

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 023**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 6/16 (2006.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2011 E 11789935 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2579377**

54 Título: **Solución de electrolito no acuosa y elemento electroquímico que usa la misma**

30 Prioridad:

24.02.2011 JP 2011037759

24.02.2011 JP 2011037751

07.12.2010 JP 2010272966

04.10.2010 JP 2010224710

23.07.2010 JP 2010166444

22.07.2010 JP 2010165374

04.06.2010 JP 2010129361

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2014

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, Oaza Kogushi
Ube-shi, Yamaguchi 780-8633, JP

72 Inventor/es:

ABE, KOJI;
MIYOSHI, KAZUHIRO;
SHIKITA, SHOJI y
SHIMAMOTO, KEI

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 521 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Solución de electrolito no acuosa y elemento electroquímico que usa la misma

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a una solución electrolítica no acuosa que puede mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura y un elemento electroquímico preparado usando la misma.

10

Técnica anterior

[0002] En los últimos años, un elemento electroquímico, particularmente una batería secundaria de litio, se usa ampliamente para fuentes de alimentación y almacenamiento de potencia eléctrica de dispositivos electrónicos de pequeño tamaño, tales como teléfonos móviles, ordenadores personales de tamaño notebook y similares, y vehículos eléctricos. Hay una posibilidad de que los anteriores dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos se usen en un amplio intervalo de temperatura, tal como alta temperatura en mitad del verano y baja temperatura en una estación de frío intenso y, por tanto, se pide que sean de características electroquímicas mejoradas a un buen equilibrio en un amplio intervalo de temperatura.

20

[0003] En particular, se requiere urgentemente reducir una descarga de CO₂ con el fin de prevenir el calentamiento global, y se requiere difundir vehículos híbridos eléctricos (VHE), vehículos híbridos eléctricos enchufables (VHEE) y vehículos eléctricos a batería (BEV) entre los vehículos de respuesta medioambiental cargados con dispositivos de almacenamiento eléctrico que comprenden elementos electroquímicos, tales como baterías secundarias de litio, condensadores y similares en fases tempranas. Sin embargo, los vehículos se mueven una gran distancia y, por tanto, es probable que vayan a usarse en regiones de un amplio intervalo de temperatura de regiones muy cálidas en zonas tropicales a regiones en zonas de frío intenso. Por consiguiente, se requiere que los anteriores elementos electroquímicos para vehículos no se deterioren en características electroquímicas, incluso cuando se usen en un amplio intervalo de temperatura de alta temperatura a baja temperatura.

30

[0004] Las baterías secundarias de litio están constituidas principalmente por un electrodo positivo y un electrodo negativo que contienen un material que puede absorber y liberar litio y una solución electrolítica no acuosa que contiene una sal de litio y un disolvente no acuoso, y carbonatos, tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y similares, se usan como disolvente no acuoso.

35

[0005] Por tanto, metal de litio, compuestos metálicos que pueden absorber y liberar litio (sustancias simples metálicas, óxidos, aleaciones con litio, etc.) y materiales de carbono se conocen como el electrodo negativo. En particular, las baterías secundarias de litio producidas usando materiales de carbono, tales como coques, grafitos artificiales, grafitos naturales y similares, que pueden absorber y liberar litio, se ponen ampliamente en uso práctico.

40

[0006] En la presente memoria descriptiva, el término batería secundaria de litio se usa como concepto que incluye también una llamada batería secundaria de ión litio.

[0007] En las baterías secundarias de litio producidas usando, por ejemplo, materiales de carbono altamente cristalizados, tales como grafitos artificiales, grafitos naturales y similares como materiales del electrodo negativo, se sabe que los productos descompuestos y gases generados de un disolvente en una solución electrolítica no acuosa que se reducen y se descomponen sobre una superficie de un electrodo negativo en la carga de las baterías restan valor a una reacción electroquímica deseada de las baterías, de manera que se empeora una propiedad de ciclo de las mismas. Por tanto, si los productos descompuestos del disolvente no acuoso se depositan, el litio puede no ser suavemente absorbido sobre y liberado de un electrodo negativo, y es probable que las características electroquímicas del mismo empeoren en un amplio intervalo de temperatura.

50

[0008] Además, en baterías secundarias de litio producidas usando metal de litio y aleaciones del mismo, sustancias simples metálicas, tales como estaño, silicio y similares, y óxidos de los mismos, como materiales del electrodo negativo, se sabe que una capacidad inicial de la batería de las mismas es alta, pero un disolvente no acuoso se reduce y descompone aceleradamente en comparación con un electrodo negativo de un material de carbono, ya que se promueve una formación de polvo micronizado del material durante los ciclos y que aquellos rendimientos de la batería, tales como una capacidad de la batería y una propiedad de ciclo, empeoran en gran medida. Por tanto, en un caso, la formación de polvo micronizado del material del electrodo negativo y la deposición de los productos descompuestos del disolvente no acuoso se depositan, el litio puede no absorberse suavemente sobre y liberarse del electrodo negativo, y es probable que las características electroquímicas del mismo empeoren en un amplio intervalo de temperatura.

60

[0009] Por otra parte, en baterías secundarias de litio producidas usando, por ejemplo, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiFePO₄ y similares como electrodo positivo, se sabe que los productos descompuestos y gases generados de un

65

disolvente en una solución electrolítica no acuosa que está parcialmente oxidada y descompuesta en una parte local en una superficie de separación entre el material del electrodo positivo y la solución electrolítica no acuosa en un estado de carga restan valor a una reacción electroquímica deseada de las baterías, de manera que también empeoran las características electroquímicas de las mismas en un amplio intervalo de temperatura.

5

[0010] Como se muestra anteriormente, los productos descompuestos y gases generados cuando una solución electrolítica no acuosa se descompone sobre un electrodo positivo o un electrodo negativo pueden interferir con una migración de iones litio o pueden hinchar la batería, y empeorarse así el rendimiento de la batería. A pesar de las situaciones anteriores, los equipos electrónicos en los que las baterías secundarias de litio están montadas están cada vez más avanzadas en multi-funcionalización y tienden a ser de elevado consumo de potencia eléctrica. Como resultado de lo mismo, las baterías secundarias de litio están cada vez más avanzadas en elevación de la capacidad, y una solución electrolítica no acuosa se reduce en volumen de la misma ocupado en la batería, en la que el electrodo tiene elevada densidad, y se reduce un volumen de espacio inútil en la batería. Por consiguiente, se observa una situación en la que es probable que empeoren las características electroquímicas de las mismas en un amplio intervalo de temperatura por descomposición de solo una pequeña cantidad de la solución electrolítica no acuosa.

[0011] Se muestra en un documento de patente 1 que la propiedad de ciclos a temperatura ambiente es excelente cuando se añade éster sulfónico representado por metanosulfonato de iso-propilo a una solución electrolítica no acuosa.

[0012] Se muestra en un documento de patente 2 que la propiedad de ciclos a temperatura ambiente es excelente cuando se añade éster sulfónico representado por metanosulfonato de metilo a una solución electrolítica no acuosa.

[0013] Se muestra en un documento de patente 3 que la propiedad de ciclos a 20 °C es excelente cuando un compuesto de éster disulfónico representado por dimetanosulfonato de propilenglicol que tiene dos grupos sulfonato y tiene ciertamente una cadena lateral sobre una cadena principal se añade a una solución electrolítica no acuosa.

[0014] Se muestra en un documento de patente 4 que la propiedad de ciclos en cargar la batería de manera que un voltaje de circuito abierto en cargar completamente la batería sea superior a 4,2 V es excelente cuando un compuesto de éster disulfónico representado por dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol que tiene dos grupos sulfonato y en el que una cadena principal es una cadena de alquileo lineal se añade a una solución electrolítica no acuosa.

[0015] Una solución electrolítica no acuosa que contiene un compuesto de silicio, tal como 1,2-bis(3,5-difluorofenil)-1,1,2,2-tetrametildisilano y similares, se propone en un documento de patente 5, y se sugiere que mejora la propiedad de ciclos a 60 °C y las propiedades a baja temperatura.

[0016] Por tanto, una solución electrolítica no acuosa que contiene un compuesto de silicio que tiene un grupo sulfonato de alquilo, tal como metanosulfonato de trimetilsililo y similares, se propone en un documento de patente 6, y se sugiere que mejora la propiedad de ciclos a 25 °C y la propiedad de carga continua.

Lista de citas

45 Documentos de patente

[0017]

Documento de patente 1: JP-A 2007-95380
 Documento de patente 2: JP-A 9-245834
 Documento de patente 3: JP-A 2001-313071
 Documento de patente 4: JP-A 2007-095380
 Documento de patente 5: JP-A 2007-12595
 Documento de patente 6: JP-A 2004-134232

55

Sumario de la invención

Problemas que la invención va a resolver

[0018] Un objetivo de la presente invención es proporcionar una solución electrolítica no acuosa que pueda mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura y un elemento electroquímico producido usando la misma.

