サイクル特性、及び保存特性という課題に対して、一定の効果は認められるものの、高電圧で使用した場合には十分な効果が得られないことが分かった。加えて特許文献3に記載されている鎖状ホスホノスルホン酸化合物を添加した非水電解液についても高電圧での保存特性は満足する結果が得られないことが分かった。そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、特定の化合物を一種以上含有することにより、高温高電圧での保存特性、特にガス発生を抑制する効果を向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

10

【0008】

本発明は、蓄電デバイスを高電圧で使用した場合の高温保存特性を向上させ、特にガス発生を抑制することができる非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、下記の(1)～(3)を提供するものである。

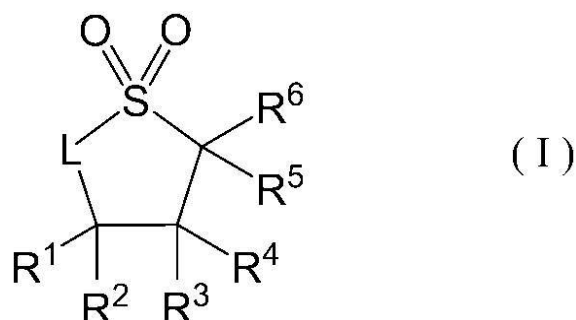
【0010】

(1) 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、下記一般式(I)で表される少なくとも一種の化合物を含有する蓄電デバイス用非水電解液。

【0011】

【化1】

30



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、 $P(=O)(OR^7)_2$ 基、 $OP(=O)(OR^8)_2$ 基、 $OC(=O)R^9$ 基、又は $OS(=O)_2R^{10}$ 基を示し、 $R^7 \sim R^{10}$ は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数6～12のハロゲン化アリール基を示し、Lは炭素数1～8の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい脂肪族の2価の連結基又は酸素原子を示す。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つが $P(=O)(OR^7)_2$ 基又は $OP(=O)(OR^8)_2$ 基である。)

40

【0012】

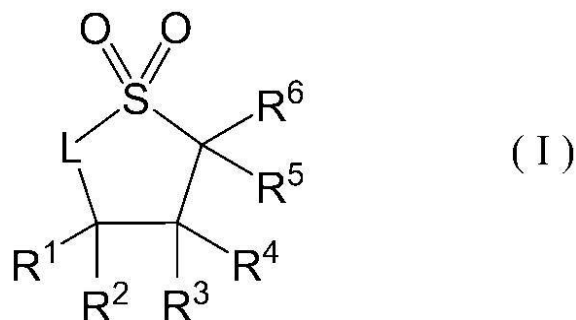
(2) 正極、負極、及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、該非水電解液が下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を

50

含む非水電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。

【0013】

【化2】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、 $P(=O)(OR^7)_2$ 基、 $OP(=O)(OR^8)_2$ 基、 $OC(=O)R^9$ 基、又は $OS(=O)_2R^{10}$ 基を示し、 $R^7 \sim R^{10}$ は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数6～12のハロゲン化アリール基を示し、Lは炭素数1～8の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい脂肪族の2価の連結基又は酸素原子を示す。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つが $P(=O)(OR^7)_2$ 基又は $OP(=O)(OR^8)_2$ 基である。)

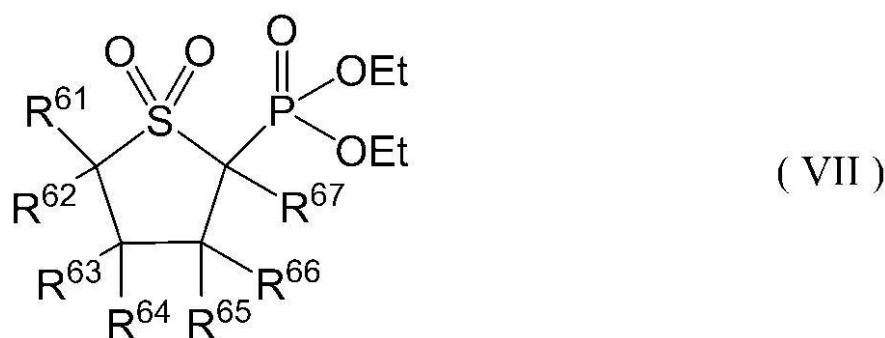
20

【0014】

(3) 下記、一般式(VII)～(IX)で表される化合物。

【0015】

【化3】

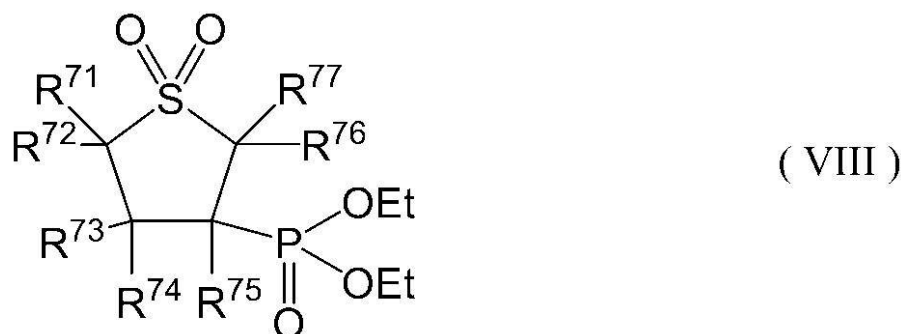


30

(式中、 $R^{61} \sim R^{67}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{19}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{20}$ 基を示し、 $R^{19} \sim R^{20}$ は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数6～12のハロゲン化アリール基を示す。)

【0016】

【化4】



40

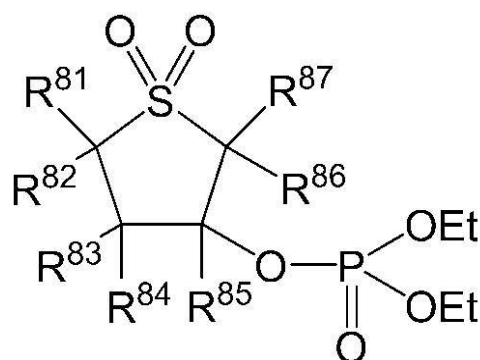
(式中、 $R^{71} \sim R^{77}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキ

50

ル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{29}$ 基、 $\text{OP}(=\text{O})(\text{OEt})_2$ 基、 $\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})_2$ 基、又は $\text{OS}(=\text{O})_2\text{R}^{30}$ 基を示し、 $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{30}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。ただし、 $\text{R}^{71} \sim \text{R}^{77}$ の全てが水素原子の場合を除く。)

【0017】

【化 5】



(IX)

10

(式中、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{87}$ はそれぞれ独立にそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{59}$ 基、 $\text{OP}(=\text{O})(\text{OEt})_2$ 基、又は $\text{OS}(=\text{O})_2\text{R}^{60}$ 基を示し、 $\text{R}^{59} \sim \text{R}^{60}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、蓄電デバイスを高電圧で使用した場合の高温保存特性を向上させ、特にガス発生を抑制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電池等の蓄電デバイスを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

30

【0020】

〔非水電解液〕

本発明の非水電解液は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記一般式 (I) で表される化合物を非水電解液中に含有することを特徴とする。

【0021】

本発明による非水電解液が、高電圧下での高温保存特性を向上させる理由は明らかではないが、以下のように考えられる。一般式 (I) で表される化合物は、ホスホナート骨格又はホスフェート骨格を有し、かつリン原子に含硫黄ヘテロ環骨格が直接もしくは酸素を介して結合しており、更にその硫黄原子は 6 価に酸化された特殊な構造の化合物である。含硫黄ヘテロ環骨格は耐酸化性が強い特徴をもつとともに、電子吸引基としてはたらきホスホナート骨格又はホスフェート骨格の還元分解を促進していると考えられる。この含硫黄ヘテロ環骨格を含んだホスホナート分解物が負極で被膜を形成し、一部が正極表面でも被膜を形成することから、高電圧で蓄電デバイスを使用する場合においても、溶媒の分解を防ぎガス発生を抑制しているものと推察される。このような効果は特許文献 1 に記載の 2-フルオロスルホンランや、特許文献 3 に記載の鎖状のスルホン酸化合物が結合したホスホナートでは得られない本発明特有の効果であることが分かった。

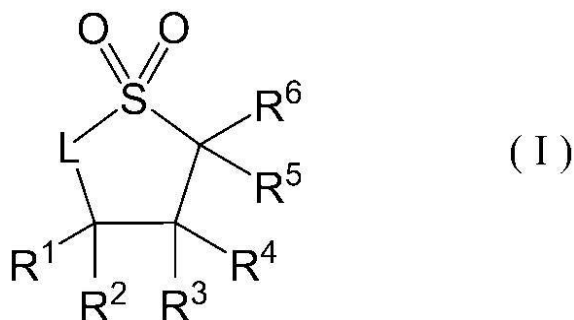
40

【0022】

本発明の非水電解液に含まれる化合物は、下記一般式 (I) で表される。

【0023】

【化 6】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $P(=O)(OR^7)_2$ 基、 $OP(=O)(OR^8)_2$ 基、 $OC(=O)R^9$ 基、又は $OS(=O)_2R^{10}$ 基を示し、 $R^7 \sim R^{10}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示し、L は炭素数 1～8 の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい脂肪族の 2 価の連結基又は酸素原子を示す。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つが $P(=O)(OR^7)_2$ 基又は $OP(=O)(OR^8)_2$ 基である。)

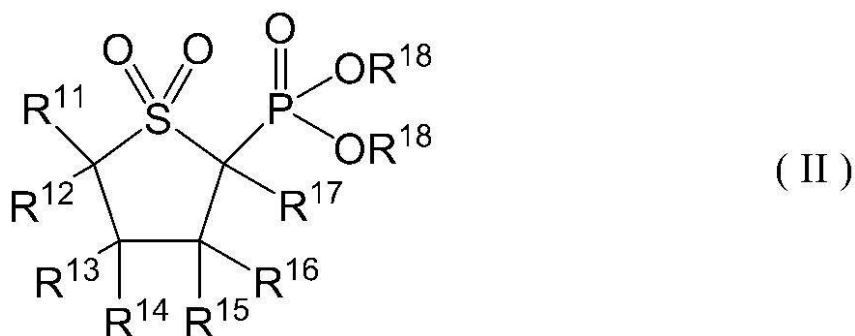
【0024】

前記一般式 (I) で表される化合物は、好ましくは下記一般式 (II) ～ (VI) で表される。

20

【0025】

【化 7】

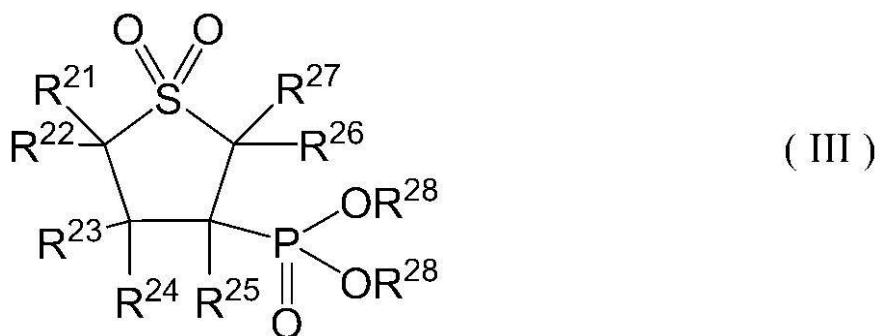


30

(式中、 $R^{11} \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{19}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{20}$ 基を示し、 $R^{18} \sim R^{20}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【0026】

