

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164124 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) H01G 11/64 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/60 (2013.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01G 11/62 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008581

(22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-043206 2017年3月7日(07.03.2017) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA
CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵

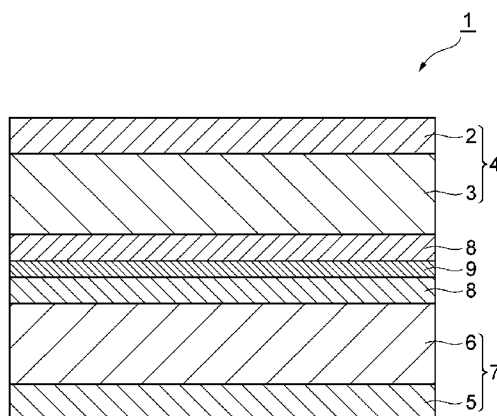
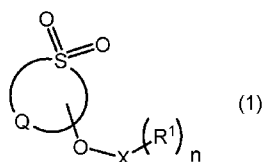
庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 河野 佑軌(KONO Yuki); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 藤本 翔平(FUJIMOTO Shohei); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 高井 恭幸(TAKAI Yasuyuki); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 藤田 浩司(FUJITA Koji); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: ADDITIVE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 非水電解液用添加剤、非水電解液、及び、蓄電デバイス



(57) Abstract: Disclosed is an additive for nonaqueous electrolyte solutions, which contains a compound represented by formula (1). In formula (1), Q represents an optionally substituted alkenylene group having 4-7 carbon atoms, which forms a cyclic group together with a sulfur atom of a sulfonyl group; X represents a sulfonyl group, a phosphoryl group or a carbonyl group; R¹ represents an optionally substituted alkyl group having 1-4 carbon atoms, or the like; and n represents 1 or 2.

[続葉有]

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特
許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 下記式(1)で表される化合物を含む、非水電解液用添加剤が開示される。式(1)中、Qは、スルホニル基の硫黄原子とともに環状基を形成している、置換されていてもよい炭素数4～7のアルケニレン基を示し、Xは、スルホニル基、ホスホリル基又はカルボニル基を示し、R¹は、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基等を示し、nは1又は2を示す。

明 細 書

発明の名称：

非水電解液用添加剤、非水電解液、及び、蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液用添加剤に関する。また、本発明は、該非水電解液用添加剤を含有する非水電解液および該非水電解液を用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題の解決、持続可能な循環型社会の実現に対する関心が高まるにつれ、リチウムイオン電池に代表される非水電解液二次電池、及び電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの研究が広範囲に行われている。なかでもリチウムイオン電池は高い使用電圧とエネルギー密度を有していることから、ノート型パソコン、携帯電話等の電源として用いられている。リチウムイオン電池は、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較してエネルギー密度が高く、高容量化が実現されることから、新たな電源として期待されている。しかしながら、リチウムイオン電池には、充放電サイクルの経過に伴って電池の容量が低下するという問題がある。

[0003] 充放電サイクルの経過に伴う電池の容量の低下を抑制する方法として、電解液に各種添加剤を加える方法が検討されている。添加剤は、最初の充放電時に分解され、電極表面上に固体電解質界面（SEI）と呼ばれる被膜を形成する。SEIは、充放電サイクルの最初のサイクルにおいて形成されるため、リチウムイオンはSEIを介して電極を行き来することができ、電解液中の溶媒等の分解に電気が消費されることがない。すなわち、SEIの形成は充放電サイクルを繰り返した場合の非水電解液二次電池等の蓄電デバイスの劣化を防ぎ、電池特性、保存特性又は負荷特性等を向上させることに寄与する。

[0004] SEIを形成させ電池特性等を向上させる技術として、例えば、特許文献

1 には、電解液中に 1, 3-プロパンスルトン (PS) を含有させることにより、リチウム二次電池の充放電のサイクル特性が向上することが開示されている。また、特許文献 2 には、電解液中に 1, 3, 2-ジオキサフォスフォラン-2-オキサイド誘導体または PS を含有させることにより、非水電解質二次電池の保存後の容量、保存後の回復容量が増加することが開示されている。特許文献 3 には、電解液中にビニレンカーボネート (VC) の誘導体を添加することにより、リチウム二次電池のサイクル特性等が向上することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開昭 63-102173 号公報

特許文献 2：特開平 10-50342 号公報

特許文献 3：特開平 5-74486 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

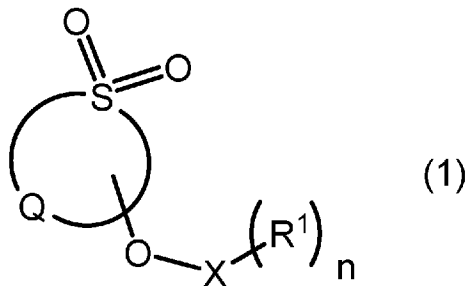
[0006] しかしながら、これらの添加剤を用いても十分な性能が得られず、蓄電デバイスの電池特性を更に向上させる新規な添加剤の開発が求められていた。また、特許文献 3 に記載される VC の誘導体を添加剤として用いた電解液は、VC の誘導体が電極上で分解された際に、二酸化炭素等のガスを発生し、電池性能の低下につながるといった問題を有していた。ガス発生は、高温、又は長期に亘る充放電サイクルを繰り返したときに特に顕著である。

[0007] 本発明は、非水電解液二次電池等の蓄電デバイスに用いた場合に、初期抵抗、放電容量維持率、長期の抵抗上昇抑制といった電池特性の改善及びガス発生抑制を可能とする非水電解液用添加剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該非水電解液用添加剤を含有する非水電解液及び該非水電解液を用いた蓄電デバイス、を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記式（１）で表される化合物を含む、非水電解液用添加剤を提供する。

[0009] [化1]



[0010] 式（１）中、Qは、スルホニル基の硫黄原子とともに環状基を形成している、置換されていてもよい炭素数４～７のアルケニレン基を示し、

Xは、スルホニル基、ホスホリル基又はカルボニル基を示し、R¹は、置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニルオキシ基、又は置換されていてもよいアリールオキシ基を示し、nは１又は２を示す。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、蓄電デバイスに用いた場合に、初期抵抗、放電容量維持率、長期の抵抗上昇抑制といった電池特性の改善及びガス発生抑制を可能とする、非水電解液用添加剤が提供される。また、本発明による該非水電解液用添加剤は、非水電解液二次電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスに用いた場合に、電極表面上に安定なSEI（固体電解質界面）を形成してサイクル特性、充放電容量、内部抵抗等の電池特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

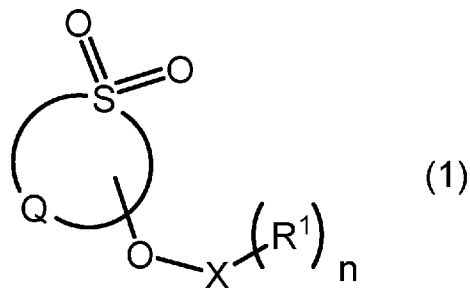
[0012] [図1]一実施形態に係る蓄電デバイスとしての非水電解液二次電池の一例を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0014] 本実施形態に係る非水電解液用添加剤は、下記式（１）で表される化合物を含む。

[0015] [化2]