Medios para resolver los problemas

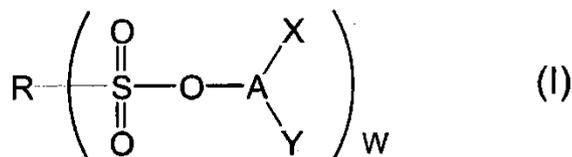
- [0019]** Los presentes inventores han investigado en detalle los rendimientos de las disoluciones electrolíticas no acuosas en las técnicas convencionales descritas anteriormente. Como resultado de lo mismo, la situación existente es que, aunque se ejerce un efecto sobre una propiedad de ciclos a temperatura ambiente en las disoluciones electrolíticas no acuosas de los documentos de patente descritos anteriormente, necesariamente puede no satisfacerse suficientemente un objeto de mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura.
- [0020]** Por consiguiente, los presentes inventores han repetido amplias investigaciones con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente y encontraron que las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse añadiendo un compuesto de éster sulfónico que tiene una estructura específica a una solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso.
- [0021]** Para ser más específicos, los presentes inventores han encontrado que las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse añadiendo al menos uno seleccionado de:

- (I) un compuesto de éster sulfónico que tiene un protón metino ($\text{RSO}_3\text{-CHR}'$) sobre el átomo de carbono al que está unido un grupo sulfoniloxi,
- (II) un compuesto de éster sulfónico que tiene un protón metino ($\text{RSO}_3\text{-CHR}'$) sobre el átomo de carbono de un grupo cicloalquilo al que está unido un grupo sulfoniloxi,
- (III) un compuesto de éster sulfónico que tiene un protón metino ($\text{RSO}_3\text{-CHR}'$) sobre el átomo de carbono al que dos grupos sulfoniloxi están unidos respectivamente y
- (IV) un compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio específico, y así han completado la presente invención.

[0022] Es decir, la presente invención proporciona los siguientes puntos (1) y (2).

(1) una solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende un compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (I) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:

[Fórmula 1]



(en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; A representa un grupo $>\text{CH}$ o un grupo $>\text{SiZ}$ (Z representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono); X representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; Y representa un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, un grupo $-\text{L}^1\text{CHR}^a\text{OSO}_2\text{R}^b$ o un grupo $-\text{Si}(\text{R}^c)(\text{R}^d)\text{OSO}_2\text{R}^b$; W representa 1 ó 2; R^a representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R^b , R^c y R^d representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; L^1 representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con $-\text{OSO}_2\text{R}^e$ (R^e tiene el mismo significado que R), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; a condición de que X e Y se unan entre sí para formar un anillo y que si W es 2, R represente un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

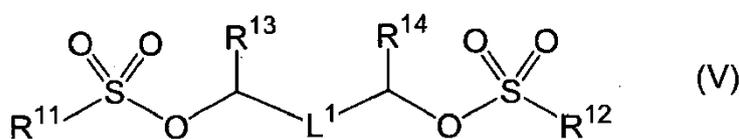
(2) Un elemento electroquímico que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, en el que la solución electrolítica no acuosa anterior es la solución electrolítica no acuosa según el punto (1) descrito anteriormente.

[0023] Para ser más específicos, la presente invención proporciona los siguientes puntos (I-1) a (V).

(en la que t representa un número entero de 1 ó 2; si t es 1, R⁵ y R⁶ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R⁷ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R⁷ puede unirse con un átomo de carbono sobre un anillo del ciclo para formar un anillo; r representa un número entero de 0 a 10, y p y q representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3; si t es 2, R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R⁶, R⁷, r, p y q tienen los mismos significados que en un caso en el que t es 1; a condición de que al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, pueda estar sustituido con un átomo de halógeno).

(III-1) La solución electrolítica no acuosa (denominada en lo sucesivo "III-1 de la invención") según el punto (1) descrito anteriormente, en la que el compuesto de éster sulfónico es un compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (V):

[Fórmula 5]

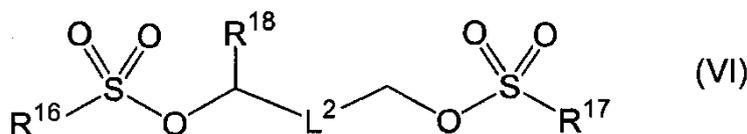


[0021]

(en la que R¹¹ y R¹² representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R¹³ y R¹⁴ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; L¹ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con -OSO₂R¹⁵ (R¹⁵ tiene el mismo significado que R¹¹ o R¹²), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

(III-2) La solución electrolítica no acuosa (denominada en lo sucesivo "III-2 de la invención") según el punto (III-1) descrito anteriormente, que comprende además un compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (VI) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:

[Fórmula 6]



(en la que R¹⁶ y R¹⁷ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R¹⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; L² representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con -OSO₂R¹⁹ (R¹⁹ tiene el mismo significado que R¹⁶ o R¹⁷), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

En lo sucesivo, III-1 de la invención y III-2 de la invención, cada uno descrito anteriormente, debe denominarse en conjunto "III de la invención".

(IV) La solución electrolítica no acuosa (denominada en lo sucesivo "IV de la invención") según el punto (1) descrito anteriormente, en la que el compuesto de éster sulfónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula (VII):

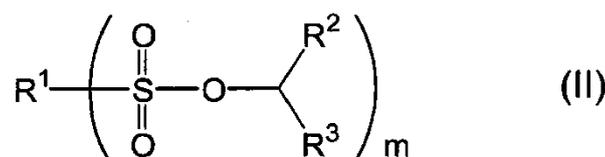
[0027] La presente invención se explica, para ser más específicos, en las formas de los siguientes I de la invención a IV de la invención.

5 <I de la invención>

[0028] La solución electrolítica no acuosa de I-1 de la invención en la presente invención se prepara disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende el compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (II) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:

10

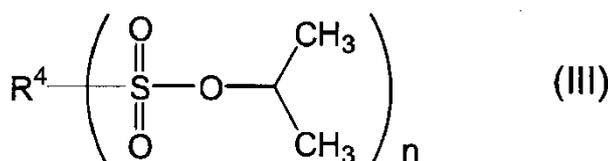
[Fórmula 9]



15 (en la que m representa un número entero de 1 ó 2; si m es 1, R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R² representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono; R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono; si m es 2, R¹ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R² y R³ tienen los mismos significados
20 que en un caso en el que m es 1; a condición de que al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, pueda estar sustituido con un átomo de halógeno).

25 **[0029]** La solución electrolítica no acuosa de I-2 de la invención en la presente invención que comprende un compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o un compuesto que contiene un grupo S=O que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa, y comprende además un compuesto de éster sulfónico que tiene una
30 estructura ramificada representada por la siguiente fórmula (III) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa en ella:

[Fórmula 10]



35

(en la que n representa un número entero de 1 ó 2; si n es 1, R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; si n es 2, R⁴ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; a condición de que al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de
40 carbono y el grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, pueda estar sustituido con un átomo de halógeno).

[0030] Un motivo por el cual la solución electrolítica no acuosa de I de la invención puede mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura en gran medida no está necesariamente claro,
45 pero se estima del siguiente modo.

[0031] El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) que está contenido en la solución electrolítica no acuosa de I de la invención tiene un grupo metino (RSO₃-CHR'R') al que está unido un grupo sulfonyloxi. Una acidez de un protón metino sobre el carbono al que un grupo sulfonyloxi aceptor de electrones está
50 unido se considera que es menor que la de un protón metileno (RSO₃-CH₂-R') debido a un efecto donante de electrones de R'. El efecto anterior es mayor si al menos uno de dos R' tiene dos o más átomos de carbono. Por consiguiente, se considera que en el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II), un grupo metino reacciona lentamente sobre el electrodo negativo en la carga inicial y que se forma una buena película de

recubrimiento protectora sin depositarse demasiado detenidamente sobre una superficie del material activo. Se ha encontrado que, debido al motivo anterior, se provoca un efecto específico de mejorar notablemente las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura de baja temperatura a alta temperatura.

5 **[0032]** El efecto descrito anteriormente es débil cuando el compuesto representado por la fórmula (III) descrita anteriormente en el que los dos R¹ en la fórmula (II) son un grupo metilo (un átomo de carbono) está contenido, pero se ha encontrado que incluso cuando el compuesto representado por la fórmula (III) está contenido, se provoca un efecto específico de mejorar notablemente las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura de baja temperatura a alta temperatura, como es el caso con lo que se ha descrito anteriormente, conteniendo
10 adicionalmente el compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o el compuesto que contiene un grupo S=O que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado. Por tanto, en la clase anterior, el efecto se considera que se provoca debido a que el compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o el compuesto que contiene un grupo S=O que tiene una
15 estructura cíclica o un grupo insaturado previenen que una película de recubrimiento protectora derivada del compuesto representado por la fórmula (III) se deposite demasiado detenidamente.

20 **[0033]** En la fórmula (II), m es un número entero de 1 ó 2 y es preferentemente 2.

[0034] Si m en la fórmula (II) es 1, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo
25 arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 8 átomos de carbono.

30 **[0035]** Ejemplos adecuados de R¹ en la fórmula (II) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo fenilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo fenilo y un grupo 4-metilfenilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo son adicionalmente preferidos.

40 **[0036]** Si m en la fórmula (II) es 2, R¹ es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquileo lineal que tiene 1 ó 2
45 átomos de carbono.

[0037] Ejemplos adecuados de R¹ que es un grupo alquileo incluyen un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo, un grupo propano-1,3-diilo, un grupo butano-1,4-diilo, un grupo pentano-1,5-diilo, un hexano-1,6-diilo, un grupo etano-1,1-diilo, un grupo propano-1,2-diilo, un grupo 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, un grupo fluorometileno, un grupo difluorometileno y similares. Un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo y un grupo propano-1,3-diilo son más preferidos, y un grupo metileno y un grupo etano-1,2-diilo son adicionalmente preferidos.

55 **[0038]** R² en la fórmula (II) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 2 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono y adicionalmente preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 5 átomos de carbono.

60 **[0039]** Ejemplos adecuados de R² descritos anteriormente incluyen un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo y similares. Un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo son más preferidos, y un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo
65 terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo y un grupo ciclopentilo son adicionalmente

preferidos.

[0040] R^3 en la fórmula (II) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 2 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono y adicionalmente preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 5 átomos de carbono.

[0041] Ejemplos adecuados de R^3 descritos anteriormente incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo y similares. Un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo son más preferidos, y un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo y un grupo ciclopentilo son adicionalmente preferidos.