【化 8】



40

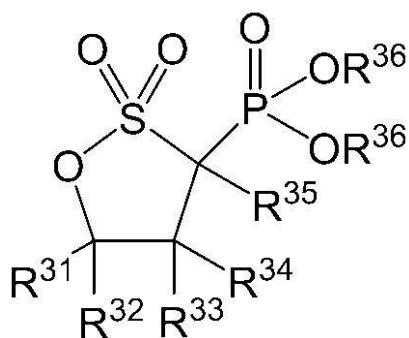
(式中、 $R^{21} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

50

t) $_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【0027】

【化9】



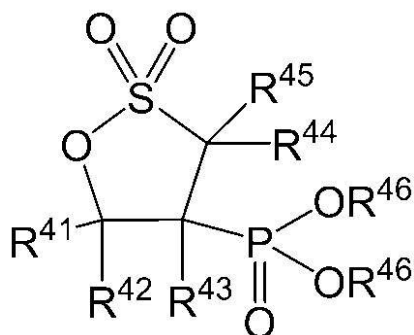
(IV)

10

(式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基を示し、 R^{36} は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【0028】

【化10】



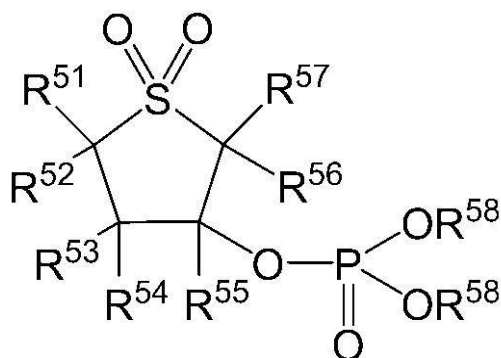
(V)

20

(式中、 $R^{41} \sim R^{45}$ はそれぞれ独立に一般式 (IV) で定義した $R^{31} \sim R^{35}$ と同義であり、 R^{46} は一般式 (IV) で定義した R^{36} と同義である。)

【0029】

【化11】



(VI)

40

(式中、 $R^{51} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立にそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{59}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{60}$ 基を示し、 $R^{58} \sim R^{60}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。)

【0030】

前記一般式 (I) ～ (VI) の化合物の中でも、より高電圧での高温保存特性、特に

50

ガスを抑制する観点から、一般式 (I I) ~ (I V)、又は (V I) で表される化合物がより好ましく、一般式 (I I)、(I I I)、又は (V I) で表される化合物が更に好ましく、一般式 (I I) で表される化合物が特に好ましい。

【0031】

本願発明の一般式 (I I) で表される化合物において、 $R^{11} \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{19}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{20}$ 基を示し、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は $OC(=O)R^{19}$ 基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

10

【0032】

前記 $R^{11} \sim R^{17}$ が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基、もしくは *sec*-ブチル基などのアルキル基、又はトリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、もしくは 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基などのフッ素化アルキル基が好適に挙げられる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は *n*-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

20

【0033】

また、 $R^{11} \sim R^{17}$ が、 $OC(=O)R^{19}$ 基、又は $OS(=O)_2R^{20}$ 基である場合、 $R^{19} \sim R^{20}$ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 12 のハロゲン化アリール基を示し、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基がより好ましい。

【0034】

前記 $R^{19} \sim R^{20}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基、もしくは *sec*-ブチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、もしくは 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基などのフッ素化アルキル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、もしくは 4-*tert*-ブチルフェニル基等のアリール基、又は 2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、もしくはパーフルオロフェニル基などのハロゲン化アリール基が好適に挙げられる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

30

40

【0035】

前記一般式 (I I) において、 R^{18} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 12 のハロゲン化アリール基を示し、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基がより好ましい。

【0036】

50

前記 R¹⁸ の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i s o-プロピル基、t e r t-ブチル基、もしくはs e c-ブチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、もしくは2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基などのフッ素化アルキル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジ-t e r t-ブチルフェニル基、もしくは4-t e r t-ブチルフェニル基等のアリール基、又は2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、もしくはパーフルオロフェニル基などのハロゲン化アリール基が好適に挙げられる。中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

10

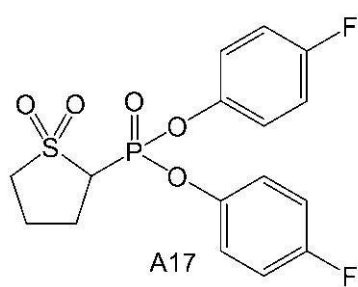
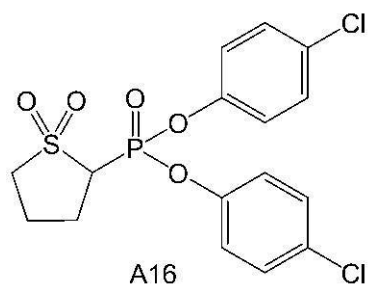
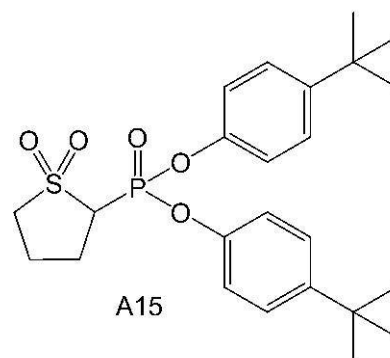
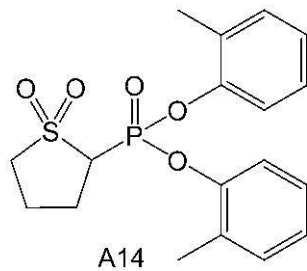
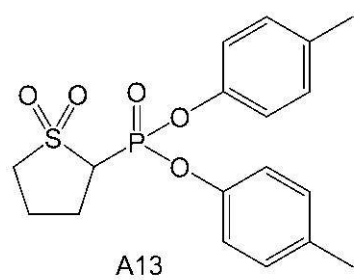
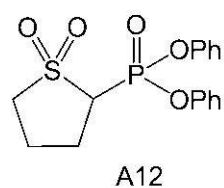
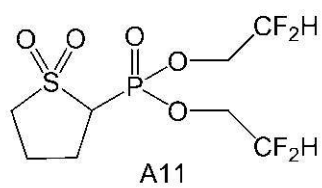
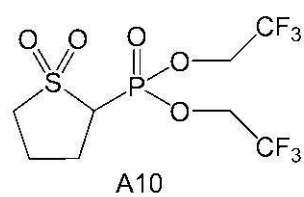
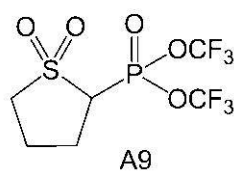
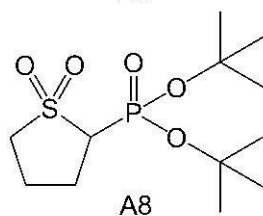
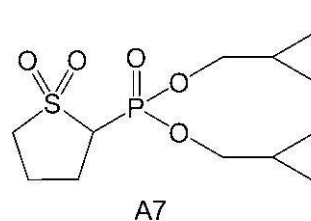
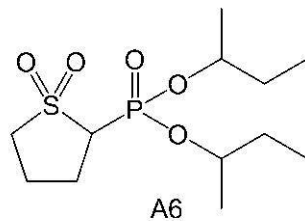
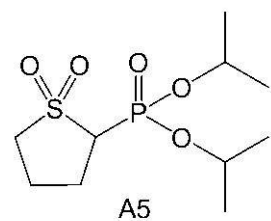
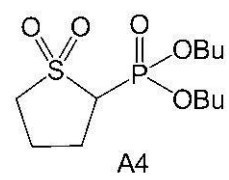
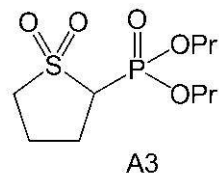
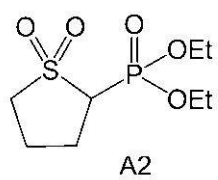
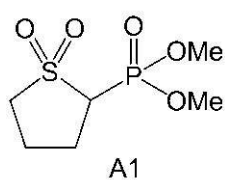
【0037】

本願発明の一般式 (I I) で表される化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられるがこれらに何ら限定されるものではない。

20

【0038】

【化 1 2】



【 0 0 3 9 】

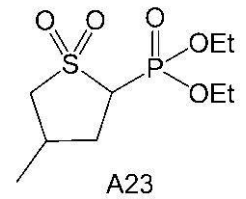
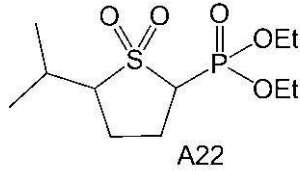
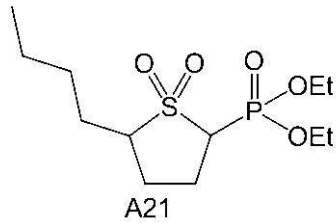
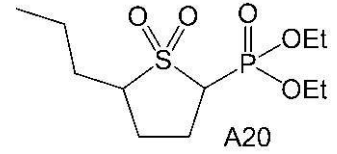
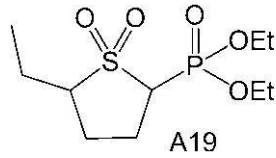
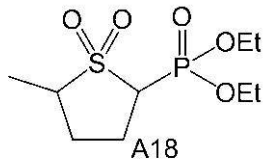
10

20

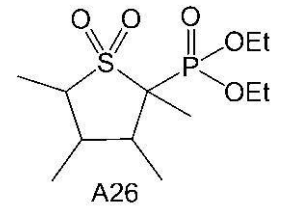
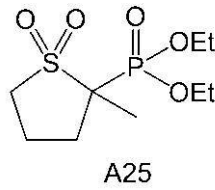
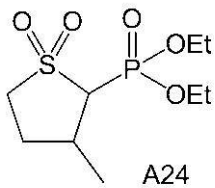
30

40

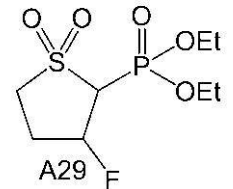
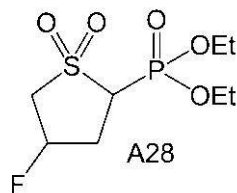
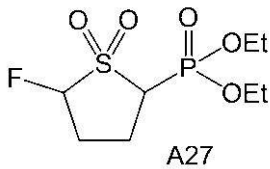
【化 1 3】



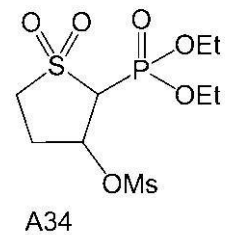
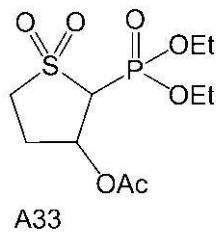
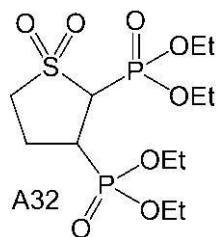
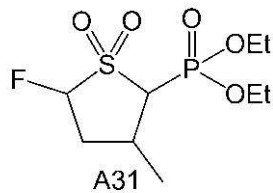
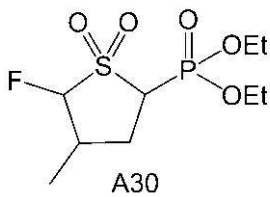
10