式（１）中、Qは、スルホニル基の硫黄原子とともに環状基を形成している、置換されていてもよい炭素数４～７のアルケニレン基を示し、Xは、スルホニル基、ホスホリル基又はカルボニル基を示し、R¹は、置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニルオキシ基、又は置換されていてもよいアリールオキシ基を示し、nは１又は２を示す。

[0016] R¹に関して、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数２～４のアルキニル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルケニルオキシ基又は炭素数２～４のアルキニルオキシ基が置換されている場合、その置換基は、例えば、ハロゲン原子、アリール基、ハロゲン化アリール基（例えば、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、パーフルオロフェニル基等のフッ素化アリール基）、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基又はこれらの組み合わせであってもよい。R¹に関して、アリール基又はアリールオキシ基が置換されている場合、その置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アル

キル基（例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基等のフッ素化アルキル基）、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基又はこれらの組み合わせであってもよい。本明細書において「ハロゲン原子で置換されていてもよい」とは、各R¹基に含まれる1個以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよいことを示す。この場合の前記ハロゲン原子としては、例えば、ヨウ素原子、臭素原子、フッ素原子が挙げられる。電池抵抗がより低くなるという観点から、ハロゲン原子としては、フッ素原子を選択できる。

[0017] 前記式(1)中のXは、スルホニル基、ホスホリル基、又はカルボニル基を示す。通常、Xがスルホニル基($-S(=O)_2-$)又はカルボニル基($-C(=O)-$)であるとき、nは1であり、Xがホスホリル基($-P(=O)(-R^1)_2$)であるとき、nは2である。n=2の場合は、2つのR¹は同一でも異なってもよい。よりガス発生を抑制するという観点から、Xはスルホニル基であってもよい。

[0018] 前記式(1)中のR¹は、電池抵抗がより低くなるという観点から、ハロゲン原子若しくはハロゲン化アリール基で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基又はハロゲン原子、アリール基若しくはハロゲン化アリール基で置換されていてもよい炭素数1~4のアルコキシ基であってもよい。

[0019] 前記式(1)中のR¹は、強固なSEIを形成するという観点から、不飽和結合を有する基であってもよい。例えば、R¹は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルキニル基、ハロゲン原子、アルキル基若しくはハロゲン化アルキル基で置換されていてもよいアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルキニルオキシ基、又はハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよいアリールオキシ基であってもよい。

[0020] 前記式(1)中のR¹は、式(1)で表される化合物がより優れたイオン伝

導度を発揮するという観点から、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキニルオキシ基、又はハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよいアリーールオキシ基であってもよい。

[0021] ハロゲン原子又はハロゲン化アリーール基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-*n*-プロピル基、2-フルオロ-*n*-プロピル基、3-フルオロ-*n*-プロピル基、1,1-ジフルオロ-*n*-プロピル基、1,2-ジフルオロ-*n*-プロピル基、1,3-ジフルオロ-*n*-プロピル基、2,2-ジフルオロ-*n*-プロピル基、2,3-ジフルオロ-*n*-プロピル基、3,3-ジフルオロ-*n*-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、2,2,3,3-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、1-フルオロイソプロピル基、2-フルオロイソプロピル基、1,2-ジフルオロイソプロピル基、2,2-ジフルオロイソプロピル基、2,2'-ジフルオロイソプロピル基、2,2,2,2',2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、2-フルオロ-*n*-ブチル基、3-フルオロ-*n*-ブチル基、4-フルオロ-*n*-ブチル基、4,4,4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、2-フルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、(2-フルオロフェニル)メチル基、(3-フルオロフェニル)メチル基、(4-フルオロフェニル)メチル基、及び(パーフルオロフェニル)メチル基等が挙げられる。前記アルキル基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基を選択できる。

[0022] ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、1-フルオロビニル基、2-フルオロビニル基、1,2-ジフルオロビニル基、2,2-ジフルオロビニル基、パーフルオロビニル基、1-フルオロアリル基、2-フルオロアリル基、3-フルオロアリル基、及びパーフルオロアリル基等が挙げられる。前記アルケニル基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリル基を選択できる。

[0023] ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキニル基としては、例えば、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-フルオロ-1-プロピニル基、3,3-ジフルオロ-1-プロピニル基、パーフルオロ-1-プロピニル基、1-フルオロ-2-プロピニル基、1,1-ジフルオロ-2-プロピニル基、3-フルオロ-1-ブチニル基、4-フルオロ-1-ブチニル基、3,4-ジフルオロ-1-ブチニル基、4,4-ジフルオロ-1-ブチニル基、及びパーフルオロ-1-ブチニル基等が挙げられる。前記アルキニル基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい2-プロピニル基を選択できる。

[0024] ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基で置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、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、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-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、パーフルオロフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、4-フルオロ-2-メチルフェニル基、5-フルオロ-2-メチルフェニル基、6-フルオロ-2-メチルフェニル基、2-フルオロ-3-メチルフェニル基、4-フルオロ-3-メチルフェニル基、5-フルオロ-3-メチルフェニル基、6-フルオロ-3-メチルフェニル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、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、2-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)フェニル基、3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)フェニル基、4-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)フェニル基、パーフルオロトリル基、2-フルオロナフタレン-1-イル基、3-フルオロナフタレン-1-イル基、4-フルオロナフタレン-1-イル基、5-フルオロナフタレン-1-イル基、6-フルオロナフタレン-1-イル基、7-フルオロナフタレン-1-イル基、8-フルオロナフタレン-1-イル基、1-フルオロナフタレン-2-イル基、3-フルオロナフタレン-2-イル基、4-フルオロナフタレン-2-イル基、5-フルオロナフタレン-2-イル基、6-フルオロナフタレン-2-イル基、7-フルオロナフタレン-2-イル基、8-フルオロナフタレン-2-イル基、及びパーフルオロナフチル基等が挙げられる。前記アリール基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を選択できる。

[0025] ハロゲン原子、アリール基又はハロゲン化アリール基で置換されていてもよい炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、イソブトキシ基、ベンジルオキシ基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、1, 1-ジフルオロエトキシ基、1, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、パーフルオロエトキシ基、1-フルオロ-*n*-プロポキシ基、2-フルオロ-*n*-プロポキシ基、3-フルオロ-*n*-プロポキシ基、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、1, 2-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、1, 3-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、2, 2-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、2, 3-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、3, 3-ジフルオロ-*n*-プロポキシ基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-プロポキシ基、パーフルオロ-*n*-プロポキシ基、1-フルオロイソプロポキシ基、2-フルオロイソプロポキシ

シ基、1, 2-ジフルオロイソプロポキシ基、2, 2-ジフルオロイソプロポキシ基、2, 2'-ジフルオロイソプロポキシ基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロポキシ基、1-フルオロ-n-ブトキシ基、2-フルオロ-n-ブトキシ基、3-フルオロ-n-ブトキシ基、4-フルオロ-n-ブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブトキシ基、パーフルオロ-n-ブトキシ基、2-フルオロ-tert-ブトキシ基、パーフルオロ-tert-ブトキシ基、(2-フルオロフェニル)メトキシ基、(3-フルオロフェニル)メトキシ基、(4-フルオロフェニル)メトキシ基、及び(パーフルオロフェニル)メトキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよいメトキシ基及びハロゲン原子で置換されていてもよいエトキシ基を選択できる。