[0042] Si los sustituyentes se encuentran en los intervalos descritos anteriormente, las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse en gran medida y, por tanto, se prefieren.

[0043] Los ejemplos específicos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) incluyen adecuadamente metanosulfonato de butano-2-ilo, etanosulfonato de butano-2-ilo, bencenosulfonato de butano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de butano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(butano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(butano-2-ilo), metanosulfonato de pentano-2-ilo, etanosulfonato de pentano-2-ilo, bencenosulfonato de pentano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de pentano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(pentano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(pentano-2-ilo), metanosulfonato de pentano-3-ilo, etanosulfonato de pentano-3-ilo, bencenosulfonato de pentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de pentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(pentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(pentano-3-ilo), metanosulfonato de hexano-2-ilo, etanosulfonato de hexano-2-ilo, bencenosulfonato de hexano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de hexano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(hexano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(hexano-2-ilo), metanosulfonato de hexano-3-ilo, etanosulfonato de hexano-3-ilo, bencenosulfonato de hexano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de hexano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(hexano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(hexano-3-ilo), metanosulfonato de heptano-2-ilo, etanosulfonato de heptano-2-ilo, bencenosulfonato de heptano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de heptano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(heptano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(heptano-2-ilo), metanosulfonato de heptano-3-ilo, etanosulfonato de heptano-3-ilo, bencenosulfonato de heptano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de heptano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(heptano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(heptano-3-ilo), metanosulfonato de heptano-4-ilo, etanosulfonato de heptano-4-ilo, bencenosulfonato de heptano-4-ilo, 4-metilbencenosulfonato de heptano-4-ilo, metanodisulfonato de bis(heptano-4-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(heptano-4-ilo), metanosulfonato de octano-2-ilo, etanosulfonato de octano-2-ilo, bencenosulfonato de octano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de octano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(octano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(octano-2-ilo), metanosulfonato de nonano-3-ilo, etanosulfonato de nonano-3-ilo, bencenosulfonato de nonano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de nonano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(nonano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(nonano-3-ilo), metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, etanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, propano-1-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, butano-1-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, pentano-1-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, hexano-1-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, trifluorometanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 2,2,2-trifluoroetanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, propano-2-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, butano-2-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 2-metilpropano-2-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 2-metilbutano-2-sulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, bencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 2-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 3-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-terc-butilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 2,4,6-trimetilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-fluorobencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-clorobencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-trifluorometilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), propano-1,3-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 3,3-dimetil-butano-2-ilo, etanosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, bencenosulfonato de 3,3-dimetil-butano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3,3-dimetil-butano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, etanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, bencenosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(4-metilpentano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(4-metilpentano-2-ilo), metanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilpentano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,4-dimetilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,4-dimetilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2,2-dimetilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2,2-dimetilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,2-dimetilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,2-dimetilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,2-dimetilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,2-dimetilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2,2,4-

trimetilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2,2,4-trimetilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,2,4-trimetilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,2,4-trimetilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,2,4-trimetilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,2,4-trimetilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,2,4,4-tetrametilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2-metilhexano-3-ilo, etanosulfonato de 2-metilhexano-3-ilo, bencenosulfonato de 2-metilhexano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilhexano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2-metilhexano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilhexano-3-ilo), metanosulfonato de 2,2-dimetilhexano-3-ilo, etanosulfonato de 2,2-dimetilhexano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,2-dimetilhexano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,2-dimetilhexano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,2-dimetilhexano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,2-dimetilhexano-3-ilo), metanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), metanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, etanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), metanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopentiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopentiletilo), metanosulfonato de 1-ciclohexiletilo, etanosulfonato de 1-ciclohexiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclohexiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclohexiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclohexiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclohexiletilo) y similares.

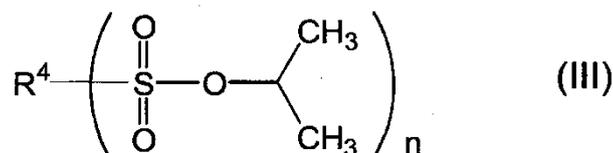
[0044] Entre ellos, los ejemplos más preferidos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) son metanosulfonato de butano-2-ilo, etanosulfonato de butano-2-ilo, bencenosulfonato de butano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de butano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(butano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(butano-2-ilo), metanosulfonato de pentano-2-ilo, etanosulfonato de pentano-2-ilo, bencenosulfonato de pentano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de pentano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(pentano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(pentano-2-ilo), metanosulfonato de pentano-3-ilo, etanosulfonato de pentano-3-ilo, bencenosulfonato de pentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de pentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(pentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(pentano-3-ilo), metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, etanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, bencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, etanosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, bencenosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, etanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, bencenosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(4-metilpentano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(4-metilpentano-2-ilo), metanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, etanosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, bencenosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,4-dimetilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2,4-dimetilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2,4-dimetilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), metanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, etanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), metanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopentiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopentiletilo), metanosulfonato de 1-ciclohexiletilo, etanosulfonato de 1-ciclohexiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclohexiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclohexiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclohexiletilo) y etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclohexiletilo).

[0045] Entre ellos, los ejemplos adicionalmente preferidos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) son metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopropiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), metanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, etanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), metanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, etanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, bencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopentiletilo) y etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopentiletilo).

[0046] El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) tiene isómeros ópticos en un cierto caso. Pueden estar presentes una forma R y una forma S como isómeros ópticos, y proporcionar ambas los efectos de la presente invención en I-1 de la invención. Por tanto, los isómeros ópticos descritos anteriormente también pueden

usarse en una mezcla de una relación opcional, y los efectos de la presente invención se proporcionan en tanto un caso en el que uno de los isómeros ópticos está presente en exceso (material ópticamente activo) como un caso en el que los isómeros ópticos están presentes en la misma cantidad (forma racémica). Además, si pueden estar presentes diaestereómeros, los diaestereómeros no son necesariamente idénticos en propiedades químicas o electroquímicas de los mismos y, por tanto, los grados de los efectos de la presente invención son diferentes en un cierto caso dependiendo de una relación de abundancia de los diaestereómeros, pero si cualquiera de los isómeros ópticos se usa solo o en una mezcla de una pluralidad de los mismos, también se proporcionan los efectos de la presente invención.

10 [Fórmula 11]



15 (en la que n representa un número entero de 1 ó 2; si n es 1, R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; si n es 2, R⁴ representa un grupo alquileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; a condición de que al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, pueda estar
20 sustituido con un átomo de halógeno).

[0047] El término n en la fórmula (III) es un número entero de 1 ó 2, y es preferentemente 2.

[0048] Si n en la fórmula (III) es 1, R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 8 átomos de carbono.

[0049] Ejemplos adecuados de R⁴ en la fórmula (III) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo fenilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo fenilo y un grupo 4-metilfenilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo son adicionalmente preferidos.

[0050] Si n en la fórmula (III) es 2, R⁴ es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquileno lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

[0051] Ejemplos adecuados de R⁴ que es un grupo alquileno incluyen un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo, un grupo propano-1,3-diilo, un grupo butano-1,4-diilo, un grupo pentano-1,5-diilo, un grupo hexano-1,6-diilo, un grupo etano-1,1-diilo, un grupo propano-1,2-diilo, un grupo 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, un grupo fluorometileno, un grupo difluorometileno y similares. Un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo y un grupo propano-1,3-diilo son más preferidos, y un grupo metileno y un grupo etano-1,2-diilo son adicionalmente preferidos.

[0052] Los ejemplos específicos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (III) incluyen adecuadamente metanosulfonato de propano-2-ilo, etanosulfonato de propano-2-ilo, bencenosulfonato de propano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de propano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(propano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(propano-2-ilo) y propano-1,3-disulfonato de bis(propano-2-ilo). Entre ellos, metanosulfonato de propano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de propano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(propano-2-ilo) y etano-1,2-disulfonato de bis(propano-2-ilo) son más preferidos.

[0058] El término t en la fórmula (IV) es un número entero de 1 ó 2, y es preferentemente 2.

[0059] Si t en la fórmula (IV) es 1, R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 8 átomos de carbono.

[0060] Ejemplos adecuados de R^5 en la fórmula (IV) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo fenilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo fenilo y un grupo 4-metilfenilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo son adicionalmente preferidos.

[0061] Si t en la fórmula (IV) descrita anteriormente es 2, R^5 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquileo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

[0062] Ejemplos adecuados de R^5 que es un grupo alquileo incluyen un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo, un grupo propano-1,3-diilo, un grupo butano-1,4-diilo, un grupo pentano-1,5-diilo, un grupo hexano-1,6-diilo, un grupo etano-1,1-diilo, un grupo propano-1,2-diilo, un grupo 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, un grupo fluorometileno, un grupo difluorometileno y similares. Entre ellos, un grupo metileno, un grupo etano-1,2-diilo y un grupo propano-1,3-diilo son más preferidos, y un grupo metileno y un grupo etano-1,2-diilo son adicionalmente preferidos.

[0063] R^6 en la fórmula (IV) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 8 átomos de carbono.

[0064] Ejemplos adecuados de R^6 descritos anteriormente incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo fenilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo fenilo y un grupo 4-metilfenilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo son adicionalmente preferidos.

[0065] R^7 en la fórmula (IV) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono y adicionalmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

[0066] Ejemplos adecuados de R^7 descritos anteriormente incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo y un grupo iso-propilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo etilo son adicionalmente preferidos.

[0067] El término r en la fórmula (IV) es un número entero de 0 a 10, preferentemente 0 a 6, más preferentemente un número entero de 0 a 5, adicionalmente preferentemente un número entero de 1 a 4 y lo más preferentemente 2

ó 3.

[0068] Los términos p y q en la fórmula (IV) son cada uno independientemente un número entero de 0 a 3, preferentemente 0 ó 1.

5

[0069] Si los sustituyentes se encuentran en los intervalos descritos anteriormente, las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse en gran medida y, por tanto, se prefieren.