20



30



40

【0040】

これらの化合物の中でも化合物 A 1～A 12、A 15、A 18、A 19、A 23～A 25、及び A 31 が好ましく、ジメチル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル）ホスホナート（化合物 A 1）、ジエチル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル）ホスホナート（化合物 A 2）、ジ-n-プロピル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル）ホスホナート（化合物 A 3）、ジ-n-ブチル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル）ホスホナート（化合物 A 4）、

50

ジフェニル（1，1－ジオキシドテトラヒドロチオフェン－2－イル）ホスホナート（化合物A12）、及びビス（4－tert－ブチルフェニル）（1，1－ジオキシドテトラヒドロチオフェン－2－イル）ホスホナート（化合物A15）がより好ましく、ジメチル（1，1－ジオキシドテトラヒドロチオフェン－2－イル）ホスホナート（化合物A1）及びジエチル（1，1－ジオキシドテトラヒドロチオフェン－2－イル）ホスホナート（化合物A2）が更に好ましい。

【0041】

本願発明の一般式（III）で表される化合物において、 $R^{21} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に一般式（I）で定義した $R^{11} \sim R^{17}$ と同義であり、水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、中でも水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は $OC(=O)R^{29}$ 基が好ましく、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

10

【0042】

前記 $R^{21} \sim R^{27}$ が炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である場合の具体例は、一般式（I）における $R^{11} \sim R^{17}$ が炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基である場合の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、n－プロピル基、又はn－ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

20

【0043】

また、 $R^{21} \sim R^{27}$ が $OC(=O)R^{29}$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基である場合、 $R^{29} \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に一般式（I）における $R^{19} \sim R^{20}$ と同義であり、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素化アルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数6～12のハロゲン化アリール基を示し、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

【0044】

前記 $R^{29} \sim R^{30}$ の具体例としては、一般式（I）における $R^{19} \sim R^{20}$ の具体例と同じであり、中でもメチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

30

【0045】

一般式（III）において、 R^{28} は一般式（I）で定義した R^{18} と同義であり、中でも炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

【0046】

前記 R^{28} の具体例は、一般式（I）における R^{18} の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

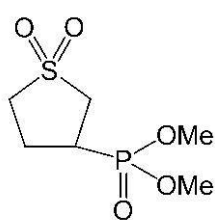
【0047】

本願発明の一般式（III）で表される化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられるがこれらに何ら限定されるものではない。

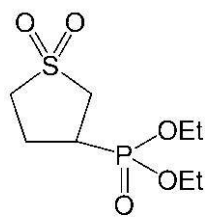
40

【0048】

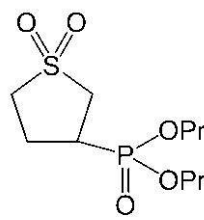
【化 1 4】



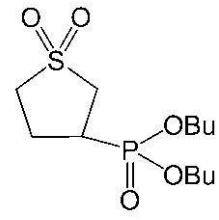
B1



B2

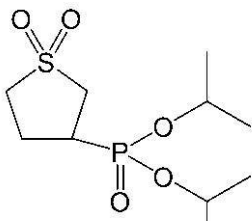


B3

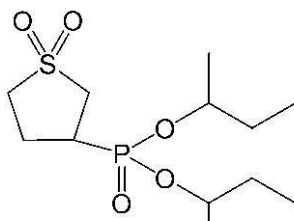


B4

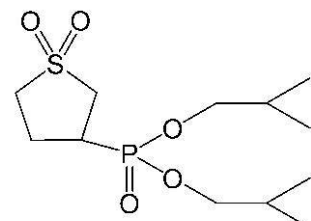
10



B5

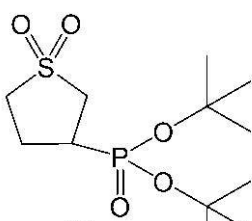


B6

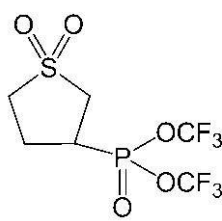


B7

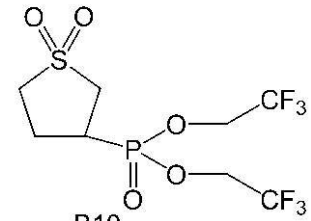
20



B8

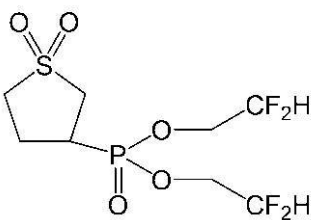


B9

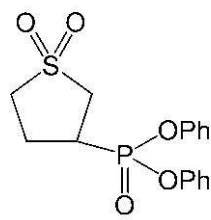


B10

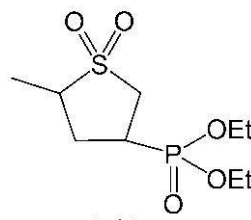
30



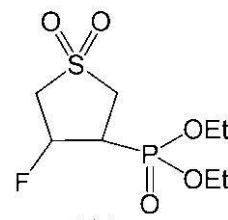
B11



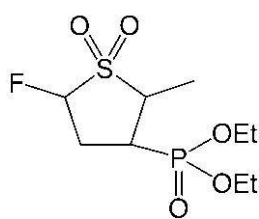
B12



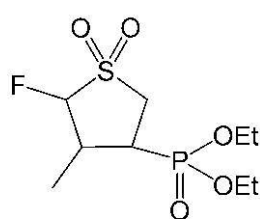
B13



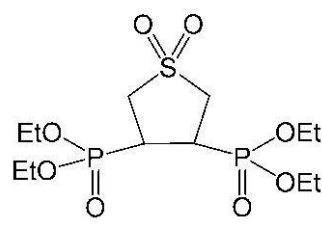
B14



B15

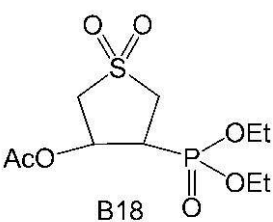


B16

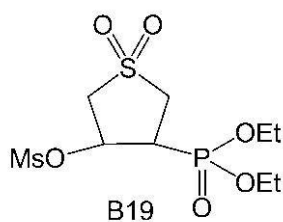


B17

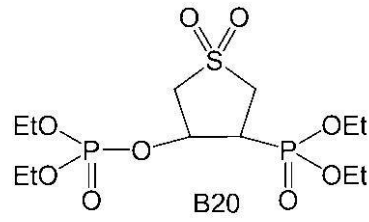
40



B18



B19



B20

【0049】

これらの化合物の中でも化合物 B 1 ～ B 1 3 及び、B 1 6 ～ B 1 8 が好ましく、ジメチル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル）ホスホナート（化合物 B 1）、ジエチル（1，1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル）ホスホナート（

50

化合物 B 2)、ジ-n-プロピル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル)ホスホナート(化合物 B 3)、ジ-n-ブチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル)ホスホナート(化合物 B 4)、ジフェニル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル)ホスホネート(化合物 B 12)、テトラエチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3, 4-ジイル)ビス(ホスホナート)(化合物 B 17)、及び4-(ジエトキシホスホリル)1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル アセテート(化合物 B 18)がより好ましく、ジメチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル)ホスホナート(化合物 B 1)、ジエチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル)ホスホナート(化合物 B 2)、及び4-(ジエトキシホスホリル)1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル アセテート(化合物 B 18)が更に好ましい。

10

【0050】

本願発明の一般式(I V)で表される化合物において、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基を示し、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1~2のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0051】

前記 $R^{31} \sim R^{35}$ が炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である場合の具体例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i s o-プロピル基、t e r t-ブチル基、もしくはs e c-ブチル基などのアルキル基、又はトリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、もしくは2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基などのフッ素化アルキル基が好適に挙げられる。中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、又はn-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

20

【0052】

一般式(I V)において、 R^{36} は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフッ素化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は炭素数6~12のハロゲン化アリール基を示し、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。

30

【0053】

前記 R^{36} の具体例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i s o-プロピル基、t e r t-ブチル基、もしくはs e c-ブチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、もしくは2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基などのフッ素化アルキル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジ-t e r t-ブチルフェニル基、もしくは4-t e r t-ブチルフェニル基等のアリール基、又は2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、もしくはパーフルオロフェニル基などのハロゲン化アリール基が好適に挙げられる。中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

40

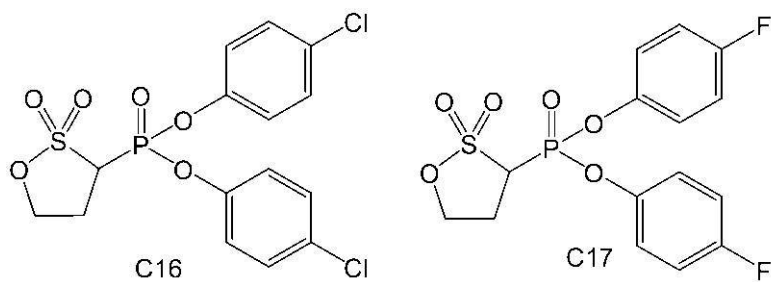
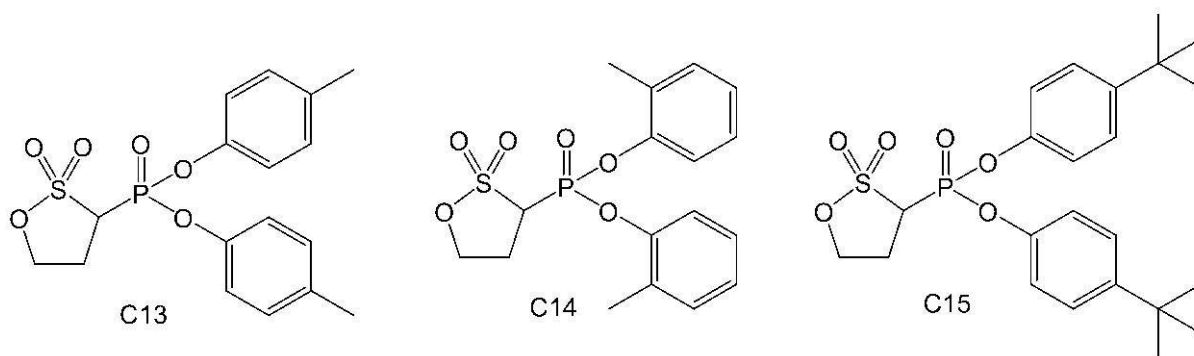
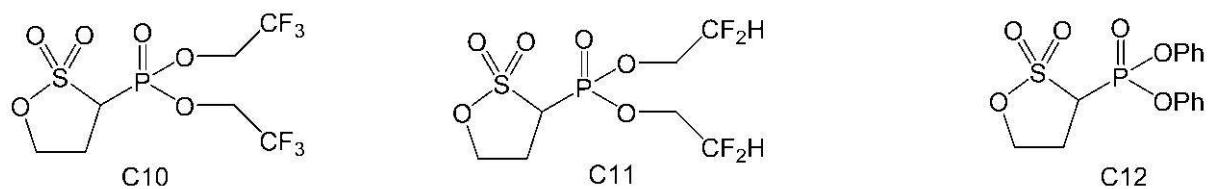
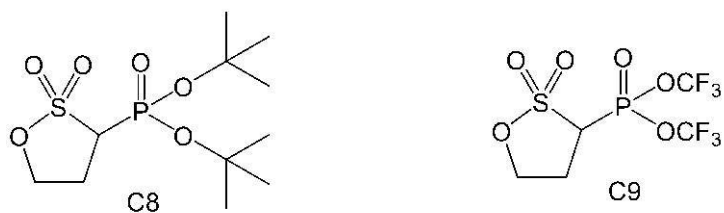
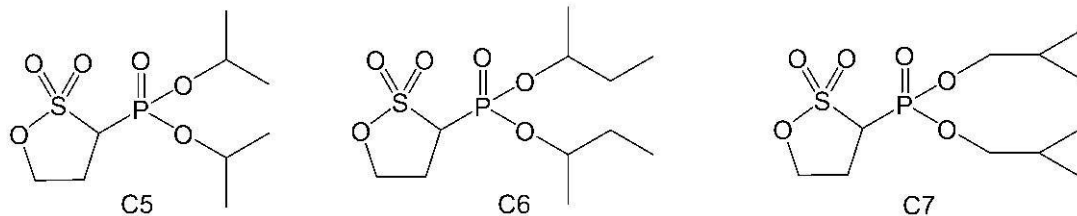
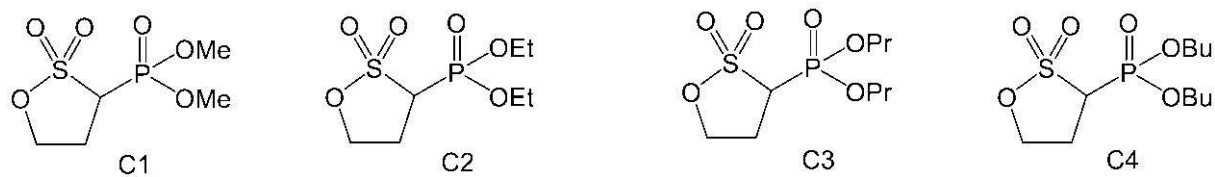
【0054】