[0026] ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、1-フルオロビニルオキシ基、2-フルオロビニルオキシ基、1, 2-ジフルオロビニルオキシ基、2, 2-ジフルオロビニルオキシ基、パーフルオロビニルオキシ基、1-フルオロアリルオキシ基、2-フルオロアリルオキシ基、3-フルオロアリルオキシ基、及びパーフルオロアリルオキシ基等が挙げられる。

[0027] ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルキニルオキシ基としては、例えば、エチニルオキシ基、1-プロピニルオキシ基、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、1-ブチニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、3-フルオロ-1-プロピニルオキシ基、3, 3-ジフルオロ-1-プロピニルオキシ基、パーフルオロ-1-プロピニルオキシ基、1-フルオロ-2-プロピニルオキシ基、1, 1-ジフルオロ-2-プロピニルオキシ基、3-フルオロ-1-ブチニルオキシ基、4-フルオロ-1-ブチニルオキシ基、3, 4-ジフルオ

ロー１－ブチニルオキシ基、４，４－ジフルオロー１－ブチニルオキシ基、及びパーフルオロー１－ブチニルオキシ基等が挙げられる。

[0028] ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよいアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、２－メチルフェノキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メチルフェノキシ基、２－エチルフェノキシ基、３－エチルフェノキシ基、４－エチルフェノキシ基、２－メトキシフェノキシ基、３－メトキシフェノキシ基、４－メトキシフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、２，３－ジフルオロフェノキシ基、２，４－ジフルオロフェノキシ基、３，５－ジフルオロフェノキシ基、２，４，６－トリフルオロフェノキシ基、パーフルオロフェノキシ基、３－フルオロー２－メチルフェノキシ基、４－フルオロー２－メチルフェノキシ基、５－フルオロー２－メチルフェノキシ基、６－フルオロー２－メチルフェノキシ基、２－フルオロー３－メチルフェノキシ基、４－フルオロー３－メチルフェノキシ基、５－フルオロー３－メチルフェノキシ基、６－フルオロー３－メチルフェノキシ基、２－フルオロー４－メチルフェノキシ基、３－フルオロー４－メチルフェノキシ基、２－トリフルオロメチルフェノキシ基、３－トリフルオロメチルフェノキシ基、４－トリフルオロメチルフェノキシ基等が挙げられる。

[0029] 式（１）中のＱは、スルホニル基の硫黄原子とともに環状基を形成している炭素数４～７のアルケニレン基であり、 $-O-X-(R^1)_n$ で表される基によって任意の位置で置換されている。Ｑは、 $-O-X-(R^1)_n$ 以外の置換基で更に置換されていてもよい。 $-O-X-(R^1)_n$ 以外の置換基は、例えばハロゲン原子であってもよい。式（１）中のＱとしてのアルケニレン基は、スルホニル基の硫黄原子に結合した炭素原子とこれに隣接する炭素原子とで形成された二重結合を有していてもよい。

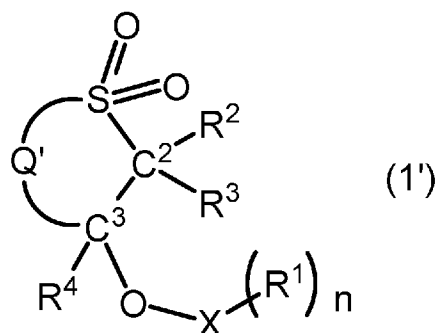
[0030] 式（１）中の R^2 の具体例としては、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CHCF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CH_2CF$

$_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHFCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCHF}\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 等から1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。これらの基において、末端の二重結合を形成している炭素原子が、式(1)中のスルホニル基の硫黄原子に結合していてもよい。

[0031] 式(1)において、例えば下記式(1')で表される化合物のように、 $-\text{O}-\text{X}-(\text{R}^1)_n$ で表される基が環状スルホンの三位に結合していてもよい。この化合物は、特に低いLUMOエネルギーを示し、より優れたイオン伝導度を発揮する傾向にある。式(1')中、 C^2 及び C^3 は炭素原子を示し、 Q' は、スルホニル基の硫黄原子、 C^2 及び C^3 とともに環状基を形成している、置換されていてもよい炭素数2~5のアルケニレン基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子を示す。 X 、 R^1 及び n は式(1)中の X 、 R^1 及び n と同義である。式(1')中の Q' としてのアルケニレン基は、スルホニル基の硫黄原子に結合した炭素原子とこれに隣接する炭素原子とで形成された二重結合を有していてもよい。

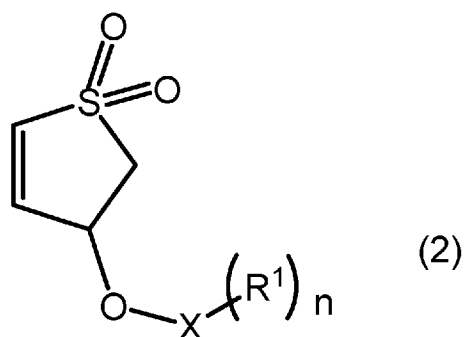
[0032]

[化3]



[0033] よりサイクル特性を向上させるという観点から、式（１）の化合物が下記式（２）で表される化合物であってもよい。式（２）中のX、R¹及びnは、それぞれ式（１）におけるX、R¹及びnと同義である。

[0034] [化4]



[0035] 式（２）で表される化合物としては、例えば、４－メチルスルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－エチルスルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－フェニルスルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－（ｐ－フルオロフェニル）スルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－（ペンタフルオロフェニル）スルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－（ペンタフルオロフェニル）スルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）スルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサイドー２－エン、４－〔ｐ－（２，２，２－トリフルオロエチル）フェニル〕スルホニルオキシテトラヒドロチオフエン－１，１－ジオキサ

イドー2-エン、4-トリフルオロメチルスルホニルオキシテトラヒドロチ
オフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-tert-ブチルスルホ
ニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-
メトキシスルホニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサ
イドー2-エン、4-トリフルオロエトキシスルホニルオキシテトラヒドロチ
オフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-アリルスルホニルオキシ
テトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-メチルカル
ボニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン
、4-エチルカルボニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサ
イドー2-エン、4-フェニルカルボニルオキシテトラヒドロチオフエン-
1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-トリフルオロメチルカルボニルオキ
シテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-tert-
ブチルカルボニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサ
イドー2-エン、4-メトキシカルボニルオキシテトラヒドロチオフエン-1
、1-ジオキサイドー2-エン、4-トリフルオロエトキシカルボニルオキ
シテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-ジメチ
ルホスフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-
エン、4-ジエチルホスフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-
ジオキサイドー2-エン、4-ビス-トリフルオロメチルホスフィニルオ
キシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-ジフ
ェニルホスフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサ
イドー2-エン、4-ジアリルホスフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1
、1-ジオキサイドー2-エン、4-ジビニルホスフィニルオキシテトラヒ
ドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-ジプロパルギルホ
スフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エ
ン、4-ジメトキシホスフィニルオキシテトラヒドロチオフエン-1, 1-
ジオキサイドー2-エン、4-ジエトキシホスフィニルオキシテトラヒドロ
チオフエン-1, 1-ジオキサイドー2-エン、4-ジフェノキシホスフィ

ニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン、4-ビス-トリフルオロメトキシホスフィニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン、4-ビス-アリルオキシホスフィニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン、及び4-ビス-シクロヘキシルオキシホスフィニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン等が挙げられる。