[0070] Los ejemplos específicos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (IV) incluyen
10 adecuadamente:

(i) metanosulfonato de ciclopropilo, etanosulfonato de ciclopropilo, bencenosulfonato de ciclopropilo, 4-
15 metilbencenosulfonato de ciclopropilo, metanodisulfonato de diciticlopropilo, etano-1,2-disulfonato
diciticlopropilo; metanosulfonato de ciclobutilo, etanosulfonato de ciclobutilo, bencenosulfonato de ciclobutilo,
4-metilbencenosulfonato de ciclobutilo, metanodisulfonato de diciticlobutilo, etano-1,2-disulfonato de
diciticlobutilo; metanosulfonato de ciclopentilo, etanosulfonato de ciclopentilo, propano-1-sulfonato de
ciclopentilo, butano-1-sulfonato de ciclopentilo, pentano-1-sulfonato de ciclopentilo, hexano-1-sulfonato de
ciclopentilo, trifluorometanosulfonato de ciclopentilo, 2,2,2-trifluoroetanosulfonato de ciclopentilo, propano-2-
20 sulfonato de ciclopentilo, butano-2-sulfonato de ciclopentilo, 2-metilpropano-2-sulfonato de ciclopentilo, 2-
metilbutano-2-sulfonato de ciclopentilo, bencenosulfonato de ciclopentilo, 2-metilbencenosulfonato de
ciclopentilo, 3-metilbencenosulfonato de ciclopentilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo, 4-terc-
butilbencenosulfonato de ciclopentilo, 2,4,6-trimetilbencenosulfonato de ciclopentilo, 4-
25 fluorobencenosulfonato de ciclopentilo, 4-clorobencenosulfonato de ciclopentilo, 4-
trifluorometilbencenosulfonato de ciclopentilo, metanodisulfonato de diciticlopentilo, etano-1,2-disulfonato de
diciticlopentilo, propano-1,3-disulfonato de diciticlopentilo,

(ii) metanosulfonato de 2-metilciclopentilo, etanosulfonato de 2-metilciclopentilo, bencenosulfonato de 2-
metilciclopentilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilciclopentilo, metanodisulfonato de bis(2-
metilciclopentilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilciclopentilo),

(iii) metanosulfonato de ciclohexilo, etanosulfonato de ciclohexilo, propano-1-sulfonato de ciclohexilo,
30 butano-1-sulfonato de ciclohexilo, pentano-1-sulfonato de ciclohexilo, hexano-1-sulfonato de ciclohexilo,
trifluorometanosulfonato de ciclohexilo, 2,2,2-trifluoroetanosulfonato de ciclohexilo, propano-2-sulfonato de
ciclohexilo, butano-2-sulfonato de ciclohexilo, 2-metilpropano-2-sulfonato de ciclohexilo, 2-metilbutano-2-
sulfonato de ciclohexilo, bencenosulfonato de ciclohexilo, 2-metilbencenosulfonato de ciclohexilo, 3-
metilbencenosulfonato de ciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclohexilo, 4-terc-butilbencenosulfonato
35 de ciclohexilo, 2,4,6-trimetilbencenosulfonato de ciclohexilo, 4-fluorobencenosulfonato de ciclohexilo, 4-
clorobencenosulfonato de ciclohexilo, 4-trifluorometilbencenosulfonato de ciclohexilo, metanodisulfonato de
diciticlohexilo, etano-1,2-disulfonato de diciticlohexilo, propano-1,3-disulfonato de diciticlohexilo,

(iv) metanosulfonato de 2-metilciclohexilo, etanosulfonato de 2-metilciclohexilo, bencenosulfonato de 2-
metilciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilciclohexilo, metanodisulfonato de bis(2-metilciclohexilo),
40 etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilciclohexilo); metanosulfonato de 2-etilciclohexilo, etanosulfonato de 2-
etilciclohexilo, bencenosulfonato de 2-etilciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-etilciclohexilo,
metanodisulfonato de bis(2-etilciclohexilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-etilciclohexilo); metanosulfonato
de 2,6-dimetilciclohexilo, etanosulfonato de 2,6-dimetilciclohexilo, bencenosulfonato de 2,6-
45 dimetilciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de 2,6-dimetilciclohexilo, metanodisulfonato de bis(2,6-
dimetilciclohexilo),

(v) metanosulfonato de cicloheptilo, etanosulfonato de cicloheptilo, bencenosulfonato de cicloheptilo, 4-
metilbencenosulfonato de cicloheptilo, metanodisulfonato de diciticloheptilo, etano-1,2-disulfonato
diciticloheptilo; metanosulfonato de ciclooctilo, etanosulfonato de ciclooctilo, bencenosulfonato de ciclooctilo,
4-metilbencenosulfonato de ciclooctilo, metanodisulfonato de diciticlooctilo; metanosulfonato de ciclono-
50 nilo, metanodisulfonato de dicitlono- nilo; metanosulfonato de ciclodecilo, etanosulfonato de ciclodecilo,
bencenosulfonato de ciclodecilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclodecilo, metanodisulfonato de
dicitlodecilo; metanosulfonato de cicloundecilo, etanosulfonato de cicloundecilo, bencenosulfonato de
cicloundecilo, 4-metilbencenosulfonato de cicloundecilo, metanodisulfonato de dicitloundecilo;
55 metanosulfonato de ciclododecilo, etanosulfonato de ciclododecilo, bencenosulfonato de ciclododecilo, 4-
metilbencenosulfonato de ciclododecilo, metanodisulfonato de dicitlododecilo,

(vi) metanosulfonato de decahidranaftaleno-1-ilo, etanosulfonato de decahidranaftaleno-1-ilo,
bencenosulfonato de decahidranaftaleno-1-ilo, 4-metilbencenosulfonato de decahidranaftaleno-1-ilo,
metanodisulfonato de bis(decahidranaftaleno-1-ilo), metanosulfonato de decahidranaftaleno-2-ilo,
60 etanosulfonato de decahidranaftaleno-2-ilo, bencenosulfonato de decahidranaftaleno-2-ilo, 4-
metilbencenosulfonato de decahidranaftaleno-2-ilo, metanodisulfonato de bis(decahidranaftaleno-2-ilo),

(vii) metanosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, etanosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo,
bencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo,
metanodisulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-
65 ilo),

(viii) dimetanosulfonato de ciclobutano-1,2-diilo, dietanosulfonato de ciclobutano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de ciclobutano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclobutano-1,2-diilo; dimetanosulfonato de ciclobutano-1,3-diilo, dietanosulfonato de ciclobutano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de ciclobutano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclobutano-1,3-diilo; dimetanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, dietanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclopentano-1,2-diilo; dimetanosulfonato de ciclopentano-1,3-diilo, dietanosulfonato de ciclopentano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de ciclopentano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclopentano-1,3-diilo; trimetanosulfonato de ciclopentano-1,2,4-triilo, trietanosulfonato de ciclopentano-1,2,4-triilo, tribencenosulfonato de ciclopentano-1,2,4-triilo, tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclopentano-1,2,4-triilo; dimetanosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo, dietanosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo; dimetanosulfonato de ciclohexano-1,3-diilo, dietanosulfonato de ciclohexano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de ciclohexano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3-diilo; dimetanosulfonato de ciclohexano-1,4-diilo, dietanosulfonato de ciclohexano-1,4-diilo, dibencenosulfonato de ciclohexano-1,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,4-diilo; trimetanosulfonato de ciclohexano-1,3,5-triilo, trietanosulfonato de ciclohexano-1,3,5-triilo, tribencenosulfonato de ciclohexano-1,3,5-triilo y tris(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,3,5-triilo.

20 **[0071]** Entre ellos, los más preferidos son:

(i) metanosulfonato de ciclobutilo, etanosulfonato de ciclobutilo, bencenosulfonato de ciclobutilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclobutilo, metanodisulfonato de dicitobutilo, etano-1,2-disulfonato de dicitobutilo, metanosulfonato de ciclopentilo, etanosulfonato de ciclopentilo, bencenosulfonato de ciclopentilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo, metanodisulfonato de dicitopentilo, etano-1,2-disulfonato de dicitopentilo,

(ii) metanosulfonato de 2-metilciclopentilo, etanosulfonato de 2-metilciclopentilo, bencenosulfonato de 2-metilciclopentilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilciclopentilo, metanodisulfonato de bis(2-metilciclopentilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilciclopentilo),

(iii) metanosulfonato de ciclohexilo, etanosulfonato de ciclohexilo, bencenosulfonato de ciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclohexilo, metanodisulfonato de dicitlohexilo, etano-1,2-disulfonato de dicitlohexilo,

(iv) metanosulfonato de 2-metilciclohexilo, etanosulfonato de 2-metilciclohexilo, bencenosulfonato de 2-metilciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilciclohexilo, metanodisulfonato de bis(2-metilciclohexilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilciclohexilo), metanosulfonato de 2-etilciclohexilo, etanosulfonato de 2-etilciclohexilo, bencenosulfonato de 2-etilciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-etilciclohexilo, metanodisulfonato de bis(2-etilciclohexilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-etilciclohexilo),

(v) metanosulfonato de cicloheptilo, etanosulfonato de cicloheptilo, bencenosulfonato de cicloheptilo, 4-metilbencenosulfonato de cicloheptilo, metanodisulfonato de dicitloheptilo, etano-1,2-disulfonato de dicitloheptilo,

(vi) metanosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, etanosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, bencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo),

(viii) dimetanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, dietanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclopentano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo, dietanosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de ciclohexano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclohexano-1,2-diilo.