50

本願発明の一般式（I V）で表される化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられるがこれらに何ら限定されるものではない。

【0055】

【化15】



【0056】

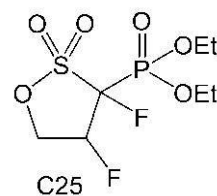
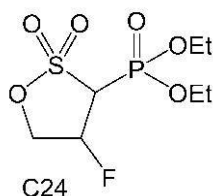
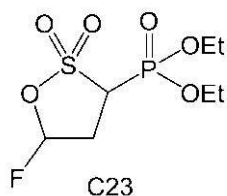
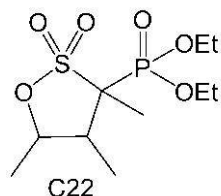
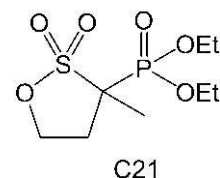
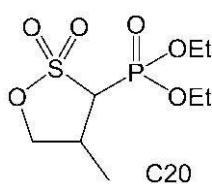
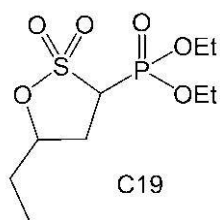
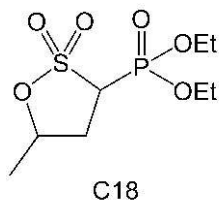
10

20

30

40

【化 1 6】



10

【0057】

これらの化合物の中でも化合物 C 1 ～ C 1 2、C 1 5、C 1 8 ～ C 2 1、及び C 2 4 が好ましく、ジメチル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 1）、ジエチル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 2）、ジ-n-プロピル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 3）、ジ-n-ブチル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 4）、ジフェニル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 1 2）、及びビス（4-tert-ブチルフェニル）（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 1 5）がより好ましく、ジメチル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 1）及びジエチル（2，2-ジオキシド-1，2-オキサチオラン-3-イル）ホスホナート（化合物 C 2）が更に好ましい。

20

【0058】

本願発明の一般式（V）で表される化合物において、 $R^{41} \sim R^{45}$ はそれぞれ独立に一般式（IV）で定義した $R^{31} \sim R^{35}$ と同義であり、中でも水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

30

【0059】

前記 $R^{41} \sim R^{45}$ が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のフッ素化アルキル基である場合の具体例は、一般式（IV）における $R^{31} \sim R^{35}$ が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のフッ素化アルキル基である場合の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、又は n-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

【0060】

一般式（V）において、 R^{46} は一般式（IV）で定義した R^{36} と同義であり、中でも炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ～ 2 のアルキル基がより好ましい。

40

【0061】

前記 R^{46} の具体例は、一般式（II）における R^{36} の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

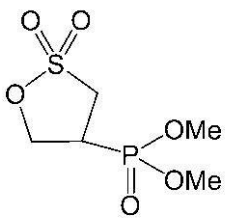
【0062】

本願発明の一般式（V）で表される化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられるがこれらに何ら限定されるものではない。

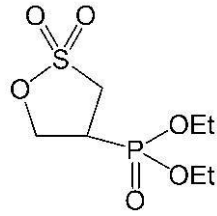
【0063】

50

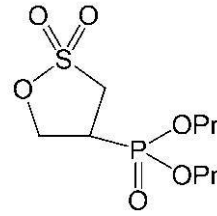
【化 1 7】



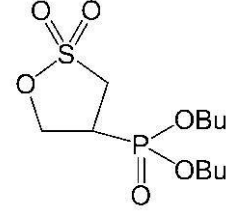
D1



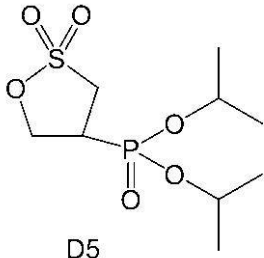
D2



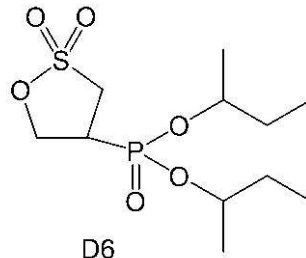
D3



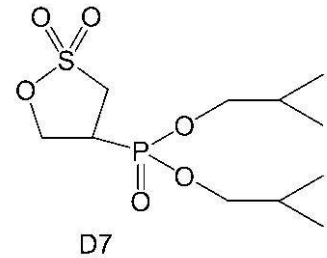
D4



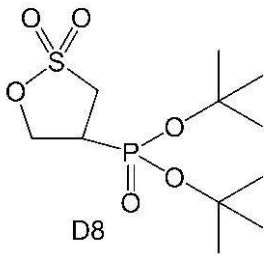
D5



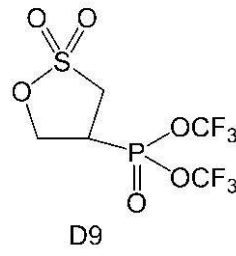
D6



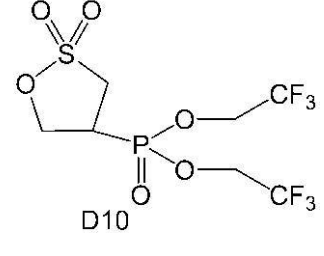
D7



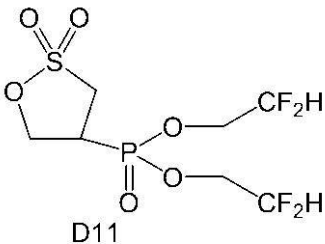
D8



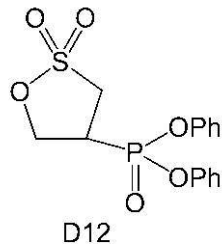
D9



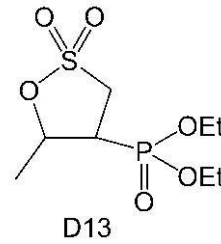
D10



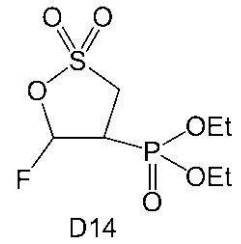
D11



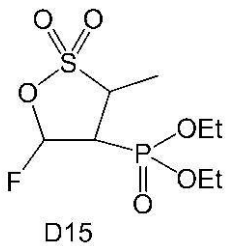
D12



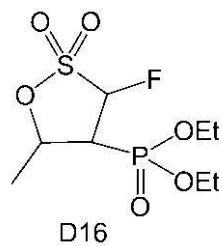
D13



D14



D15



D16

【0064】

これらの化合物の中でも化合物 D 1 ～ D 1 3 及び D 1 6 が好ましく、ジメチル（2，2－ジオキシド－1，2－オキサチオラン－4－イル）ホスホナート（化合物 D 1）、ジエチル（2，2－ジオキシド－1，2－オキサチオラン－4－イル）ホスホナート（化合物 D 2）、ジ－n－プロピル（2，2－ジオキシド－1，2－オキサチオラン－4－イル）ホスホナート（化合物 D 3）、ジ－n－ブチル（2，2－ジオキシド－1，2－オキサチ

10

20

30

40

50

オラン-4-イル)ホスホナート(化合物D4)、及びジフェニル(2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル)ホスホナート(化合物D12)がより好ましく、ジメチル(2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル)ホスホナート(化合物D1)及びジエチル(2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル)ホスホナート(化合物D2)が更に好ましい。

【0065】

本願発明の一般式(VI)で表される化合物において、 $R^{51} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立に一般式(II)で定義した $R^{11} \sim R^{17}$ と同義であり、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、中でも水素原子、炭素数1~4のアルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基が好ましく、水素原子又は炭素数1~2のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

10

【0066】

前記 $R^{51} \sim R^{57}$ が炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である場合の具体例は、一般式(II)における $R^{11} \sim R^{17}$ が炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基である場合の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は*n*-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

【0067】

また、 $R^{51} \sim R^{57}$ が $OC(=O)R^{59}$ 基、又は $OS(=O)_2R^{60}$ 基である場合、 $R^{59} \sim R^{60}$ はそれぞれ独立に一般式(II)における $R^{19} \sim R^{20}$ と同義であり、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフッ素化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は炭素数6~12のハロゲン化アリール基を示し、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。

20

【0068】

前記 $R^{59} \sim R^{60}$ の具体例としては、一般式(II)における $R^{19} \sim R^{20}$ の具体例と同じであり、中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

【0069】

一般式(VI)において、 R^{58} は一般式(II)で定義した R^{18} と同義であり、中でも炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。

30

【0070】

前記 R^{58} の具体例は、一般式(II)における R^{18} の具体例と同義であり、中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、又はフェニル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

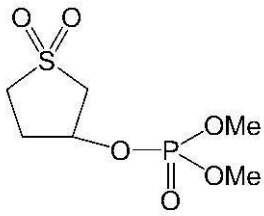
【0071】

本願発明の一般式(VI)で表される化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられるがこれらに何ら限定されるものではない。