[0036] 式(1)、(1')又は(2)の化合物は、入手可能な原料を用い、通常の反応を組み合わせて合成される。合成方法としては、例えば、3-ヒドロキシ-2-スルホレンにハロゲン化物を反応させる方法がある。

[0037] 本実施形態に係る非水電解液用添加剤は、前記式(1)で表される化合物を単独で含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

[0038] 本実施形態に係る非水電解液用添加剤は、必要に応じて、負極保護剤、正極保護剤、難燃剤、過充電防止剤、環状カーボネート化合物、ニトリル化合物、イソシアネート化合物、C≡C基含有化合物、S O基含有化合物、リン含有化合物、酸無水物、環状ホスファゼン化合物、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物等の添加剤と併用してもよい。

[0039] 前記環状カーボネート化合物としては、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン(F E C)、トランス若しくはシス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン(D F E C)、ビニレンカーボネート(V C)、ビニルエチレンカーボネート(V E C)、及び4-エチニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン(E E C)等が挙げられる。前記環状カーボネート化合物としてV C、F E C、V E C又はこれらの組み合わせを用いてもよい。

[0040] 前記ニトリル化合物としては、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等が挙げられる。前記ニトリル化合物として、スクシノニトリル、アジポニトリル又はこれらの組み合わせを用いてもよい。

- [0041] 前記イソシアネート化合物としては、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等が挙げられる。
- [0042] 前記C≡C基含有化合物としては、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等が挙げられる。
- [0043] 前記S O基含有化合物としては、1, 3-プロパンスルトン(PS)、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、エチレンスルフェート、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)、及び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、メチレンメタンジスルホネート、及び1, 3-プロパンジスルホン酸無水物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、並びにビス(2-ビニルスルホニルエチル)エーテル等が挙げら

れる。

[0044] 前記リン含有化合物としてはリン酸トリメチル、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（2，2，2-トリフルオロエチル）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）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、ピロリン酸メチル、及びピロリン酸エチル等が挙げられる。

[0045] 前記酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、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、及び3-スルホプロピオン酸無水物等が挙げられる。

[0046] 前記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、及びエトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼンが挙げられる。

[0047] 前記ケイ素原子を有する化合物としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、トリメチルフルオロシラン、トリエチルフルオロシラン、トリプロピルフルオロシラン、フェニルジメチルフルオロシラン、トリフェニルフルオロシラン、ビニルジメチルフルオロシラン、ビニルジエチルフルオロシラン、ビニルジフェニルフルオロシラン、トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフルオロシラン、ジメチルジフルオロシラン、ジエチルジフルオロシラン、ジビニルジフルオロシラン、エチルビニルジフルオロシラン、メチルトリフルオロシラン、エチルトリフルオロシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジエチルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、テトラメトキシシラン、ビス(トリメチルシリル)パーオキサイド、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリエチルシリル、プロピオン酸トリメチルシリル、メタクリル酸トリメチルシリル、トリフルオロ酢酸トリメチルシリル、メタンスルホン酸トリメチルシリル、エタンスルホン酸トリメチルシリル、メタンスルホン酸トリエチルシリル、フルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、ビス(トリメチルシリル)スルフェート、トリス(トリメチルシロキシ)ボロン、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、及びトリス(トリメチルシリル)ホスファイト等が挙げられる。

[0048] 前記ホウ素原子を有する化合物としては、ボロキシン、トリメチルボロキシン、トリメトキシボロキシン、トリエチルボロキシン、トリエトキシボロキシン、トリイソプロピルボロキシン、トリイソプロポキシボロキシン、ト

リ n -プロピルボロキシシ、トリ n -プロポキシボロキシシ、トリ n -ブチルボロキシシ、トリ n -ブチロキシボロキシシ、トリフェニルボロキシシ、トリフェノキシボロキシシ、トリシクロヘキシルボロキシシ、及びトリシクロヘキソキシボロキシシ等が挙げられる。

[0049] 本実施形態に係る非水電解液は、前記非水電解液用添加剤、非水溶媒、及び電解質を含有する。この非水電解液における非水電解液用添加剤（又は式（１）で表される化合物）の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、総量で０．００５～１０質量％であってよい。非水電解液用添加剤の含有量が０．００５質量％以上であると、より優れた電池特性を得られ、含有量が１０質量％以下であると、非水電解液の粘度が上昇しにくいため、イオンの移動度を十分に確保できる。同様の観点から、非水電解液用添加剤（又は式（１）で表される化合物）の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、総量で０．０１～１０質量％の範囲であってもよい。

[0050] 前記式（１）で表される化合物と前記環状カーボネート化合物とを併用する場合、当該環状カーボネート化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、０．００１～１０質量％であってもよい。当該環状カーボネート化合物の含有量がこの範囲にあると、ＳＥＩが厚くなり過ぎずに、より高温下のＳＥＩの安定性が高まる。当該環状カーボネート化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、０．０１質量％以上、又は０．５質量％以上であってもよい。

[0051] 前記式（１）で表される化合物と前記ニトリル化合物とを併用する場合、当該ニトリル化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、０．００１～１０質量％であってもよい。当該ニトリル化合物の含有量がこの範囲であると、ＳＥＩが厚くなり過ぎずに、より高温下のＳＥＩの安定性が高まる。当該ニトリル化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、０．０１質量％以上、又は０．５質量％以上であってもよい。

[0052] 前記式（１）で表される化合物と前記イソシアネート化合物とを併用する場合、当該イソシアネート化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準と

して、0.01～5質量%であってもよい。当該イソシアネート化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該イソシアネート化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.5質量%以上であってもよく、3質量%以下であってもよい。

[0053] 前記式(1)で表される化合物と前記C≡C基含有化合物とを併用する場合、当該C≡C基含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01～5質量%であってもよい。当該C≡C基含有化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該C≡C基含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.1質量%以上であってもよい。

[0054] 前記式(1)で表される化合物と前記S O基含有化合物とを併用する場合、当該S O基含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.001～5質量%であってもよい。当該S O基含有化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該S O基含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。

[0055] 前記式(1)で表される化合物と前記リン含有化合物とを併用する場合、当該リン含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.001～5質量%であってもよい。当該リン含有化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該リン含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。

[0056] 前記式(1)で表される化合物と前記環状ホスファゼン化合物とを併用する場合、当該環状ホスファゼン化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.001～5質量%であってもよい。当該環状ホスファゼン化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該環状ホスファゼン化合物の含有量は、非水

電解液の全質量を基準として、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。

[0057] 前記式(1)で表される化合物と前記酸無水物とを併用する場合、当該酸無水物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.001～5質量%であってもよい。当該酸無水物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該酸無水物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01質量%以上、又は0.5質量%以上であってもよい。

[0058] 前記式(1)で表される化合物と前記ホウ素含有化合物とを併用する場合、当該ホウ素含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.001～5質量%であってもよい。この範囲では、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該ホウ素含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。

[0059] 前記式(1)で表される化合物と前記ケイ素含有化合物とを併用する場合、当該ケイ素含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.01～5質量%であってもよい。当該ケイ素含有化合物の含有量がこの範囲であると、SEIが厚くなり過ぎずに、より高温下のSEIの安定性が高まる。当該ケイ素含有化合物の含有量は、非水電解液の全質量を基準として、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上であってもよい。