50 **[0072]** Por tanto, adicionalmente se prefieren:

(i) metanosulfonato de ciclopentilo, bencenosulfonato de ciclopentilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo, metanodisulfonato de dicitopentilo, etano-1,2-disulfonato de dicitopentilo,

(iii) metanosulfonato de ciclohexilo, bencenosulfonato de ciclohexilo, 4-metilbencenosulfonato de ciclohexilo, metanodisulfonato de dicitlohexilo, etano-1,2-disulfonato de dicitlohexilo,

(vii) metanosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, bencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(biciclo[2,2,1]heptano-2-ilo),

(viii) dimetanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo, bis(bencenosulfonato) de ciclopentano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de ciclopentano-1,2-diilo.

[0073] El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (IV) tiene isómeros ópticos en un cierto caso. Pueden estar presentes una forma R y una forma S como isómeros ópticos, y proporcionar ambas los efectos de la presente invención en II de la invención. Por tanto, los isómeros ópticos descritos anteriormente también pueden usarse en una mezcla de una relación opcional, y los efectos de la presente invención se proporcionan en tanto un

caso en el que uno de los isómeros ópticos está presente en exceso (material ópticamente activo) como un caso en el que los isómeros ópticos están presentes en la misma cantidad (cuerpo racémico). Además, si pueden estar presentes diaestereómeros, los diaestereómeros no son necesariamente idénticos en propiedades químicas o electroquímicas de los mismos y, por tanto, los grados de los efectos de la presente invención son diferentes en un
5 cierto caso dependiendo de una relación de abundancia de los diaestereómeros, pero si cualquiera de los isómeros ópticos se usa solo o en una mezcla de una pluralidad de los mismos, también se proporcionan los efectos de la presente invención.

[0074] En la solución electrolítica no acuosa de II de la invención, un contenido del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (IV) que está contenido en la solución electrolítica no acuosa es preferentemente del
10 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta
15 temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,01 % en masa o más, más preferentemente del 0,05 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,1 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa, y un límite superior del mismo es preferentemente del 5 % en masa o menos, más preferentemente el 3 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 1 % en masa o menos.

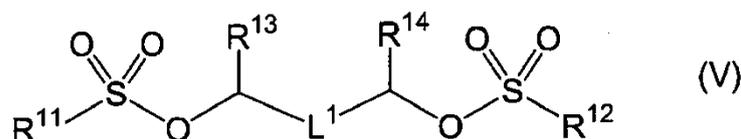
[0075] En la solución electrolítica no acuosa de II de la invención, las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura mejoran añadiendo el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (IV), y se ejerce un efecto específico de mejorar sinérgicamente las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura combinando un disolvente no acuoso, una sal de electrolito y otros aditivos que se describen más adelante. Un motivo para esto no está claro, pero se considera que es debido a que se forma una película de
25 recubrimiento mixta de una alta conductividad iónica que contiene los elementos constitucionales del disolvente no acuoso anterior, la sal de electrolito y otros aditivos.

<III de la invención>

[0076] La solución electrolítica no acuosa de III-1 de la invención en la presente invención se prepara disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende el compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (V) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:

[Fórmula 13]

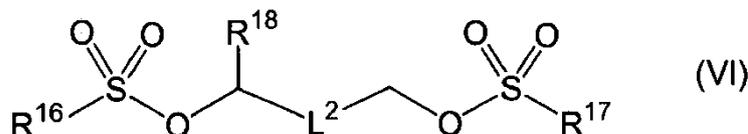
35



(en la que R^{11} y R^{12} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R^{13} y R^{14} representan cada uno
40 independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; L^1 representa un grupo alqueno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con $-OSO_2R^{15}$ (R^{15} tiene el mismo significado que R^{11} o R^{12}), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de
45 carbono, cada uno descrito anteriormente, puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

[0077] La solución electrolítica no acuosa de III-2 de la invención en la presente invención se prepara disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) descrito anteriormente en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no
50 acuosa, y comprende además el compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (VI) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa:

[Fórmula 14]



(en la que R^{16} y R^{17} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R^{18} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; L^2 representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con $-\text{OSO}_2R^{19}$ (R^{19} tiene el mismo significado que R^{16} o R^{17}), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, cada uno descrito anteriormente, puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

[0078] Un motivo por el cual la solución electrolítica no acuosa de III de la invención puede mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura en gran medida no está necesariamente claro, pero se estima del siguiente modo.

[0079] El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) que está contenido en la solución electrolítica no acuosa de III de la invención tiene grupos metino ($\text{RSO}_3\text{-CHR}'$) a los que dos grupos sulfoniloxi están unidos respectivamente. Una acidez de un protón metino sobre el carbono al que un grupo sulfoniloxi aceptor de electrones está unido se considera que es menor que la de un protón metileno ($\text{RSO}_3\text{-CH}_2$) debido a un efecto donante de electrones de R' . Por consiguiente, se considera que en el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V), los grupos metino que están presentes en dos puntos reaccionan lentamente sobre el electrodo negativo en la carga inicial, de manera que se forma una película de recubrimiento que tiene una alta resistencia sin depositarse demasiado detenidamente. Se ha encontrado, que debido al motivo anterior, se provoca un efecto específico de mejorar notablemente las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura de baja temperatura a alta temperatura.

[0080] R^{11} y R^{12} en la fórmula (V) son un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno.

[0081] R^{11} y R^{12} son preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, más preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno y particularmente preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 8 átomos de carbono.

[0082] Ejemplos adecuados de R^{11} y R^{12} incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo, un grupo fenilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo fenilo y un grupo 4-metilfenilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo son adicionalmente preferidos.

[0083] R^{13} y R^{14} en la fórmula (V) representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo halogenado lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno.

[0084] R^{13} y R^{14} son preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

[0085] Ejemplos adecuados de R^{13} y R^{14} incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo y similares. Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo y un grupo iso-propilo son más preferidos, y un grupo metilo y un grupo etilo son adicionalmente preferidos.

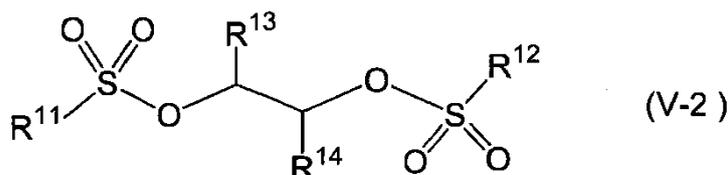
[0086] R¹³ y R¹⁴ son preferentemente sustituyentes que son diferentes entre sí. Un caso en el que R¹³ es un grupo metilo y en el que R¹⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono es más preferido, y un caso en el que R¹³ es un grupo metilo y en el que R¹⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 2 a 4 átomos de carbono es adicionalmente preferido. Un caso en el que R¹¹ y R¹² son un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y en el que R¹³ y R¹⁴ son diferentes entre sí y son un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono es una sustancia novedosa.

[0087] L¹ en la fórmula (V) representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con -OSO₂R¹⁵ (R¹⁵ tiene el mismo significado que R¹¹ o R¹²), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo (es decir, -CHR¹³- se combina directamente con -CHR¹⁴-).

[0088] L¹ es preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con -OSO₂R¹⁵ o un enlace sencillo (es decir, -CHR¹³- se combina directamente con -CHR¹⁴-), más preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un enlace sencillo, adicionalmente preferentemente un grupo metileno, un grupo etileno o un enlace sencillo y particularmente preferentemente un grupo metileno o un enlace sencillo.

[0089] En particular, si L¹ es un enlace sencillo, es decir, si la fórmula (V) está representado por la siguiente fórmula (V-2), las propiedades a baja temperatura después de almacenarse a alta temperatura, particularmente la propiedad de descarga a -30 °C o inferior, mejoran todavía más, y las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse en gran medida, de manera que se prefiere. A este respecto, todos los R¹¹ a R¹⁴ representan un grupo metilo o un grupo etilo.

25 [Fórmula 15]



[0090] Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (V) descritos anteriormente incluyen adecuadamente dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo, dietanosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(propano-1-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(butano-1-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(pentano-1-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(hexano-1-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(propano-2-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(butano-2-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(2-metilpropano-2-sulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(2-metilbutano-2-sulfonato) de butano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(2-metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(3-metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(4-terc-butilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(4-fluorobencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(4-clorobencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, bis(4-trifluorometilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo, dietanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(propano-1-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, dibutano-1-sulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(pentano-1-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(hexano-1-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(propano-2-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(butano-2-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(2-metilpropano-2-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(2-metilbutano-2-sulfonato) de pentano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(2-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(3-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(4-terc-butilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(4-fluorobencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(4-clorobencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, bis(4-trifluorometilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de hexano-2,3-diilo, dietanosulfonato de hexano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de hexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de hexano-3,4-diilo, dietanosulfonato de hexano-3,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-3,4-diilo, dibencenosulfonato de hexano-3,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-3,4-diilo, dimetanosulfonato de heptano-2,3-diilo, dietanosulfonato de heptano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de heptano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de heptano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de heptano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de octano-2,3-diilo, dietanosulfonato de octano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de octano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de octano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de octano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de octano-4,5-diilo, dietanosulfonato de octano-4,5-diilo, bistrifluorometanosulfonato de octano-4,5-diilo, dibencenosulfonato de octano-4,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de octano-4,5-diilo, dimetanosulfonato de nonano-2,3-diilo, dietanosulfonato de nonano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de nonano-