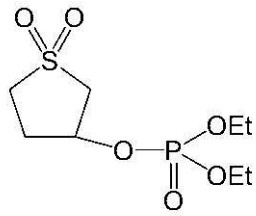
40

【0072】

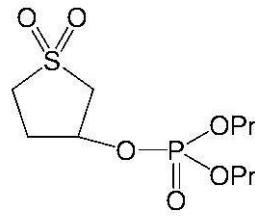
【化 1 8】



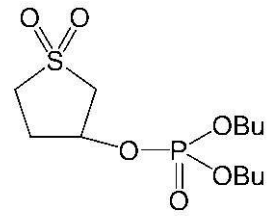
E1



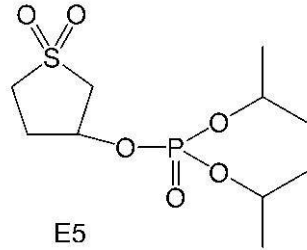
E2



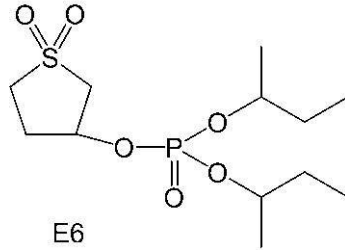
E3



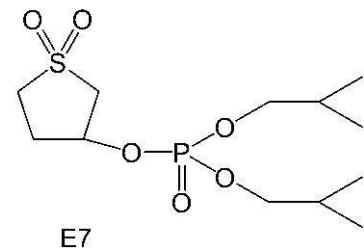
E4



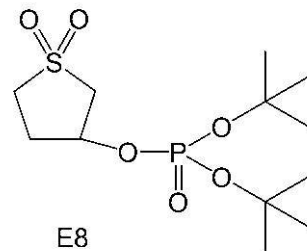
E5



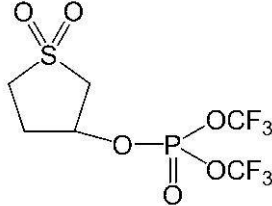
E6



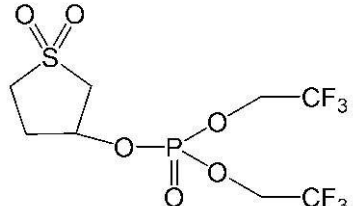
E7



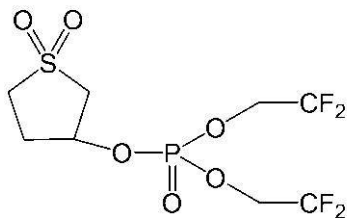
E8



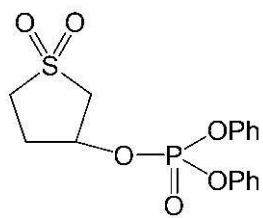
E9



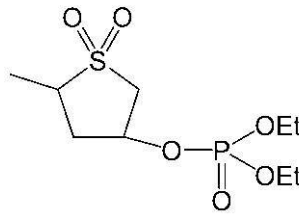
E10



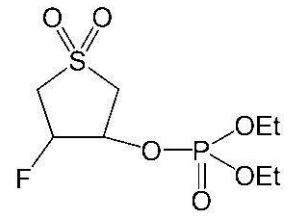
E11



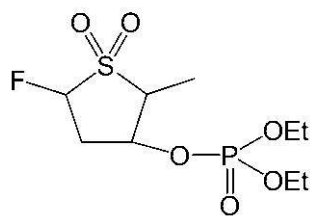
E12



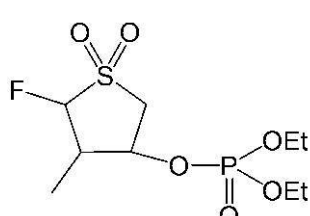
E13



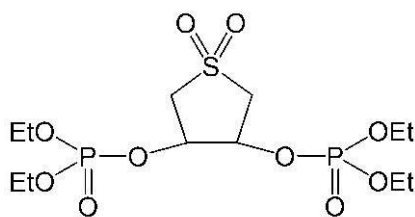
E14



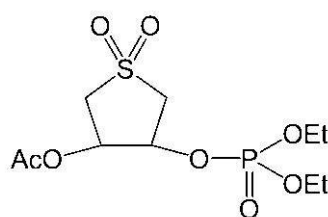
E15



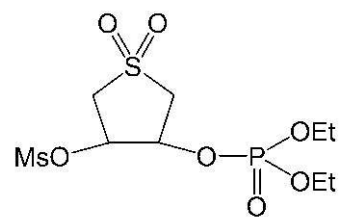
E16



E17



E18



E19

【0073】

これらの化合物の中でも化合物 E 1 ~ E 1 3、及び E 1 6 ~ E 1 8 が好ましく、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフエン-3-イル ジメチルホスフェート (化合物 E 1)

10

20

30

40

50

、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジエチルホスフェート（化合物 E 2）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジ-n-プロピルホスフェート（化合物 E 3）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジ-n-ブチルホスフェート（化合物 E 4）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジフェニルホスフェート（化合物 E 12）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3, 4-ジイル テトラエチルビスホスフェート（化合物 E 17）、及び4-ジエチルホスホリルオキシ-1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル アセテート（化合物 18）がより好ましく、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジメチルホスフェート（化合物 E 1）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジエチルホスフェート（化合物 E 2）、1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3, 4-ジイル テトラエチルビスホスフェート（化合物 E 17）、及び4-ジエチルホスホリルオキシ-1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル アセテート（化合物 18）が更に好ましい。

10

【0074】

本発明の非水電解液において、一般式（I）～（VI）で表される化合物の含有量は、非水電解液全量に対して0.01～10質量％が好ましい。該含有量が10質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性が低下するおそれが少なく、また0.01質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液全量に対して0.1質量％以上が好ましく、0.3質量％以上がより好ましい。また、その上限は、5質量％以下が好ましく、3質量％以下がより好ましい。

20

【0075】

〔非水溶媒〕

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、及びアミドからなる群より選ばれる一種以上が好適に挙げられ、二種以上がさらに好適である。高温下で電気化学特性が相乗的に向上するため、鎖状エステルが含まれることが好ましく、鎖状カーボネートが含まれることがさらに好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートの両方が含まれることがもっとも好ましい。

【0076】

なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

30

【0077】

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン（FEC）、トランスもしくはシス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン（以下、両者を総称して「DFEC」という）、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、及び4-エチニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン（EEC）から選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン（EEC）からなる群より選ばれる一種以上が好適であり、二種以上がより好適である。

40

【0078】

また、炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合等の不飽和結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートのうち少なくとも一種を使用すると高温下での電気化学特性が一段と向上するので好ましく、炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を含む環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートを両方含むことがより好ましい。炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、VC、VEC、又はEECがさらに好ましく、フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、FEC又はDFECがさらに好ましい。

50

【0079】

炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは0.2体積%以上、さらに好ましくは0.7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは7体積%以下、より好ましくは4体積%以下、さらに好ましくは2.5体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

【0080】

フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは4体積%以上、さらに好ましくは7体積%以上であり、特に好ましくは10体積%以上である。また、その上限としては、好ましくは35体積%以下、より好ましくは33体積%以下、さらに30体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

10

特にフッ素原子を有する環状カーボネートを10～35体積%の範囲で含有する場合、一般式(I)で表される第3級カルボン酸エステルを10～40体積%の範囲で含有させると高温、高電圧下での高温保存特性を一段と向上させることができるので好ましい。

【0081】

非水溶媒が炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートの両方を含む場合、フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に対する炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、好ましくは0.2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、さらに好ましくは7体積%以上であり、その上限としては、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、さらに15体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができるので特に好ましい。

20

【0082】

また、非水溶媒がエチレンカーボネートと炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの両方を含むと電極上に形成される被膜の高温下での安定性が増すので好ましく、エチレンカーボネート及び炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは45体積%以下、より好ましくは35体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。

30

【0083】

これらの溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上を組み合わせ使用した場合は、高温下での電気化学特性がさらに向上するので好ましく、三種類以上を組み合わせ使用することが特に好ましい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ECとPC、ECとVC、PCとVC、VCとFEC、ECとFEC、PCとFEC、FECとDFEC、ECとDFEC、PCとDFEC、VCとDFEC、VECとDFEC、VCとEEC、ECとEEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとVEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、ECとVCとDFEC、PCとVCとDFEC、ECとPCとVCとFEC、又はECとPCとVCとDFEC等が好ましい。前記の組合せのうち、ECとVC、ECとFEC、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、又はECとPCとVCとFEC等の組合せがより好ましく、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、PCとVCとFEC、又はECとPCとVCとFEC等のPCを含む組み合わせが高電圧での電池特性を向上させるためさらに好ましい。

40

【0084】

50

鎖状エステルとしては、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（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる１種又は２種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル（MPiv）、ピバリン酸エチル（EPiv）、ピバリン酸プロピル（PPiv）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、酢酸メチル（MA）、及び酢酸エチル（EA）からなる群より選ばれる一種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられ、二種以上がより好適である。

【0085】

前記鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート（DMC）、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（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、メチルブチルカーボネート、プロピオン酸メチル（MP）、酢酸メチル（MA）及び酢酸エチル（EA）から選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

【0086】

また、鎖状カーボネートを用いる場合には、二種以上を用いることが好ましい。さらに対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれるとさらに好ましい。

【0087】

鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60～90体積％の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積％以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積％以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して高温下での電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

【0088】

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積％以上が好ましく、55体積％以上がより好ましい。その上限としては、95体積％以下がより好ましく、85体積％以下であるとさらに好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。上記の場合に一段と高温下での電気化学特性が向上するので好ましい。

【0089】

環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、高温下での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

【0090】

その他の非水溶媒としては、γ-ブチロラクトン（GBL）、γ-バレロラクトン、及びα-アングリカラクトンからなる群より選ばれる１種以上のラクトンが好適に挙げられ、二種以上がより好適である。

【0091】

前記ラクトンの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、5～40体積％の範囲で含有させると高温、高電圧下での高温保存特性を一段と向上させることができるので好ましい。

【0092】

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。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルとの組合せ、又は環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

【0093】

一段と高温下の被膜の安定性を向上させる目的で、非水電解液中にさらにその他の添加剤を加えることが好ましい。

その他の添加剤の具体例としては、以下の（Ａ）～（Ｇ）の化合物が挙げられる。

【００９４】

（Ａ）アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、及びセバコニトリルからなる群より選ばれる一種以上のニトリル。

【００９５】

（Ｂ）メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２－イソシアナトエチル アクリレート、及び２－イソシアナトエチル メタクリレートからなる群より選ばれる一種以上のイソシアネート化合物。

【００９６】

（Ｃ）２－プロピニル メチル カーボネート、酢酸 ２－プロピニル、ギ酸 ２－プロピニル、メタクリル酸 ２－プロピニル、メタンスルホン酸 ２－プロピニル、ビニルスルホン酸 ２－プロピニル、２－（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸 ２－プロピニル、ジ（２－プロピニル）オギザレート、メチル ２－プロピニルオギザレート、エチル ２－プロピニルオギザレート、グルタル酸 ジ（２－プロピニル）、２－ブチン－１，４－ジイル ジメタンスルホネート、２－ブチン－１，４－ジイル ジホルメート、及び２，４－ヘキサジイン－１，６－ジイル ジメタンスルホネートからなる群より選ばれる一種以上の三重結合含有化合物。

【００９７】

（Ｄ）１，３－プロパンスルトン、１，３－ブタンスルトン、２，４－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、２，２－ジオキシド－１，２－オキサチオラン－４－イル アセテート、又は５，５－ジメチル－１，２－オキサチオラン－４－オン ２，２－ジオキシド等のスルトン、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ〔１，３，２〕ジオキサチオラン－２－オキシド（１，２－シクロヘキサンジオールサイクリックサルファイトともいう）、又は５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド等の環状サルファイト、ブタン－２，３－ジイル ジメタンスルホネート、ブタン－１，４－ジイル ジメタンスルホネート、又はメチレンメタンジスルホネート等のスルホン酸エステル、ジビニルスルホン、１，２－ビス（ビニルスルホニル）エタン、又はビス（２－ビニルスルホニルエチル）エーテル等のビニルスルホン化合物からなる群より選ばれる一種以上のＳ（＝Ｏ）基含有化合物。