[0060] 前記非水溶媒としては、得られる非水電解液の粘度を低く抑える観点から、非プロトン性溶媒を選択できる。非プロトン性溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、ラクトン、ラクタム、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン、ニトリル及びこれらのハロゲン誘導体からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート又は鎖状カーボネートを選択でき、環状カーボネート及び鎖状カーボネートの組み合わせを選択することもできる。

[0061] 前記環状カーボネートとしては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン

、炭酸ブチレン、F E C等が挙げられる。前記鎖状カーボネートとしては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等が挙げられる。前記脂肪族カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル等が挙げられる。前記ラクトンとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。前記ラクタムとしては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン等が挙げられる。前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン等が挙げられる。前記鎖状エーテルとしては、例えば、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等が挙げられる。前記スルホンとしては、例えば、スルホラン等が挙げられる。前記ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル等が挙げられる。前記ハロゲン誘導体としては、例えば、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。これらの非水溶媒は、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0062] 前記電解質は、リチウムイオンのイオン源となるリチウム塩であってもよい。電解質は、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。解離度が高く電解液のイオン伝導度を高めることができ、更に耐酸化還元特性により長期間の使用による蓄電デバイスの性能劣化を抑制する作用がある観点から、電解質として、 LiBF_4 及び／又は LiPF_6 を選択してもよい。これらの電解質は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0063] 前記電解質が LiBF_4 及び／又は LiPF_6 である場合、非水溶媒として、環状カーボネート及び鎖状カーボネートをそれぞれ1種以上組み合わせてもよい。特に、 LiBF_4 及び／又は LiPF_6 と、炭酸エチレン及び炭酸ジエチルとを組み合わせてもよい。

[0064] 非水電解液における前記電解質の濃度は、非水電解液の体積を基準として、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であってもよい。前記電解質の濃度が 0.1 mol/L 以上であると、より優れた放電特性または充電特性等が得られる。前記電解質の濃度が 2.5 mol/L 以下であると、非水電解液の粘度が上昇しにくいため、イオンの移動度を十分に確保できる。同様の観点から、電解質の濃度は $0.3 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.5 \text{ mol/L} \sim 1.6 \text{ mol/L}$ であってよい。

[0065] 本実施形態に係る非水電解液において、上記電解質（第1のリチウム塩）と、これとは異なる第2のリチウム塩とを併用してもよい。第2のリチウム塩としては、例えば、ジフルオロリン酸リチウム、リチウムビスオキサトボレート（LiBOB）、リチウムテトラフルオロ（オキサト）ホスフェート（LiTFOP）、リチウムジフルオロオキサトボレート（LiDFOB）、リチウムジフルオロビスオキサトホスフェート（LiDFOP）、テトラフルオロホウ酸リチウム、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、リチウムテトラフルオロ（オキサト）ホスフェート、及び $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 等のリン酸骨格を有するリチウム塩、並びに、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、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、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、リチウム2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、及びフルオロスルホン酸リチウム等のS（=O）基を有するリチウム塩が挙げられる。第2のリチウム塩は、ジフルオロリン酸リチウム、リチウムビスオキサトボレート、リチウムテトラフルオロ（オキサト）ホスフェート、リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムジフルオロビスオキサトホスフェート、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、及びフルオロスルホン酸リチウムからなる群より選ばれるリチウム塩を一種以上含んでもよい。

[0066] 非水電解液における前記第2のリチウム塩の濃度は、非水電解液の体積を基準として、 $0.001 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であってもよい。前記第2のリ

チウム塩の濃度が 0.001 mol/L 以上であると、高温条件においてより優れた充放電特性が得られる。前記第2のリチウム塩の濃度が 1.0 mol/L 以下であると、非水電解液の粘度が上昇しにくいため、イオンの移動度を十分に確保できる。同様の観点から、第2のリチウム塩の濃度は $0.01\sim 0.8\text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.01\sim 0.5\text{ mol/L}$ でもよい。

[0067] 本実施形態に係る非水電解液は、前記式(1)で表される化合物を含む非水電解液用添加剤を、電解質および必要により添加される一般的な添加物が溶解されている非水溶媒に添加することにより調製される。

[0068] 本実施形態に係る非水電解液は、正極および負極を備えた蓄電デバイスの電解液として使用され得る。より具体的には、本実施形態に係る非水電解液用添加剤を用いて調整される非水電解液を、リチウムイオン電池等の非水電解液二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いた場合、初期抵抗、放電容量維持率、長期の抵抗上昇抑制といった電池特性を改善させることができる。さらには、本実施形態に係る非水電解液用添加剤は、非水電解液中で安定であることから、充電に伴う正極上での分解による二酸化炭素等のガス発生を抑制し、電池性能及び安全性を向上させることもできる。

[0069] 本実施形態に係る蓄電デバイスは、主として上記非水電解液と、正極及び負極とから構成される。蓄電デバイスの具体例は、非水電解液二次電池（リチウムイオン電池等）及び電気二重層キャパシタ（リチウムイオンキャパシタ等）を含む。本実施形態に係る非水電解液は、リチウムイオン電池、及びリチウムイオンキャパシタの用途において特に有用である。

[0070] 図1は、本実施形態に係る蓄電デバイスとしての非水電解液二次電池の一例を模式的に示した断面図である。図1において、非水電解液二次電池1は、正極板4（正極）及び負極板7（負極）と、正極板4と負極板7との間に配置された非水電解液8と、非水電解液8中に設けられたセパレータ9と、を備える。正極板4は、正極集電体2と非水電解液8側に設けられた正極活

物質層 3 とを有する。負極板 7 は、負極集電体 5 と非水電解液 8 側に設けられた負極活物質層 6 とを有する。非水電解液 8 として、上述の実施形態に係る非水電解液を用いることができる。図 1 では、蓄電デバイスとして非水電解液二次電池を示したが、当該非水電解液が適用され得る蓄電デバイスはこれに限定されることはなく、電気二重層キャパシタ等のその他の蓄電デバイスであってもよい。

[0071] 正極集電体 2 および負極集電体 5 としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属からなる金属箔を用いることができる。

[0072] 正極活物質層 3 は正極活物質を含む。正極活物質は、リチウム含有複合酸化物であってもよい。リチウム含有複合酸化物は、例えば、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （但し、 $0.01 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$ であり、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Fe、Cu及びAlからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。）、 LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物が挙げられる。

[0073] 負極活物質層 6 は負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵、放出することができる材料が挙げられる。このような材料としては、結晶性炭素（天然黒鉛及び人造黒鉛等）、非晶質炭素、炭素被覆黒鉛及び樹脂被覆黒鉛等の炭素材料、酸化インジウム、酸化シリコン、酸化スズ、チタン酸リチウム、酸化亜鉛及び酸化リチウム等の酸化物材料、リチウム金属、及びリチウムと合金を形成することができる金属等の金属材料等が挙げられる。前記リチウムと合金を形成することができる金属としては、例えば、Cu、Sn、Si、Co、Mn、Fe、Sb、Ag等が挙げられ、これらの金属とリチウムとを含む 2 元又は 3 元からなる合金を負極活物質として用いることもできる。これらの負極活物質は単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0074] 高エネルギー密度化の観点から、前記負極活物質として、黒鉛などの炭素材料と、S i、S i合金、S i酸化物などのS i系の活物質とを組み合わせてもよい。サイクル特性と高エネルギー密度化の両立という観点から、前記負極活物質として、黒鉛と、S i系の活物質とを組み合わせてもよい。係る組み合わせに関して、炭素材料とS i系の活物質との合計質量に対するS i系の活物質の質量の比は、0.5質量%以上95質量%以下、1質量%以上50質量%以下、又は2質量%以上40質量%以下であってもよい。