- 2,3-diilo, dibencenosulfonato de nonano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de nonano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 1,4-difluorobutano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 1,4-difluorobutano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 1,4-difluorobutano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 1,4-difluorobutano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,4-difluorobutano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 4-metilpentano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 4-metilpentano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 4-metilpentano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 4-metilhexano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 4-metilhexano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 4-metilhexano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 4-metilhexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 4-metilhexano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 4,4-dimetilpentano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 4,4-dimetilpentano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 4,4-dimetilpentano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 4,4-dimetilpentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 4,4-dimetilpentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de 4,4-dimetilhexano-2,3-diilo, dietanosulfonato de 4,4-dimetilhexano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 4,4-dimetilhexano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de 4,4-dimetilhexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 4,4-dimetilhexano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,4-diilo, dietanosulfonato de pentano-2,4-diilo, bis(propano-1-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(butano-1-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(pentano-1-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(hexano-1-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-2,4-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de pentano-2,4-diilo, dipropano-2-sulfonato de pentano-2,4-diilo, dibutano-2-sulfonato de pentano-2,4-diilo, bis(2-metilpropano-2-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(2-metilbutano-2-sulfonato) de pentano-2,4-diilo, dibencenosulfonato de pentano-2,4-diilo, bis(2-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(3-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(4-terc-butilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(4-fluorobencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(4-clorobencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, bis(4-trifluorometilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo, dimetanosulfonato de hexano-2,5-diilo, dietanosulfonato de hexano-2,5-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-2,5-diilo, dibencenosulfonato de hexano-2,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-2,5-diilo, dimetanosulfonato de heptano-2,6-diilo, dietanosulfonato de heptano-2,6-diilo, bistrifluorometanosulfonato de heptano-2,6-diilo, dibencenosulfonato de heptano-2,6-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de heptano-2,6-diilo, dimetanosulfonato de octano-2,7-diilo, dietanosulfonato de octano-2,7-diilo, bistrifluorometanosulfonato de octano-2,7-diilo, dibencenosulfonato de octano-2,7-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de octano-2,7-diilo, dimetanosulfonato de nonano-2,8-diilo, dietanosulfonato de nonano-2,8-diilo, bistrifluorometanosulfonato de nonano-2,8-diilo, dibencenosulfonato de nonano-2,8-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de nonano-2,8-diilo, dimetanosulfonato de decano-2,9-diilo, dietanosulfonato de decano-2,9-diilo, bistrifluorometanosulfonato de decano-2,9-diilo, dibencenosulfonato de decano-2,9-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de decano-2,9-diilo, dimetanosulfonato de 3-metilpentano-2,4-diilo, dietanosulfonato de 3-metilpentano-2,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 3-metilpentano-2,4-diilo, dibencenosulfonato de 3-metilpentano-2,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 3-metilpentano-2,4-diilo, trimetanosulfonato de pentano-2,3,4-triilo, trietanosulfonato de pentano-2,3,4-triilo, tris(trifluorometanosulfonato) de pentano-2,3,4-triilo, tribencenosulfonato de pentano-2,3,4-triilo, tris(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3,4-triilo, dimetanosulfonato de 1,1'-oxibis(propano-2,1-diilo), dietanosulfonato de 1,1'-oxibis(propano-2,1-diilo), bistrifluorometanosulfonato de 1,1'-oxibis(propano-2,1-diilo), dibencenosulfonato de 1,1'-oxibis(propano-2,1-diilo) y bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1'-oxibis(propano-2,1-diilo).
- 45 **[0091]** Entre ellos, los más preferidos son dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo, dietanosulfonato de butano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de butano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo, dietanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de hexano-2,3-diilo, dietanosulfonato de hexano-2,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-2,3-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de hexano-2,3-diilo, dibencenosulfonato de hexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,4-diilo, dietanosulfonato de pentano-2,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-2,4-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de pentano-2,4-diilo, dibencenosulfonato pentano-2,4-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo y adicionalmente se prefieren dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de hexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,4-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo. Son particularmente preferidos dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo y dimetanosulfonato de pentano-2,4-diilo.

[0092] Pueden estar presentes diaestereómeros en el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V). Los diaestereómeros no son necesariamente idénticos en características químicas o electroquímicas y, por tanto, los grados de los efectos de la presente invención son diferentes en un cierto caso dependiendo de una relación de abundancia de los diaestereómeros, pero si cualquiera de los isómeros ópticos se usa solo o en una

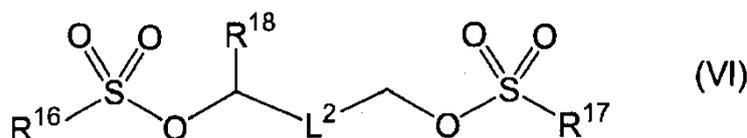
mezcla de una pluralidad de los mismos, también se proporcionan los efectos de la presente invención.

[0093] Si los diaestereómeros están presentes (cuando tanto el carbono al que el sustituyente R^{13} está unido como el carbono al que el sustituyente R^{14} está unido son carbonos asimétricos), cuatro combinaciones de (R, S), (S, R), (R, R) y (S, S) están presentes como combinaciones de las configuraciones respectivas del carbono con el que el sustituyente R^{13} está unido y el carbono con el que el sustituyente R^{14} está unido. En lo sucesivo, (R, S) y (S, R) deben denominarse formas anti y (R, R) y (S, S) deben denominarse formas sin. Si los sustituyentes R^1 y R^2 y los sustituyentes R^3 y R^4 son los mismos respectivamente, (R, S) y (S, R) representan todos la misma estructura. La forma anti y la forma sin tienen relación de diaestereómeros entre sí y, por tanto, son algo diferentes en las características electroquímicas. La forma anti y la forma sin son diferentes en un potencial de reducción, y la forma anti tiene mayores características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura y, por tanto, es más preferida. Si están contenidas tanto la forma anti como la forma sin, el efecto descrito anteriormente mejora todavía más y, por tanto, se prefiere. Una relación de mezcla (forma anti : forma sin) (relación másica) de la forma anti y la forma sin es preferentemente 5 : 95 a 99 : 1, más preferentemente 51 : 49 a 95 : 5, y adicionalmente preferentemente 55 : 45 a 90 : 10.

[0094] En la solución electrolítica no acuosa de III-1 de la invención, un contenido del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) contenido en la solución electrolítica no acuosa es preferentemente del 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,01 % en masa o más, más preferentemente del 0,05 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,1 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa, y un límite superior del mismo es preferentemente del 5 % en masa o menos, más preferentemente el 3 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 1 % en masa o menos.

[0095] La solución electrolítica no acuosa de III-2 de la invención mejora las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura añadiendo adicionalmente el compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (VI) en la que dos grupos sulfonato están conectados con una cadena de alqueno que tiene una cadena lineal o cadena ramificada, además del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) y, por tanto, se prefiere:

[Fórmula 16]



[0096] En la fórmula (VI), R^{16} y R^{17} representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el que un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno.

[0097] R^{16} y R^{17} en la fórmula (VI) tienen cada uno los mismos significados que aquellos de R^{11} y R^{12} descritos anteriormente, y sustituyentes preferidos de los mismos son los mismos que aquellos de R^{11} y R^{12} .

[0098] R^{18} en la fórmula (VI) representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo halogenado lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno, y es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

[0099] Ejemplos adecuados de R^{18} incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo iso-propilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo terc-amilo y similares. Entre ellos, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo y un grupo iso-propilo son más preferidos, y un átomo de hidrógeno, un grupo metilo y un grupo etilo son particularmente preferidos.

[0100] L^2 en la fórmula (VI) representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con $-\text{OSO}_2\text{R}^{19}$ (R^{19} es el mismo que R^{16} o R^{17}), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo (es decir, $-\text{CHR}^{18}-$ se combina directamente con $-\text{CH}_2-$).

5

[0101] L^2 en la fórmula (VI) descrita anteriormente tiene el mismo significado que L^1 .

[0102] Un motivo por el cual el efecto descrito anteriormente se obtiene en III-2 de la invención no está necesariamente claro, pero se estima del siguiente modo.

10 **[0103]** El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) que está contenido en la solución electrolítica no acuosa de III-2 de la invención tiene un protón metileno ($\text{RSO}_3-\text{CH}_2-$) que tiene una mayor acidez que un protón metino presente en el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) sobre el carbono al que al menos un grupo sulfoniloxi está unido. Por consiguiente, se considera que es debido a que la combinación del mismo con el compuesto representado por la fórmula (V) avanza sobre el electrodo negativo en la carga inicial, en la
15 que la reacción de un grupo metileno del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) funciona como desencadenante y aquello formado es una película de recubrimiento que es más estable en almacenamiento a alta temperatura que una película de recubrimiento preparada usando solo el compuesto representado por la fórmula (V). Si R^{18} en la fórmula (VI) es un átomo de hidrógeno (si están presentes dos grupos metileno a los que están unidos los grupos sulfoniloxi), es más probable que avance la combinación del mismo con el compuesto
20 representado por la fórmula (V) y, por tanto, es más preferido.

[0104] Un punto de fusión del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) es preferentemente 100°C o inferior, más preferentemente 50°C o inferior, y adicionalmente preferentemente 40°C o inferior. Si el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) tiene un punto de fusión que se encuentra en los
25 intervalos descritos anteriormente, las propiedades a baja temperatura después de almacenarse a alta temperatura mejoran todavía más y, por tanto, se prefiere.

[0105] Un motivo por el cual se obtiene el efecto descrito anteriormente no está necesariamente claro, y se considera que es debido a que el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) que tiene un punto
30 de fusión inferior tiene una mayor solubilidad en un disolvente no acuoso y que la migración de iones litio a baja temperatura se vuelve más suave.