【００９８】

（Ｅ）リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、及びリン酸トリオクチル、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）メチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）エチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）２，２－ジフルオロエチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、リン酸ビス（２，２－ジフルオロエチル）２，２，２－トリフルオロエチル、リン酸ビス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）２，２，２－トリフルオロエチル及びリン酸（２，２，２－トリフルオロエチル）（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）メチル、リン酸トリス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－２－イル）、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、ブチレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、メチル ２－（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル ２－（ジメチルホスホリル）アセテート、メチル ２－（ジエチルホスホリル）アセテート、エチル ２－（ジエチルホスホリル）アセテート、２－プロピニル ２－（ジメチルホスホリル）アセテート、２－プロピニル ２－（ジエチルホスホリル）アセテート、メチル ２－（ジメトキシホスホリル）

10

20

30

40

50

）アセテート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、及びピロリン酸メチル、ピロリン酸エチルからなる群より選ばれる一種以上のリン含有化合物。

【0099】

（F）無水酢酸、無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、3-アリル無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、又は3-スルホプロピオン酸無水物等の環状酸無水物。

【0100】

（G）メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物。

【0101】

上記の中でも、（A）ニトリル、（B）イソシアネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含むと一段と、高電圧下での高温保存特性が向上するので好ましい。

【0102】

前記（A）ニトリルの中では、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、及びセバコニトリルからなる群より選ばれる一種以上のニトリルが好ましく、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びピメロニトリルから選ばれる一種以上がより好ましい。

【0103】

前記（B）イソシアネート化合物の中では、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートからなる群より選ばれる一種以上がより好ましい。

【0104】

前記（A）の化合物の含有量は、非水電解液中に0.01～20質量％が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.1質量％以上がより好ましく、1質量％以上がさらに好ましく、その上限は、15質量％以下がより好ましく、10質量％以下がさらに好ましい。

【0105】

前記（B）の化合物の含有量は、非水電解液中に0.01～7質量％が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量％以上がより好ましく、0.1質量％以上がさらに好ましく、その上限は、5質量％以下がより好ましく、3質量％以下がさらに好ましい。

【0106】

また、前記（C）三重結合含有化合物、（D）スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、及びビニルスルホンからなる群より選ばれる環状もしくは鎖状のS（=O）基含有化合物、（E）リン含有化合物、（F）環状酸無水物、又は（G）環状ホスファゼン化合物を含むと一段と高温下の被膜の安定性が向上するので好ましい。

【0107】

前記（C）三重結合含有化合物としては、2-プロピニル メチル カーボネート、メタクリル酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸 2-プロピニル、ジ（2-プロピニル）オギザレート、メチル 2-プロピニル オギザレート、エチル 2-プロピニル オギザレート、及び2-ブチン-1，4-ジイル ジメタンスルホネートからなる群より選ばれる一種以上が好ましく、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニル

10

20

30

40

50

スルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、及び2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネートからなる群より選ばれる一種以上がさらに好ましい。

【0108】

前記(D)スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、及びビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状のS(=O)基含有化合物(但し、三重結合含有化合物は含まない)を用いることが好ましい。

【0109】

前記環状のS(=O)基含有化合物としては、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、2, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、メチレン メタンジスルホネート、エチレンサルファイト、及び4-(メチルスルホニルメチル)-1, 3, 2-ジオキサチオラン 2-オキシドからなる群より選ばれる一種以上が好適に挙げられる。

10

【0110】

また、鎖状のS(=O)基含有化合物としては、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、ジメチル メタンジスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、ジビニルスルホン、及びビス(2-ビニルスルホニルエチル)エーテルからなる群より選ばれる一種以上が好適に挙げられる。

20

【0111】

前記環状もしくは鎖状のS(=O)基含有化合物の中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、及び5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、及びジビニルスルホンからなる群より選ばれる一種以上がさらに好ましい。

【0112】

前記(E)リン含有化合物としては、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、メチル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、メチル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、メチル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、メチル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテートが好ましく、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、エチル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテートがさらに好ましい。

30

40

【0113】

前記(F)環状酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、又は3-アリル無水コハク酸が好ましく、無水コハク酸又は3-アリル無水コハク酸がさらに好ましい。

【0114】

前記(G)環状ホスファゼン化合物としては、メトキシペンタフルオロシクロトリホス

50

ファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はフェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物が好ましく、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン又はエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンがさらに好ましい。

【0115】

前記(C)～(G)の化合物の含有量は、非水電解液中に0.001～5質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましく、その上限は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

10

【0116】

また、一段と高温下の被膜の安定性を向上させる目的で、非水電解液中にさらに、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及びS(=O)基を有するリチウム塩の中から選ばれる一種以上のリチウム塩を含むことが好ましい。

リチウム塩の具体例としては、リチウムビス(オキサト)ボレート(LiBOB)、リチウムジフルオロ(オキサト)ボレート(LiDFOB)、リチウムテトラフルオロ(オキサト)ホスフェート(LiTFOp)、及びリチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェート(LiDFOp)から選ばれる少なくとも一種のシュウ酸骨格を有するリチウム塩、LiPO₂F₂やLi₂PO₃F等のリン酸骨格を有するリチウム塩、リチウムトリフルオロ((メタンスルホニル)オキシ)ボレート(LiTfMSB)、リチウムペンタフルオロ((メタンスルホニル)オキシ)ホスフェート(LiPFMSp)、リチウムメチルサルフェート(LMS)、リチウムエチルサルフェート(LES)、リチウム2,2,2-トリフルオロエチルサルフェート(LFES)、及びFSO₃Liからなる群より選ばれる一種以上のS(=O)基を有するリチウム塩が好適に挙げられ、LiBOB、LiDFOB、LiTFOp、LiDFOp、LiPO₂F₂、LiTfMSB、LMS、LES、LFES、及びFSO₃Liからなる群より選ばれるリチウム塩を一種以上含むことがより好ましい。

20

【0117】

前記リチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、0.001M以上0.5M以下である場合が好ましい。この範囲にあると広い温度範囲での電気化学特性の向上効果が一段と発揮される。好ましくは0.01M以上、更に好ましくは0.03M以上、特に好ましくは0.04M以上である。その上限は、更に好ましくは0.4M以下、特に好ましくは0.2M以下である。(ただし、Mはmol/Lを示す。)

30

【0118】

(電解質塩)

本発明に使用される電解質塩としては、下記のリチウム塩が好適に挙げられる。

リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄等の無機リチウム塩、LiN(SO₂F)₂〔略してFSIと称する〕、LiN(SO₂CF₃)₂〔略してTF SIと称する〕、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiCF₃SO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)等の鎖状のフッ化アルキル基を含有するリチウム塩や、(CF₂)₂(SO₂)₂NLi、(CF₂)₃(SO₂)₂NLi等の環状のフッ化アルキレン鎖を有するリチウム塩等が好適に挙げられ、これらの中から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が好適に挙げられ、これらの一種又は二種以上を混合して使用することができる。

40

【0119】

これらの中でも、LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂〔TF SI〕、LiN(SO₂C₂F₅)₂、及びLiN(SO₂F)₂〔FSI〕から選ばれる一種又は二種以上が好ましく、LiPF₆を用いることがもっとも好ましい。リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.7M以上がより好まし

50

く、1. 1 M以上がさらに好ましい。またその上限は、2. 5 M以下が好ましく、2. 0 M以下がより好ましく、1. 6 M以下がさらに好ましい。

【0120】

また、これらのリチウム塩の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、さらに LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 〔TFSI〕、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 〔FSI〕から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が非水電解液中に含まれている場合が好ましく、 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、0. 001 M以上であると、電池を高温で使用した場合の電気化学特性の向上効果が発揮されやすく、1. 0 M以下であると電池を高温で使用した場合の電気化学特性の向上効果が低下する懸念が少ないので好ましい。好ましくは0. 01 M以上、特に好ましくは0. 03 M以上、最も好ましくは0. 04 M以上である。その上限は、好ましくは0. 8 M以下、さらに好ましくは0. 6 M以下、特に好ましくは0. 4 M以下である。

10

【0121】

〔非水電解液の製造〕

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩及び該非水電解液に対して前記一般式（I）で表される第3級カルボン酸エステルを添加することにより得ることができる。

この際、用いる非水溶媒及び非水電解液に加える化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で、予め精製して、不純物が極力少ないものを用いることが好ましい。

20

【0122】

本発明の蓄電デバイスは、例えば、正極、負極、及び前記非水電解液を備えることにより得ることができる。

【0123】

本発明の非水電解液は、下記の第1～第4の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。さらに本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第1の蓄電デバイス用（即ち、リチウム電池用）又は第4の蓄電デバイス用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることがさらに好ましい。

30

【0124】

〔第1の蓄電デバイス（リチウム電池）〕

本発明の第1の蓄電デバイスであるリチウム二次電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。

例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる1種又は2種以上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、1種単独で用いるか又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる1種又は2種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ ）、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （ $0.01 < x < 1$ ）、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体、及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ から選ばれる1種以上が好適に挙げられ、2種以上がより好適である。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

40

【0125】

高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電保存時における電解

50

液との反応により高温高電圧での保存特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。

特にNiを含む正極活物質の場合にNiの触媒作用により正極表面での非水溶媒の分解が起き、高温高電圧保存環境下での容量維持率低下やガス発生の増加を引き起こすが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができるので好ましい。特に、正極活物質中の全遷移金属元素の原子濃度に対するNiの原子濃度の割合が、30 atomic %を超える正極活物質を用いた場合に上記効果が顕著になるので好ましく、50 atomic %以上が更に好ましく、75 %以上が特に好ましい。具体的には、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等が好適に挙げられる。

10

【0126】

更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種以上含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。

これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及びZr等から選ばれる1種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの

20

中では、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 が好ましい。

また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

【0127】

また、リチウム一次電池用正極としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO などの、1種もしくは2種以上の金属元素の酸化物あるいはカルコゲン化合物、 SO_2 、 SOCl_2 などの硫黄化合物、一般式 $(\text{CF}_x)_n$ で表されるフッ化炭素（フッ化黒鉛）などが挙げられる。中でも、 MnO_2 、 V_2O_5 、フッ化黒鉛などが好ましい。

30

【0128】

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特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラック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質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

【0129】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、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）、エチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で、2時間程度真空中で加熱処理することにより作製することができる。

40

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5 g/cm³以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは2 g/cm³以上であり、より好ましくは、3 g/cm³

50

以上であり、更に好ましくは、 3.6 g/cm^3 以上である。なお、上限としては、 4 g/cm^3 以下が好ましい。

【0130】

リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が 0.37 nm 以上の難黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が 0.34 nm 以下の黒鉛など〕、スズ(単体)、スズ化合物、ケイ素(単体)、ケイ素化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのチタン酸リチウム化合物等を1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することが更に好ましく、格子面(002)の面間隔(d_{002})が 0.340 nm (ナノメータ)以下、特に $0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが特に好ましい。

複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、例えば鱗片状天然黒鉛粒子に圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返して与え、球形化处理を施した黒鉛粒子を用いることにより、負極の集電体を除く部分の密度を 1.5 g/cm^3 以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が 0.01 以上となると一段と正極活物質からの金属溶出量の改善と、充電保存特性が向上するので好ましく、 0.05 以上となることがより好ましく、 0.1 以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、上限は 0.5 以下が好ましく、 0.3 以下がより好ましい。

また、高結晶性の炭素材料(コア材)はコア材よりも低結晶性の炭素材料によって被膜されていると、高温高電圧での保存特性が一段と良好となるので好ましい。被覆の炭素材料の結晶性は、TEMにより確認することが出来る。