[0075] 正極活物質層3及び負極活物質層6は、結着剤を更に含んでいてもよい。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アクリル酸ーポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、及びこれらの共重合体等が挙げられる。前記結着剤は正極活物質層と負極活物質層で同一であってもよく異なってもよい。

[0076] 正極活物質層3及び負極活物質層6は、抵抗を低下させる目的で、導電補助材を更に含んでいてもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素質微粒子及び炭素繊維が挙げられる。

[0077] セパレータ9としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂等からなる単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、又は不織布多孔質フィルムを用いることができる。

[0078] 蓄電デバイスを構成する各部材の形状、厚み等の具体的な形態は、当業者であれば適宜設定することができる。蓄電デバイスの構成は、図1の実施形態に限られず、適宜変更が可能である。

実施例

[0079] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。

[0080] [非水電解液の調製]

(実施例1)

1. 4-メチルスルホニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン (化合物1) の合成

攪拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを備え付けた300 mLの4つ口フラスコに水50 mLを仕込み、氷浴冷却下、3-スルホレン (11.8 g、100 mmol) およびN-ブロモスクシンイミド (18.0 g、100 mmol) を添加した。次いで、フラスコ内の反応液を80℃に昇温してから、同温度を維持しながら5時間攪拌した。その後、氷浴にてフラスコを冷却してからテトラヒドロフラン (THF) 50 mLを添加し、引き続きピリジン (11.1 g、110 mmol) を滴下した。滴下終了後、氷浴冷却下、反応液を2時間攪拌し、析出した固体をろ別した。ろ液より溶媒を留去し、4-ヒドロキシー-2-スルホレン (6.8 g、3-スルホレンに対する収率51%) を得た。生成物の分子量はLC/MSスペクトルによって134と確認した。

[0081] 次に、氷浴冷却下、攪拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを備え付けた300 mLの4つ口フラスコにアセトニトリル50 mLを仕込み、得られた4-ヒドロキシー-2-スルホレン (6.8 g、50 mmol) を添加した。氷浴冷却下、メシルクロリド (50 mmol、5.7 g) を滴下し、氷浴冷却下で反応液を12時間攪拌した。その後、水を添加し、析出物をろ過後、メチル-tert-ブチルエーテル (MTBE) でリパルプを行った後、ろ物を減圧乾燥することで、表1に示した化合物1を得た (5.3 g、4-ヒドロキシー-2-スルホレンに対する収率50%)。生成物の分子量はLC/MSスペクトルによって212と確認した。

[0082] 2. 電解液の調製

炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) とを、EC : DEC = 30 : 70の体積組成比で混合して混合非水溶媒を得た。得られた混合非水溶媒に、電解質としてLiPF₆を1.0 mol/Lの濃度となるように溶解し

た。得られた溶液に、化合物 1（4-メチルスルホニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン）を非水電解液用添加剤として添加し、非水電解液を調製した。非水電解液用添加剤（化合物 1）の含有割合は、非水電解液の全質量を基準として 1.0 質量%とした。

[0083]（実施例 2）

1. 4-メトキシカルボニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン（化合物 2）の合成

実施例 1 におけるメシルクロリドをクロロギ酸メチル（4.7 g、50 mmol）に変更した以外は実施例 1 と同様に反応を実施し、表 1 に示した化合物 2 を得た（6.2 g、4-ヒドロキシ-2-スルホレンに対する収率 65%）。生成物の分子量は LC/MS スペクトルによって 192 と確認した。

[0084] 2. 電解液の調製

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えて化合物 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0085]（実施例 3）

1. 4-ジエトキシホスフィニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド-2-エン（化合物 3）の合成

実施例 1 におけるメシルクロリドをジエチルホスホリルクロリド（8.6 g、50 mmol）に変更した以外は実施例 1 と同様に反応を実施し、表 1 に示した化合物 3 を得た（5.7 g、4-ヒドロキシ-2-スルホレンに対する収率 42%）。生成物の分子量は LC/MS スペクトルによって 270 と確認した。

[0086] 2. 電解液の調製

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えて化合物 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0087]（実施例 4）

1. 4-フェニルスルホニルオキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオ

キサイドー２－エン（化合物４）の合成

実施例１におけるメシルクロリドをフェニルスルホニルクロリド（８．８ g、５０ mmol）に変更した以外は同様に反応を実施し、表１に示した化合物４を得た（８．０ g、４－ヒドロキシ－２－スルホレンに対する収率５８％）。生成物の分子量はＬＣ／ＭＳスペクトルによって２７４と確認した。

[0088] ２．電解液の調製

上記実施例１の２．において、化合物１に代えて化合物４を用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

[0089] （実施例５）

１．４－トリフルオロメチルスルホニルオキシテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキサイドー２－エン（化合物５）の合成

実施例１におけるメシルクロリドをトリフルオロメタンスルホニルクロリド（８．４ g、５０ mmol）に変更した以外は実施例１と同様に反応を実施し、表１に示した化合物５を得た（６．２ g、４－ヒドロキシ－２－スルホレンに対する収率６５％）。生成物の分子量はＬＣ／ＭＳスペクトルによって２６６と確認した。

[0090] ２．電解液の調製

上記実施例１の２．において、化合物１に代えて化合物５を用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

[0091] （実施例６）

１．４－アリルスルホニルオキシテトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキサイドー２－エン（化合物６）の合成

実施例１におけるメシルクロリドをアリルスルホニルクロリド（７．０ g、５０ mmol）に変更した以外は実施例１と同様に反応を実施し、表１に示した化合物６を得た（４．７ g、４－ヒドロキシ－２－スルホレンに対する収率４０％）。生成物の分子量はＬＣ／ＭＳスペクトルによって２３６と確認した。

[0092] 2. 電解液の調製

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えて化合物 6 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0093] (比較例 1)

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0094] (比較例 2)

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えて 1, 3-プロパンスルトン (P S、東京化成工業株式会社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0095] (比較例 3)

上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えてビニレンカーボネート (V C、東京化成工業株式会社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0096] (比較例 4)

ビニレンカーボネート (V C) の含有割合を 2. 0 質量%としたこと以外は、比較例 3 と同様にして非水電解液を調製した。

[0097] (比較例 5)