[0106] Por ejemplo, un punto de fusión del compuesto de éster sulfónico en un caso en el que ambos de R^{16} y R^{17} son un grupo metilo y en el que L^2 es un enlace sencillo o una cadena de alquileo lineal que tiene 1 a 5 átomos de
35 carbono en la fórmula (VI) es 44 a 45°C en un caso en el que L^2 es un enlace sencillo (la cadena principal tiene 2 átomos de carbono), 41 a 42°C en un caso en el que es un grupo metileno (la cadena principal tiene 3 átomos de carbono), 117 a 118°C en un caso en el que es un grupo etileno (la cadena principal tiene 4 átomos de carbono), 35 a 36°C en un caso en el que es un grupo trimetileno (la cadena principal tiene 5 átomos de carbono), 58 a 59°C en un caso en el que es un grupo tetrametileno (la cadena principal tiene 6 átomos de carbono) y 53°C en un caso en el que es un grupo pentametileno (la cadena principal tiene 7 átomos de carbono).
40

[0107] Ejemplos adecuados de $-\text{CHR}^{18}-L^2-\text{CH}_2-$ en la fórmula (VI) incluyen grupos alquileo lineales, tales como un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo pentametileno, un grupo hexametileno y similares, y grupos alquileo ramificados, tales como un grupo propano-1,2-diilo, un grupo butano-1,2-diilo, un grupo
45 butano-1,3-diilo, un grupo pentano-1,4-diilo, un grupo hexano-1,5-diilo, un grupo 2-metilpropano-1,3-diilo, un grupo 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo y similares.

[0108] Entre los grupos anteriores, los grupos alquileo lineales, tales como un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo pentametileno y similares, y los grupos alquileo ramificados, tales como un grupo propano-1,2-diilo y
50 similares, son más preferidos, y los grupos alquileo lineales, tales como un grupo trimetileno, un grupo pentametileno y similares, son particularmente preferidos.

[0109] Si son los sustituyentes descritos anteriormente, las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura mejoran y, por tanto, se prefieren.
55

[0110] Los ejemplos específicos del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) incluyen dimetanosulfonato de etano-1,2-diilo, dietanosulfonato de etano-1,2-diilo, bistrifluorometanosulfonato de etano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de etano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de etano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,3-diilo, dietanosulfonato de propano-1,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de propano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de propano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,3-diilo, dimetanosulfonato de butano-1,2-diilo, dietanosulfonato de butano-1,2-diilo, bistrifluorometanosulfonato de butano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de butano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de butano-1,4-diilo, dietanosulfonato de butano-1,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de butano-1,4-diilo, dibencenosulfonato de butano-1,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-1,4-diilo, dimetanosulfonato de
60 pentano-1,5-diilo, dietanosulfonato de pentano-1,5-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-1,5-diilo,
65

dibencenosulfonato de pentano-1,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-1,5-diilo, dimetanosulfonato de hexano-1,6-diilo, dietanosulfonato de hexano-1,6-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-1,6-diilo, dibencenosulfonato de hexano-1,6-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-1,6-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,2-diilo, dietanosulfonato de propano-1,2-diilo, bistrifluorometanosulfonato de propano-1,2-diilo, 5 dibencenosulfonato de propano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de butano-1,3-diilo, dietanosulfonato de butano-1,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de butano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de butano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de butano-1,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-1,4-diilo, dietanosulfonato de pentano-1,4-diilo, bistrifluorometanosulfonato de pentano-1,4-diilo, dibencenosulfonato de pentano-1,4-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-1,4-diilo, dimetanosulfonato de 10 hexano-1,5-diilo, dietanosulfonato de hexano-1,5-diilo, bistrifluorometanosulfonato de hexano-1,5-diilo, dibencenosulfonato de hexano-1,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-1,5-diilo, dimetanosulfonato de 2-metilpropano-1,3-diilo, dietanosulfonato de 2-metilpropano-1,3-diilo, bistrifluorometanosulfonato de 2-metilpropano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de 2-metilpropano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 2-metilpropano-1,3-diilo, dimetanosulfonato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, dietanosulfonato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, 15 bistrifluorometanosulfonato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, dibencenosulfonato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, trimetanosulfonato de propano-1,2,3-triilo, trietanosulfonato de propano-1,2,3-triilo, tris(bistrifluorometanosulfonato) de propano-1,2,3-triilo, tribencenosulfonato de propano-1,2,3-triilo, tris(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,2,3-triilo, trimetanosulfonato de butano-1,2,4-triilo, trietanosulfonato de butano-1,2,4-triilo, tris(bistrifluorometanosulfonato) de butano-1,2,4-triilo, 20 tribencenosulfonato de butano-1,2,4-triilo, tris(4-metilbencenosulfonato) de butano-1,2,4-triilo, dimetanosulfonato de 2,2'-oxibis(etano-2,1-diilo), dietanosulfonato de 2,2'-oxibis(etano-2,1-diilo), bistrifluorometanosulfonato de 2,2'-oxibis(etano-2,1-diilo), dibencenosulfonato de 2,2'-oxibis(etano-2,1-diilo), bis(4-metilbencenosulfonato) de 2,2'-oxibis(etano-2,1-diilo), metanosulfonato de 1-(2-(metanosulfonilo)etoxi)propano-2-ilo, etanosulfonato de 1-(2-(etanosulfonilo)etoxi)propano-2-ilo, trifluorometanosulfonato de 1-(2-(trifluorometanosulfonilo)etoxi)propano-2-ilo, 25 bencenosulfonato de 1-(2-(bencenosulfonilo)etoxi)propano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-(2-(4-metilbencenosulfonilo)etoxi)propano-2-ilo y similares.

[0111] Entre ellos se prefieren dimetanosulfonato de etano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de etano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,3-diilo, dimetanosulfonato 30 de pentano-1,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-1,5-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,2-diilo, y adicionalmente se prefieren dimetanosulfonato de etano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-1,5-diilo y dimetanosulfonato de propano-1,2-diilo. Son particularmente preferidos dimetanosulfonato de propano-1,3-diilo y dimetanosulfonato de pentano-1,5-diilo.

[0112] El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) tiene isómeros ópticos en un cierto caso. Pueden estar presentes una forma R y una forma S como isómeros ópticos, y proporcionar ambas los efectos de la presente invención en III-2 de la invención. Por tanto, los isómeros ópticos descritos anteriormente también pueden usarse en una mezcla de una relación opcional, y los efectos de la presente invención pueden proporcionarse en 40 tanto un caso en el que uno de los isómeros ópticos está presente en exceso (material ópticamente activo) como un caso en el que los isómeros ópticos están presentes en la misma cantidad (cuerpo racémico). Además, si están presentes diaestereómeros, los diaestereómeros no son necesariamente idénticos en propiedades químicas o electroquímicas y, por tanto, los grados de los efectos de la presente invención son diferentes en un cierto caso dependiendo de una relación de abundancia de los diaestereómeros, pero si cualquiera de los isómeros ópticos se 45 usa solo o en una mezcla de una pluralidad de los mismos, también se proporcionan los efectos de la presente invención.

[0113] En la solución electrolítica no acuosa de III-2 de la invención, un contenido del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) es preferentemente del 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica 50 no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,01 % en masa o más, más preferentemente del 0,05 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 55 0,1 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa, y un límite superior del mismo es preferentemente del 5 % en masa o menos, más preferentemente el 3 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 1 % en masa o menos.

[0114] Si el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) se usa en combinación con el 60 compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI), no deben limitarse específicamente, y una relación másica de (el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) : el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI)) es preferentemente 49 : 51 a 1 : 99, más preferentemente 40 : 60 a 10 : 90 desde el punto de vista de mejorar las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura.

[0115] En la solución electrolítica no acuosa de III de la invención, las características electroquímicas en un amplio

grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-terc-butilfenilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo 2-fluorofenilo, un grupo 3-fluorofenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 2,4-difluorofenilo, un grupo 2,6-difluorofenilo, un grupo 3,4-difluorofenilo, un grupo 2,4,6-trifluorofenilo, un grupo pentafluorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo y similares. Entre ellos se prefieren un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo trifluorometilo y un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, y son adicionalmente preferidos un grupo metilo y un grupo 4-metilfenilo.

[0121] El compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio representado por la fórmula (VII) incluye adecuadamente, para ser específico, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetraetildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrapropildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(iso-propil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrabutildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(terc-butil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(terc-amil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(trifluorometil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrafenildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(4-fluorofenil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,2-dimetil-1,2-difenildisilano-1,2-diilo, dietanosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(propano-1-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(butano-1-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(2-metilpropano-2-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, dibencenosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(trifluorometanosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetraetildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrapropildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetra(terc-butil)disilano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrafenildisilano-1,2-diilo.

[0122] Entre ellos, los más preferidos son dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetraetildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrapropildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(iso-propil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrabutildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(terc-butil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(terc-amil)disilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetra(4-fluorofenil)disilano-1,2-diilo, dietanosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(propano-1-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(butano-1-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(2-metilpropano-2-sulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrapropildisilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetra(terc-butil)disilano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrafenildisilano-1,2-diilo, bis(trifluorometil)sulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo y bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, y adicionalmente se prefieren dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de 1,1,2,2-tetraetildisilano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de 1,1,2,2-tetrametildisilano-1,2-diilo.

[0123] Si los sustituyentes se encuentran en los intervalos descritos anteriormente, las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura pueden mejorarse en gran medida y, por tanto, se prefieren.

[0124] En la solución electrolítica no acuosa de IV de la invención, un contenido del compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio representado por la fórmula (VII) que está contenido en la solución electrolítica no acuosa es preferentemente del 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,008 % en masa o más, más preferentemente 0,02 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa. Por tanto, un límite superior del mismo es preferentemente el 3 % en masa o menos, más preferentemente del 1 % en masa o menos.

[0125] En la solución electrolítica no acuosa de IV de la invención, el efecto específico de que las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura mejoren sinérgicamente se ejerce combinando el compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio representado por la fórmula (VII) con un disolvente no acuoso, una sal de electrolito y otros aditivos que se describen más adelante.

Disolvente no acuoso:

[0126] El disolvente no acuoso usado para la solución electrolítica no acuosa de la presente invención incluye carbonatos cíclicos, ésteres lineales, lactonas, éteres, amidas, ésteres fosfóricos, sulfonas, nitrilos, compuestos que contienen un enlace S=O y similares.