高結晶性の炭素材料を使用すると、高温高電圧での充電保存時において非水電解液と反応し、容量維持率を低下させ、ガス発生を増加させる傾向があるが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの特性が良好となる。

【0131】

また、負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba等の金属元素を少なくとも1種含有する化合物が挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、リチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Si、Ge及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素を含有するものが好ましく、Si及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素を含むものが電池を高容量化できるので特に好ましい。

【0132】

負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 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することができる。

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は 1.1 g/cm^3 以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上であり、特に好ましくは 1.7 g/cm^3 以上である。なお、上限としては、 2 g/cm^3 以下が好ましい。

【0133】

また、リチウム一次電池用の負極活物質としては、リチウム金属又はリチウム合金が挙げられる。

【0134】

リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート電池等を適用できる。

電池用セパレータとしては、特に制限はされないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、不織布等を使用できる。

【0135】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2V以上、特に4.3V以上の場合にも高温サイクル特性に優れ、更に、4.4V以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常2.8V以上、更には2.5V以上とすることが出来るが、本願発明におけるリチウム二次電池は、2.0V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ないが、通常0.1～30Cの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、-40～100℃、好ましくは-10～80℃で充放電することができる。

10

【0136】

本発明においては、リチウム電池の内圧上昇の対策として、電池蓋に安全弁を設けたり、電池缶やガasket等の部材に切り込みを入れる方法も採用することができる。また、過充電防止の安全対策として、電池の内圧を感知して電流を遮断する電流遮断機構を電池蓋に設けることができる。

【0137】

〔第2の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）〕

本発明の第2の蓄電デバイスは、本願発明の非水電解液を含み、電解液と電極界面の電気二重層容量を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。本発明の一例は、電気二重層キャパシタである。この蓄電デバイスに用いられる最も典型的な電極活物質は、活性炭である。二重層容量は概ね表面積に比例して増加する。

20

【0138】

〔第3の蓄電デバイス〕

本発明の第3の蓄電デバイスは、本願発明の非水電解液を含み、電極のドーピング/脱ドーピング反応を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。この蓄電デバイスに用いられる電極活物質として、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物や、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体等のπ共役高分子が挙げられる。これらの電極活物質を用いたキャパシタは、電極のドーピング/脱ドーピング反応に伴うエネルギー貯蔵が可能である。

30

【0139】

〔第4の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕

本発明の第4の蓄電デバイスは、本願発明の非水電解液を含み、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。リチウムイオンキャパシタ（LIC）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、π共役高分子電極のドーピング/脱ドーピング反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともLiPF₆等のリチウム塩が含まれる。

【0140】

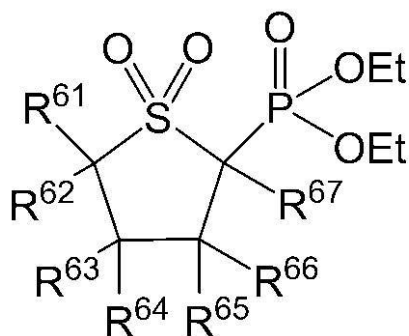
〔本願発明の化合物〕

40

本発明の新規物質である化合物は、下記一般式（VII）～（IX）で表される。

【0141】

【化 1 9】



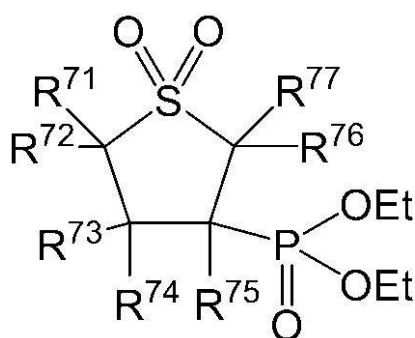
(VII)

10

(式中、 $R^{61} \sim R^{67}$ はそれぞれ独立に一般式 (I I) で定義した $R^{11} \sim R^{17}$ と同義である。)

【0 1 4 2】

【化 2 0】



(VIII)

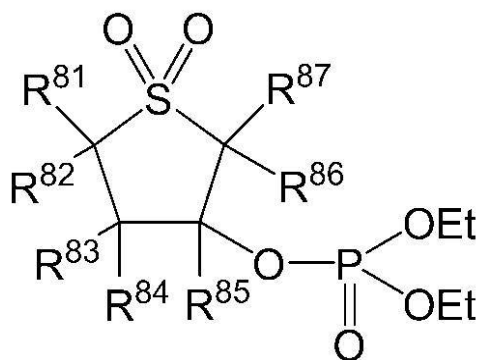
20

(式中、 $R^{71} \sim R^{77}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、 $OC(=O)R^{29}$ 基、 $OP(=O)(OEt)_2$ 基、 $P(=O)(OEt)_2$ 基、又は $OS(=O)_2R^{30}$ 基を示し、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のハロゲン化アリール基を示す。ただし、 $R^{71} \sim R^{77}$ の全てが水素原子の場合を除く。)

【0 1 4 3】

30

【化 2 1】



(IX)

40

(式中、 $R^{81} \sim R^{87}$ はそれぞれ独立にそれぞれ独立に一般式 (V I) で定義した $R^5 \sim R^{57}$ と同義である。)

【0 1 4 4】

一般式 (V I I) で表される化合物において、置換基 $R^{61} \sim R^{67}$ はそれぞれ独立に一般式 (I I) における $R^{11} \sim R^{17}$ と同義であるため、ここでの説明は省略する。

【0 1 4 5】

一般式 (V I I) で表される具体的な化合物としては、段落 [0 0 3 8] 及び [0 0 3 9] に記載の化合物 A 2、A 1 8～A 3 4である。

【0 1 4 6】

50

一般式 (V I I I) で表される化合物において、置換基 $R^{7\ 1} \sim R^{7\ 7}$ はそれぞれ独立に一般式 (I I I) で定義した $R^{2\ 1} \sim R^{2\ 7}$ における置換基と同義であるため、ここでの説明は省略する。

【0147】

一般式 (V I I I) で表される具体的な化合物としては、段落 [0048] に記載の化合物 B 13 ~ B 20 である。

【0148】

一般式 (I X) で表される化合物において、置換基 $R^{8\ 1} \sim R^{8\ 7}$ はそれぞれ独立に一般式 (V I) における $R^{5\ 1} \sim R^{5\ 7}$ と同義であるため、ここでの説明は省略する。

【0149】

一般式 (I X) で表される具体的な化合物としては、段落 [0072] に記載の化合物 E 2、E 13 ~ E 19 である。

【0150】

本発明の化合物は、非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスの分野において、非水電解液に含有させることにより、本願発明の課題である高温下における高温高電圧での保存特性、特にガス発生を抑制する効果を向上させる非水系電解液、並びに当該非水電解液を備える蓄電デバイスを得ることのできる有用な化合物である。

【0151】

本発明の一般式 (V I I) で表される化合物としては、下記の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0152】

(a) スルホラン化合物に塩基とクロロリン酸ジエチルと反応させる方法 (「以下、(a) 法」ともいう)。

(b) 2-ハロゲン化スルホラン化合物と、亜リン酸トリエチルを反応させる方法 (「以下、(b) 法」ともいう)。

【0153】

[a 法]

a 法で用いられる塩基としては、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、水素化ナトリウム、エチルマグネシウムブロミド又はリチウムヘキサメチルジシラジドなど有機金属試薬が好適に挙げられ、その使用量としては、スルホラン化合物 1 モルに対して、0.8 ~ 3 モル、好ましくは 0.9 ~ 2 モル、更に好ましくは 1 ~ 1.5 モルである。

溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、もしくはジオキサンなどのエーテル、又はトルエンもしくはキシレンなどの芳香族が好適に挙げられる。その使用量としては、スルホラン化合物 1 質量部に対して、好ましくは 1 質量部 ~ 100 質量部、より好ましくは 10 質量部 ~ 80 質量部である。

反応温度や操作手順としては、スルホラン化合物と溶媒に対し、 $-78^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の間で塩基を滴下した後、 $0^{\circ}\text{C} \sim$ 室温付近でクロロリン酸ジエチルを滴下することが好ましい。クロロリン酸ジエチルの使用量としては、0.8 ~ 3 モル、好ましくは 0.9 ~ 2 モル、更に好ましくは 1 ~ 1.5 モルである。

【0154】

[b 法]

b 法で用いられる 2-ハロゲン化スルホラン化合物としては、米国特許 2656362 などに記載の公知の方法により得ることができる。この 2-ハロゲン化スルホラン化合物に対し、溶媒の存在下又は非存在下、亜リン酸トリエチルを反応させることができる。溶媒を用いる場合は、特に限定されないがテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、もしくはジオキサンなどのエーテル、ジメチルカーボネート、もしくは酢酸エチルなどのエステル、又はトルエンもしくはキシレンなどの芳香族が好適に挙げられる。亜リン酸トリエチルの使用量としては、0.8 ~ 3 モル、好ましくは 0.9 ~ 2 モル、更に好ましくは 1 ~ 1.5 モルである。操作手順としては、ハロゲン化スルホラン化合物に対し、 $0^{\circ}\text{C} \sim 20$

10

20

30

40

50

0℃、好ましくは30℃～180℃、更に好ましくは、70℃～150℃の間で滴下して反応させることができる。

【0155】

本発明の一般式(VIII)で表される化合物としては、下記の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0156】

(c) 3-ハロゲン化スルホラン化合物と亜リン酸トリエチルを反応させる方法(「以下、(c)法」ともいう)。

【0157】

[c法]

c法で用いられる3-ハロゲン化スルホラン化合物は、米国特許4656289などに記載の公知の方法により得ることができる。この2,3-ハロゲン化スルホラン化合物に対し、溶媒の存在下又は非存在下、亜リン酸トリエチルを反応させることができる。溶媒を用いる場合は、特に限定されないがテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、もしくはジオキサンなどのエーテル、ジメチルカーボネート、もしくは酢酸エチルなどのエステル、又はトルエンもしくはキシレンなどの芳香族が好適に挙げられる。亜リン酸トリエチルの使用量としては、0.8～3モル、好ましくは0.9～2モル、更に好ましくは1～1.5モルである。操作手順としては、ハロゲン化スルホラン化合物に対し、0℃～200℃、好ましくは30～180℃、更に好ましくは、70℃～150℃の間で滴下して反応させることができる。

【0158】

本発明の一般式(IX)で表される化合物としては、下記の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0159】

(d) 3-ヒドロキシスルホラン化合物に塩基とクロロリン酸ジエチルを反応させる方法(以下、「d法」ともいう)。

【0160】

[d法]

d法で用いられる3-ヒドロキシスルホラン化合物は、Langmuir, 2016, vol. 32, #3, p. 765-771などに記載の公知の方法により得ることができる。d法で用いられる塩基としては、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、水素化ナトリウム、エチルマグネシウムブロミドもしくはリチウムヘキサメチルジシラジドなどの有機金属試薬、又はトリエチルアミン、ピリジン、もしくは4-ジメチルアミノピリジンなどが好適に挙げられ、その使用量としては、スルホラン化合物1モルに対して、0.8～3モル、好ましくは0.9～2モル、更に好ましくは1～1.5モルである。

溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、もしくはジオキサンなどのエーテル、ジメチルカーボネート、もしくは酢酸エチルなどのエステル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、もしくはクロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、又はトルエンもしくはキシレンなどの芳香族が好適に挙げられる。その使用量としては、スルホラン化合物1質量部に対して、好ましくは1質量部～100質量部、より好ましくは10質量部～80質量部である。