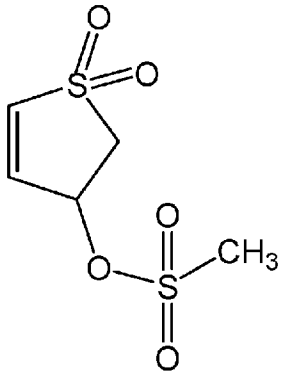
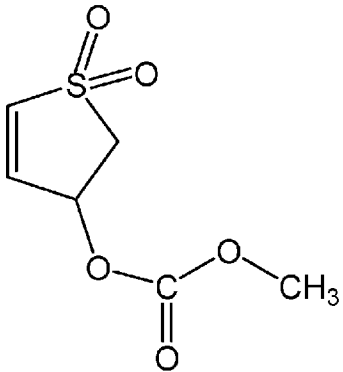
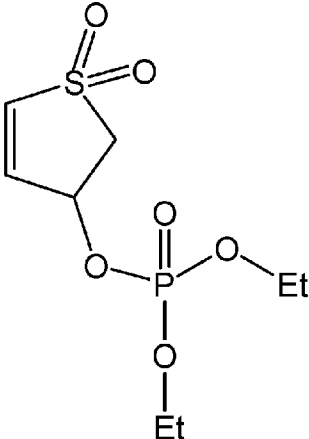
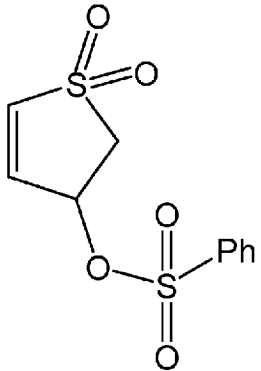
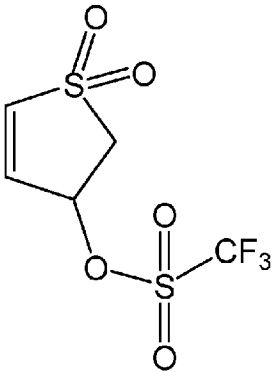
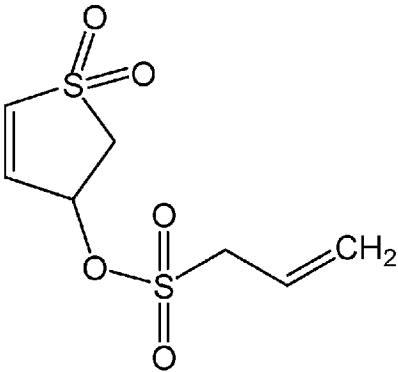
上記実施例 1 の 2. において、化合物 1 に代えてフルオロエチレンカーボネート (F E C、東京化成工業株式会社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液を調製した。

[0098] (比較例 6)

フルオロエチレンカーボネート (F E C) の含有割合を 2. 0 質量%としたこと以外は、比較例 5 と同様にして非水電解液を調製した。

[0099]

[表1]

化合物 1		化合物 2	
化合物 3		化合物 4	
化合物 5		化合物 6	

[0100] [評価]

(非水電解液二次電池の作製)

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と、導電性付与剤としてのカーボンブラックを乾式混合した。得られた混合物を、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させ、スラリーを作製した。得られたスラリーをアルミ金属箔(角型、厚さ $20\mu\text{m}$)の両面に塗布した。塗膜を乾燥

させてNMPを除去した後、全体をプレスして、正極集電体としてのアルミ金属箔と、その両面上に形成された正極活物質層とを有する正極シートを作製した。得られた正極シート中の固形分比率は、質量比で、正極活物質：導電性付与剤：P V D F = 9 2 : 5 : 3とした。

[0101] 負極活物質としてのグラファイト粉末と、導電性付与剤としてのカーボンブラックとを乾式混合した。得られた混合物と、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴム（S B R）及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルローズ（C M C）を水中に均一に分散させ、スラリーを作製した。得られたスラリーを銅箔（角型、厚さ10 μ m）の片面に塗布した。塗膜から乾燥により水を除去した後、全体をプレスして、負極集電体としての銅箔と、その片面上に形成された負極活物質層とを有する負極シートを得た。得られた負極シートの固形分比率は、質量比で、負極活物質：C M C : S B R = 9 8 : 1 : 1とした。

[0102] 負極シート、ポリエチレンからなるセパレータ、正極シート、ポリエチレンからなるセパレータ、負極シートをこの順に積層して、電池要素を作製した。この電池要素を、アルミニウム（厚さ40 μ m）とその両面を被覆する樹脂層とを有するラミネートフィルムから形成された袋に、正極シート及び負極シートの端部が袋から突き出るように挿入した。次いで、実施例及び比較例で得られた各非水電解液を袋内に注入した。袋を真空封止し、シート状の非水電解液二次電池を得た。さらに、電極間の密着性を高めるために、ガラス板でシート状非水電解液二次電池を挟んで加圧し、非水電解液二次電池（シート型二次電池）を作製した。

[0103] （初期抵抗比の評価）

得られた各非水電解液二次電池に対して、25℃の環境下において、0.2 Cに相当する電流により4.2 Vまで充電を行った後、45℃の環境下で24時間保持しエージングを実施した。その後、25℃の環境下において、0.2 Cに相当する電流で3 Vまで放電した。続いて、0.2 Cに相当する電流で4.2 Vまで充電し、0.2 Cに相当する電流で3 Vまで放電する操

作を3サイクル繰り返し、電池を安定させた。その後、1 Cに相当する電流で充放電を行う初期充放電を行い、その放電容量を測定した。得られた値を「初期容量」とした。

[0104] さらに、前記の初期充放電後に、初期容量の50%の容量を充電した非水電解液二次電池について、25℃において交流インピーダンスを測定し、得られた値を初期抵抗(Ω)とした。表2に、各電池における初期抵抗比を示す。「初期抵抗比」とは、比較例1の初期抵抗(Ω)を1としたときの、各非水電解液二次電池の抵抗の相対値である。

[0105] (放電容量維持率及び抵抗増加率の評価)

初期充放電後の各非水電解液二次電池について、充電レートを1 C、放電レートを1 C、充電終止電圧を4.2 V、及び放電終止電圧を3 Vとして充放電サイクル試験を200サイクル行った。その後、1 Cに相当する電流で充放電を行って、その放電容量を測定した。得られた値を「サイクル後容量」とした。

[0106] さらに、前記のサイクル試験後に、サイクル後容量の50%容量を充電した非水電解液二次電池について、25℃の環境下で交流インピーダンスを測定し、得られた値をサイクル後抵抗(Ω)とした。表2に、各電池における放電容量維持率および抵抗増加率を示す。表1における「放電容量維持率」とは、(サイクル後容量) / (初期容量) で算出され、「抵抗増加率」とは、(サイクル後抵抗) / (初期抵抗) で算出される。

[0107] (ガス発生の評価)

初期抵抗の評価、放電容量維持率及び抵抗増加率の評価に用いた電池とは別に、実施例及び比較例の各電解液を含む同様の構成の非水電解液二次電池を準備した。この非水電解液二次電池を、25℃の環境下で、0.2 Cに相当する電流で4.2 Vまで充電を行った後、45℃の環境下で24時間のエージングを実施した。その後、25℃の環境下で、0.2 Cに相当する電流で3 Vまで放電した。引き続き、0.2 Cに相当する電流で4.2 Vまで充電し、0.2 Cに相当する電流で3 Vまで放電する操作を3サイクル繰り返

す初期充放電を行い、電池を安定させた。初期充放電後の非水電解液二次電池について、アルキメデス法により電池の体積を測定し、これを「電池の初期体積（ cm^3 ）」とした。

[0108] さらに、前記非水電解液二次電池について、 25°C の環境下において1Cに相当する電流で4.2Vまで充電した後、 60°C の環境下で168時間保持した。その後、 25°C まで冷却し、1Cに相当する電流で3Vまで放電した。前記非水電解液二次電池について、アルキメデス法により電池の体積を測定し、得られた値を電池の高温保存後体積（ cm^3 ）とした。そして、（高温保存後体積）－（初期体積）を計算することにより、「ガス発生量」を求めた。表2に、各電池におけるガス発生量を示す。

[0109] [表2]

	添加剤	濃度 (質量%)	初期抵抗比	放電容量 維持率(%)	抵抗増加率 (%)	ガス発生量 (cm^3)
実施例1	化合物1	1.0	0.65	93	1.3	0.12
実施例2	化合物2	1.0	0.78	92	1.3	0.18
実施例3	化合物3	1.0	0.68	91	1.2	0.13
実施例4	化合物4	1.0	0.79	91	1.2	0.11
実施例5	化合物5	1.0	0.64	94	1.1	0.12
実施例6	化合物6	1.0	0.88	95	1.4	0.12
比較例1	—	—	1	85	1.5	0.38
比較例2	PS	1.0	0.86	89	1.3	0.35
比較例3	VC	1.0	1.18	89	1.4	0.30
比較例4	VC	2.0	1.59	91	1.3	0.27
比較例5	FEC	1.0	0.88	88	1.4	0.44
比較例6	FEC	2.0	0.89	88	1.4	0.49

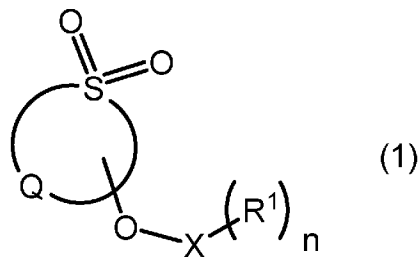
符号の説明

[0110] 1…非水電解液二次電池（蓄電デバイス）、2…正極集電体、3…正極活物質層、4…正極板、5…負極集電体、6…負極活物質層、7…負極板、8…非水電解液、9…セパレータ。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物を含む、非水電解液用添加剤。

[化1]



[式（１）中、

Qは、スルホニル基の硫黄原子とともに環状基を形成している、置換されていてもよい炭素数４～７のアルケニレン基を示し、

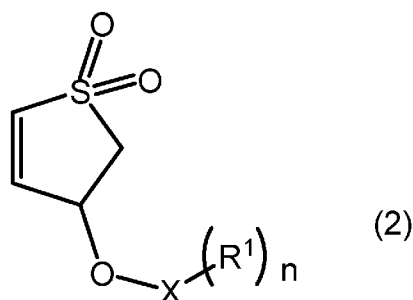
Xは、スルホニル基、ホスホリル基又はカルボニル基を示し、

R¹は、置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルケニルオキシ基、置換されていてもよい炭素数２～４のアルキニルオキシ基、又は置換されていてもよいアリールオキシ基を示し、

nは１又は２を示す。]

[請求項2] 前記式（１）で表される化合物が、下記式（２）で表される化合物である、請求項１に記載の非水電解液用添加剤。

[化2]



[式(2)中、X、R¹及びnは、それぞれ式(1)中のX、R¹及びnと同義である。]

[請求項3] Xがスルホニル基である、請求項1又は2に記載の非水電解液用添加剤。

[請求項4] R¹が、ハロゲン原子、アリール基若しくはハロゲン化アリール基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキニル基、ハロゲン原子、アルキル基若しくはハロゲン化アルキル基で置換されていてもよいアリール基、ハロゲン原子、アリール基若しくはハロゲン化アリール基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキニルオキシ基、又はハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基若しくはアルコキシ基で置換されていてもよいアリールオキシ基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解液用添加剤。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解液用添加剤、非水溶媒、及び電解質を含有する、非水電解液。

[請求項6] 前記非水溶媒が環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートを含む、請求項5に記載の非水電解液。

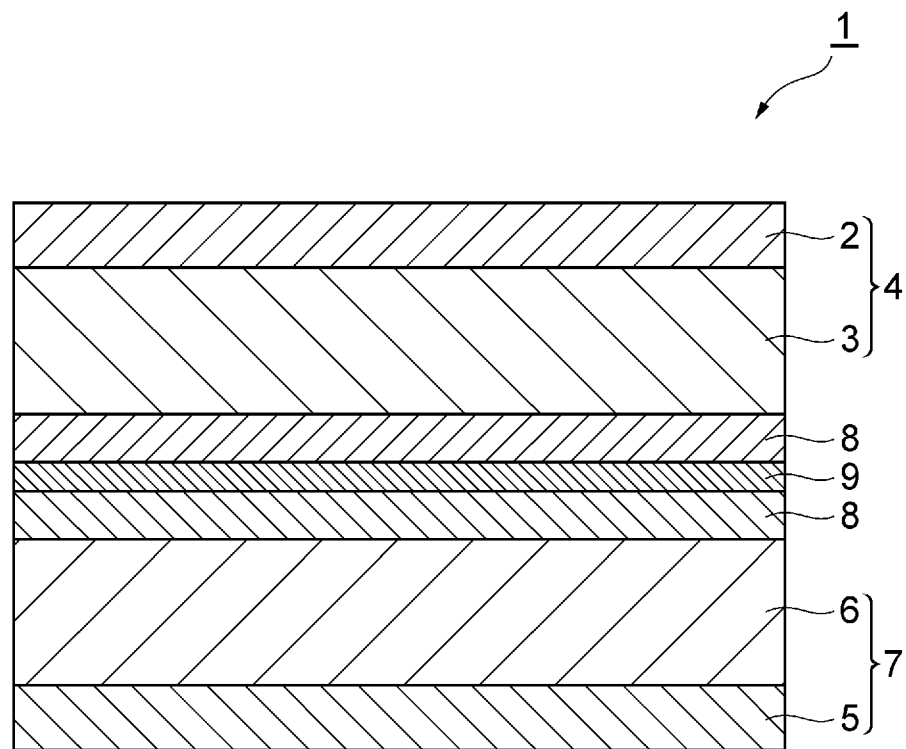
[請求項7] 前記電解質がリチウム塩を含む、請求項5又は6に記載の非水電解液。

[請求項8] 請求項5～7のいずれか一項に記載の非水電解液と、正極及び負極と、を備える、蓄電デバイス。

[請求項9] 請求項5～7のいずれか一項に記載の非水電解液と、正極及び負極と、を備える、リチウムイオン電池。

[請求項10] 請求項5～7のいずれか一項に記載の非水電解液と、正極及び負極と、を備える、リチウムイオンキャパシタ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01G11/06 (2013.01) i, H01G11/60 (2013.01) i, H01G11/62 (2013.01) i, H01G11/64 (2013.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/06, H01G11/60, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/052, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-92698 A (GS YUASA CORPORATION) 22 April 2010, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2015/147000 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 01 October 2015, entire text & US 2017/0104240 A1 & EP 3125352 A1 & CN 106133986 A	1-10
P, A	JP 2017-208322 A (UBE INDUSTRIES) 24 November 2017, entire text (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24.04.2018

Date of mailing of the international search report
15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2018/016195 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 25 January 2018, entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/06, H01G11/60, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/052, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-92698 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2010.04.22, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2015/147000 A1 (ダイキン工業株式会社) 2015.10.01, 全文 & US 2017/0104240 A1 & EP 3125352 A1 & CN 106133986 A	1-10
P, A	JP 2017-208322 A (宇部興産株式会社) 2017.11.24, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

24.04.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 重樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

1192

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2018/016195 A1 (住友精化株式会社) 2018.01.25, 全文 (ファミリーなし)	1-10