反応温度や操作手順としては、3-ヒドロキシスルホラン化合物と溶媒に対し、-78℃～0℃の間で塩基を滴下した後、0℃付～室温近でクロロリン酸ジエチルを滴下することが好ましい。クロロリン酸ジエチルの使用量としては、0.8～3モル、好ましくは0.9～2モル、更に好ましくは1～1.5モルである。

【実施例】

【0161】

[合成例]

以下、本発明で用いる化合物の合成例を示すが、これらの合成例に限定されるものでは

10

20

30

40

50

ない。

【0162】

合成例1 [ジエチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル)ホスホナート(化合物A2)の合成]

500 mL四口フラスコに1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン(10.00 g、83.2 mmol)とTHF(100 mL)を室温下で混合し、ドライアイス-アセトン浴にて-78℃に冷却した。1.6 Mノルマルブチルリチウム-ヘキサン溶液(54.6 mL)を15分かけて滴下し、-78℃で20分攪拌した。その後、クロロリン酸ジエチル(15.07 g、87.4 mmol)を15分かけて滴下し、室温まで昇温した後、3時間攪拌した。反応終了後に水40 mL加え、酢酸エチル40 mLで3回抽出し、飽和食塩水40 mLで洗浄した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製し、無色油状物2.96 gを得た。(収率: 13%)

10

得られたジエチル(1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-2-イル)ホスホナートについて、¹H-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 4.34-4.18(4H, m), 3.45-3.36(1H, m), 3.17-3.13(2H, m), 2.56-2.31(3H, m), 2.22-2.10(1H, m), 1.40-1.35(6H, t, J=7.2 Hz)

【0163】

合成例2 [4-(ジエトキシホスホリル)1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル アセテート(化合物B18)の合成]

20

100 mL四口フラスコに4-ブロモ-1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル アセテート(10.48 g、40.8 mmol)とトルエン40 mLの溶液に垂リン酸トリエチル(6.77 g、40.8 mmol)を室温下に加えた後、120℃で4 h加熱攪拌した。反応液を濃縮後、得られた固体をDMC/ヘキサン=1/1にて再結晶を行い、白色の固体4.01 gを得た。(収率: 31%)

得られた4-(ジエトキシホスホリル)1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル アセテートについて、¹H-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。(収率: 13%)

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 5.30-5.28(2H, m), 4.21-4.14(4H, q, J=7.2 Hz), 3.33-3.28(2H, m), 3.27-3.22(2H, m), 1.62(3H, s), 1.34(6H, t, J=7.2 Hz)

30

【0164】

合成例3 [1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジエチルホスフェート(化合物E2)の合成]

500 mL四口フラスコに3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド(4.33 g、31.8 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(0.388 g、3.20 mmol)、トリエチルアミン(3.54 g、35.0 mmol)、および酢酸エチル200 mLを室温下で混合した後、氷浴にて10℃に冷却した。その後、クロロリン酸ジエチル(5.76 g、33.4 mmol)を15分かけて滴下し室温まで昇温した後、6時間攪拌した。反応終了後水10 mL加えて分液し、水10 mLで洗浄した有機層を濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製し無色油状物2.45 gを得た。(収率: 28%)

40

得られた1, 1-ジオキシドテトラヒドロチオフェン-3-イル ジエチルホスフェートについて、¹H-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 5.23-5.17(1H, m), 4.17-4.09(4H, m), 3.41-3.27(3H, m), 3.18-3.12(1H, m), 2.62-2.54(1H, m), 2.54-2.43(1H, m), 1.35(6H, t, J=7.1 Hz)

50

【0165】

以下、本発明の化合物を用いた電解液の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0166】

実施例1～22、比較例1～4

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ；94質量%、アセチレンブラック（導電剤）；3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。また、人造黒鉛（ $d_{002} = 0.335\text{ nm}$ 、負極活物質）；90質量%、アセチレンブラック（導電剤）；5質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

ポリプロピレン（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）／ポリエチレン（ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）／ポリプロピレン（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）の3層構造からなる積層微多孔フィルムの両面に、ベーマイト粒子とエチレン-酢酸ビニル共重合体を有する耐熱層（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成し、総厚みが $17\text{ }\mu\text{m}$ のセパレータを作製した。

上記で得られた正極シート、セパレータ、負極シートを順に積層し、表1及び表2に記載の組成の非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

【0167】

〔高温充電保存後の放電容量維持率〕

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したラミネート電池を用いて、 25°C の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧 4.4 V まで3時間充電し、1Cの定電流下終止電圧 2.75 V まで放電して、初期の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このラミネート電池を 60°C の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧 4.4 V まで3時間充電し、 4.4 V に保持した状態で5日間保存を行った。その後、 25°C の恒温槽に入れ、一旦1Cの定電流下終止電圧 2.75 V まで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の容量維持率>

高温充電保存後の容量維持率を下記の式により求めた。

高温充電保存後の放電容量維持率（%）＝（高温充電保存後の放電容量／初期の放電容量） $\times 100$

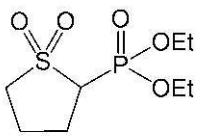
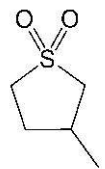
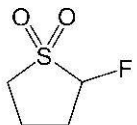
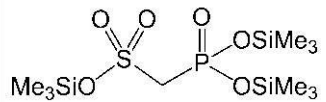
〔高温充電保存後のガス発生量の評価〕

高温充電保存後のガス発生量はアルキメデス法により測定した。ガス発生量は、比較例1のガス発生量を100%としたときを基準とし、相対的なガス発生量を調べた。

また、電池の作製条件及び電池特性を表1及び表2に示す。

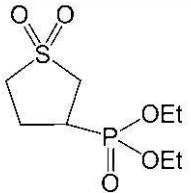
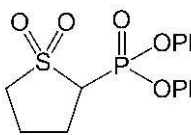
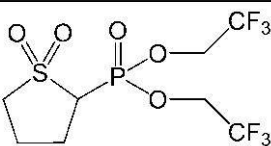
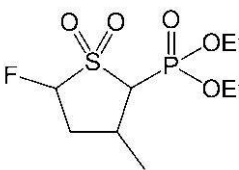
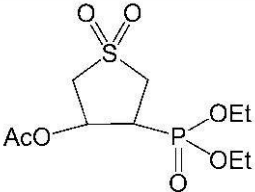
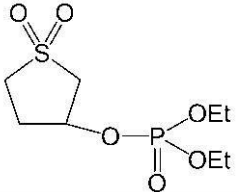
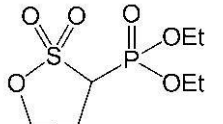
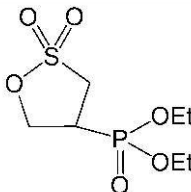
【0168】

【表 1】

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	含有量 (質量%)	高温充電保存後 容量維持率 (%)	高温充電保存後 ガス発生量 (%)
実施例1	1.25M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		1	72	78
実施例2	1.25M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/45/25)		1	74	76
実施例3	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.2	69	83
実施例4	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77	73
実施例5	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4	71	78
実施例6	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		7	66	81
比較例1	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	なし	—	47	100
比較例2	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	55	98
比較例3	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	45	96
比較例4	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	51	111

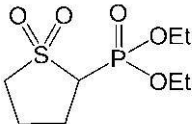
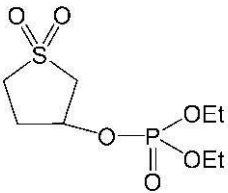
【0169】

【表 2】

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	含有量 (質量%)	高温充電保存 後容量維持率 (%)	高温充電保存 後ガス発生量 (%)
実施例7	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	74	77
実施例8	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	76	75
実施例9	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	72	79
実施例10	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	70	78
実施例11	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	75	78
実施例12	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	73	79
実施例13	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	70	81
実施例14	1.25M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	68	83

【0170】

【表 3】

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	含有量 (質量%)	高温充電保存 後容量維持率 (%)	高温充電保存 後ガス発生量 (%)
実施例15	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LES EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		1	80	68
実施例16	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		1	81	69
実施例17	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiDFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		1	82	70
実施例18	0.8M LiPF ₆ + 0.45M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	84	64
実施例19	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LES EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		<u>1</u>	<u>78</u>	<u>70</u>
実施例20	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		<u>1</u>	<u>79</u>	<u>71</u>
実施例21	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiDFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		<u>1</u>	<u>80</u>	<u>72</u>
実施例22	0.8M LiPF ₆ + 0.45M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		<u>1</u>	<u>82</u>	<u>66</u>

10

20

30

40

50

【0171】

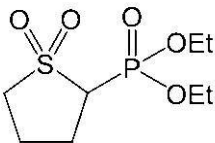
実施例 2 3 及び比較例 5

実施例 1 及び比較例 1 で用いた正極活物質に変えて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）；3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；3 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 4.9 V（正極の電位が満充電状態において Li 基準で 4.8 V）、放電終止電圧を 2.7 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例 1 及び比較例 1 と同様にラミネート型電池

を作製し、電池評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0172】

【表 4】

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	含有量 (質量%)	高温充電保存後 容量維持率 (%)	高温充電保存後 ガス発生量 (%)
実施例23	1.25M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (20/10/45/25)		1	66	74
比較例5	1.25M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (20/10/45/25)	なし	—	40	100

10

【0173】

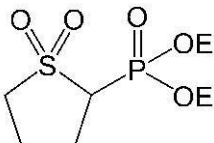
実施例 24、比較例 6

実施例 1 で用いた負極活物質に変えて、チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 80 質量%、アセチレンブラック (導電剤) ; 15 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) ; 5 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 2.8 V、放電終止電圧を 1.2 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例 1 と同様にラミネート電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 4 に示す。

20

【0174】

【表 5】

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	含有量 (質量%)	高温充電保存後 容量維持率 (%)	高温充電保存後 ガス発生量 (%)
実施例24	1.25M LiPF ₆ PC/DMC/MEC (30/45/25)		1	87	68
比較例6	1.25M LiPF ₆ PC/DMC/MEC (30/45/25)	なし	—	60	100

30

【0175】

上記実施例 1 ~ 21 のリチウム二次電池は何れも、本願発明の非水電解液において、一般式 (I) ~ (VI) で表される化合物を添加しない場合の比較例 1 のリチウム二次電池、アルキル基のみで置換されたスルホランを添加した場合の比較例 2 のリチウム二次電池、2-フルオロスルホランを添加した場合の比較例 3 のリチウム二次電池、及び鎖状ホスホンスルホン酸化合物を添加した場合の比較例 4 のリチウム二次電池に比べ、高電圧での高温保存特性を向上させている。また、実施例 22、比較例 5 の対比から、正極に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた場合、実施例 23、比較例 6 の対比から、負極にチタン酸リチウムを用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極及び負極に依存した効果でないことは明らかである。

40

以上より、本願発明の蓄電デバイスを、高電圧で使用した場合の効果は、非水電解液中に、一般式 (I) ~ (VI) で表される化合物を含有する場合に特有の効果であることが

50

判明した。

【0176】

さらに、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池を高電圧で使用した場合の高温保存特性を改善する効果も有する。

【産業上の利用可能性】

【0177】

本発明の非水電解液を用いた蓄電デバイスは、電池を高電圧で使用した場合の電気化学特性に優れたリチウム二次電池等の蓄電デバイスとして有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H 0 1 G 11/06	(2013.01)	H 0 1 G 11/06	

Fターム(参考)	5H029	AJ04	AJ07	AK01	AK03	AL01	AL03	AL06	AL11	AL12	AM01
		AM02	AM03	AM04	AM06	AM07	HJ02				