[0127] Los carbonatos cíclicos incluyen adecuadamente carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona (FEC), trans- o cis-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona (en lo sucesivo ambos se denominan generalmente "DFEC"), carbonato de vinileno (VC), carbonato

de vinilileno (VEC) y similares.

- [0128]** Si se usa al menos uno de los carbonatos cíclicos que tienen un doble enlace carbono-carbono o un átomo de flúor entre los compuestos anteriores, la propiedad de ciclos en un amplio intervalo de temperatura mejora todavía más y, por tanto, se prefiere. Tanto el carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono como el carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor están particularmente preferentemente contenidos. El carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono es más preferentemente VC y VEC, y el carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor es más preferentemente FEC y DFEC.
- 10 **[0129]** Suponiendo que un contenido del carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono es preferentemente del 0,001 % en volumen o más, más preferentemente del 0,03 % en volumen o más, y adicionalmente preferentemente del 0,2 % en volumen o más, basado en un volumen total del disolvente no acuoso, y que un límite superior del mismo es preferentemente del 10 % en volumen o menos, más preferentemente del 6 % en volumen o menos, y adicionalmente preferentemente del 4 % en volumen o menos, una película de recubrimiento
- 15 en la que está combinado mutuamente con el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII) descrita anteriormente se forma sobre el electrodo y, por tanto, mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura, de manera que se prefiere. En lo sucesivo, "fórmula (I)" se usa como concepto que incluye las fórmulas (II) a (VII), a menos que se describa de otro modo.
- 20 **[0130]** Por tanto, un contenido del carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono en la solución electrolítica no acuosa es preferentemente del 0,001 al 10 % en masa, más preferentemente del 0,03 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,2 % en masa o más basado en un volumen total del disolvente no acuoso, y un límite superior del mismo es preferentemente el 10 % en masa o menos, más preferentemente el 6 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente el 4 % en masa o menos.
- 25 **[0131]** Suponiendo que un contenido del carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor es preferentemente del 0,01 % en volumen o más, más preferentemente del 0,03 % en volumen o más, y adicionalmente preferentemente del 0,3 % en volumen o más basado en un volumen total del disolvente no acuoso y que un límite superior del mismo es preferentemente del 35 % en volumen o menos, más preferentemente del 25 % en volumen o menos y adicionalmente preferentemente del 15 % en volumen o menos, una película de recubrimiento en la que está combinado mutuamente con el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (I) se forma sobre el electrodo y, por tanto, mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura, de manera que se prefiere.
- 30 **[0132]** Por tanto, un contenido del carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor en la solución electrolítica no acuosa es del 0,01 al 35 % en masa, preferentemente del 0,01 % en masa o más, más preferentemente del 0,03 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,3 % en masa o más, y un límite superior del mismo es preferentemente del 35 % en masa o menos, más preferentemente del 30 % en masa o menos, más preferentemente del 25 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 15 % en masa o menos.
- 35 **[0133]** Si el disolvente no acuoso contiene tanto el carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono como el carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor, una relación de volumen de un contenido del carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono con respecto a la del carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor es preferentemente 0,005 o más, más preferentemente 0,01 o más, y un límite superior del mismo es preferentemente 10 o menos, más preferentemente 5 o menos y adicionalmente preferentemente 2 o menos. Si la relación de composición permanece en los niveles descritos anteriormente, las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura mejoran y, por tanto, se prefiere.
- 40 **[0134]** Por tanto, si el disolvente no acuoso contiene carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, la película de recubrimiento formada sobre el electrodo tiene resistencia reducida y, por tanto, se prefiere. Un contenido de carbonato de etileno y/o carbonato de propileno es preferentemente del 3 % en volumen o más, más preferentemente del 5 % en volumen o más, y adicionalmente preferentemente del 7 % en volumen o más basado en un volumen total del disolvente no acuoso, y un límite superior del mismo es preferentemente del 45 % en volumen o menos, más preferentemente del 35 % en volumen o menos y adicionalmente preferentemente del 25 % en volumen o menos.
- 45 **[0135]** Los carbonatos cíclicos anteriores pueden usarse solos, y si se usan en combinación de dos o más tipos de los mismos, mejoran adicionalmente las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura, de manera que se prefiere. Se usan particularmente preferentemente en combinación de tres o más tipos de los mismos. Las combinaciones adecuadas de los carbonatos cíclicos anteriores son preferentemente EC y PC; EC y VC; PC y VC; VC y FEC; EC y FEC; PC y FEC; FEC y DFEC; EC y DFEC; PC y DFEC; VC y DFEC; VEC y DFEC; EC y PC y VC; EC y PC y FEC; EC y VC y FEC; EC y VC y VEC; PC y VC y FEC; EC y VC y DFEC; PC y VC y DFEC; EC y PC y VC y FEC; EC y PC y VC y DFEC y similares. Entre las combinaciones descritas anteriormente, las combinaciones de EC y VC, EC y FEC, PC y FEC y similares se prefieren como las combinaciones de dos tipos,
- 50 y las combinaciones de EC, PC y VC, EC, PC y FEC, EC, VC y FEC, PC, VC y FEC, EC, PC, VC y FEC y similares

se prefieren como las combinaciones de tres o más tipos.

5 **[0136]** No debe limitarse específicamente el contenido de los carbonatos cíclicos, y se usan en un intervalo de preferentemente el 10 al 40 % en volumen basado en un volumen total del disolvente no acuoso. Si el contenido es del 10 % en volumen o más, es menos probable que la solución electrolítica no acuosa disminuya en conductividad y empeoren las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura, y si es del 40 % en volumen o menos, es menos probable que la solución electrolítica no acuosa aumente demasiado en viscosidad y empeoren las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura. Por consiguiente, el contenido se encuentra preferentemente en los intervalos descritos anteriormente.

10 **[0137]** Los ésteres lineales incluyen adecuadamente carbonatos lineales asimétricos, tales como carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de metilisopropilo (MIPC), carbonato de metilbutilo, carbonato de etilpropilo y similares, carbonatos lineales simétricos, tales como carbonato de dimetilo (DMC), dicarbonato de etilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo y similares, y ésteres carboxílicos lineales, tales como propionato de metilo, propionato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo y similares.

15 **[0138]** No debe limitarse específicamente el contenido de los ésteres lineales, y se usan en un intervalo de preferentemente el 60 al 90 % en volumen basado en un volumen total del disolvente no acuoso. Si el contenido superior es del 60 % en volumen o más, la solución electrolítica no acuosa no aumenta demasiado en viscosidad, y si es del 90 % en volumen o menos, es menos probable que la disolución de electrolito no acuosa disminuya en
20 conductividad eléctrica y empeoren las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura, de manera que el contenido se encuentre preferentemente en los intervalos descritos anteriormente.

[0139] Entre los ésteres lineales descritos anteriormente se prefieren los ésteres lineales que tienen un grupo metilo seleccionado de carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de metilpropilo
25 (MPC), carbonato de metilisopropilo (MIPC), carbonato de metilbutilo, propionato de metilo, acetato de metilo y acetato de etilo, y los carbonatos lineales que tienen un grupo metilo son particularmente preferidos.

[0140] Por tanto, si se usan los carbonatos lineales, dos o más tipos de los mismos se usan preferentemente, y tanto los carbonatos lineales simétricos como los carbonatos lineales asimétricos están más preferentemente
30 contenidos. Un contenido de los carbonatos lineales simétricos es adicionalmente preferentemente superior al de los carbonatos lineales asimétricos.

[0141] Una proporción de un volumen de los carbonatos lineales simétricos basado en los carbonatos lineales es del 50 % en volumen o más, más preferentemente del 55 % en volumen o más. Un límite superior del mismo es más
35 preferentemente del 95 % en volumen o menos, adicionalmente preferentemente del 85 % en volumen o menos. Se prefiere particularmente si están contenidos carbonato de dimetilo (DMC) y dicarbonato de etilo (DEC) en el carbonato lineal simétrico. Un contenido de dicarbonato de etilo (DEC) en el disolvente no acuoso es preferentemente del 1 % en volumen o más, más preferentemente del 2 % en volumen o más, y un límite superior del mismo es preferentemente del 10 % en volumen o menos, más preferentemente del 6 % en volumen o menos.

40 **[0142]** Los carbonatos lineales asimétricos que tienen un grupo metilo son más preferidos, y el carbonato de metiletilo (MEC) es particularmente preferido.

[0143] En el caso descrito anteriormente, las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de
45 temperatura mejoran y, por tanto, se prefiere.

[0144] Una proporción de los carbonatos cíclicos con respecto a los ésteres lineales es preferentemente 10 : 90 a 45 : 55, más preferentemente 15 : 85 a 40 : 60, y particularmente preferentemente 20 : 80 a 35 : 65, en términos de
50 los carbonatos cíclicos : los ésteres lineales (relación de volumen) desde el punto de vista de mejorar las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura.

[0145] En IV de la invención, si el compuesto de benceno (segundo aditivo) en el que un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario está adicionalmente contenido en la solución electrolítica no acuosa,
55 mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura y, por tanto, se prefiere. Un motivo para esto no está necesariamente claro, pero se considera que es debido a que el anillo de benceno se adsorbe sobre el electrodo negativo y que un grupo alquilo ramificado está presente sobre el anillo de benceno, de manera que una película derivada del compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio representado por la fórmula (VII) mejora en resistencia al calor sin depositarse demasiado detenidamente.

60 **[0146]** Un contenido del compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y que está contenido en la solución electrolítica no acuosa es adecuadamente del 0,1 al 10 % en masa. Es preferentemente una masa de 1 a 50 veces basada en una masa del compuesto de sulfonato que tiene
65 un átomo de silicio representado por la fórmula (VII). Si el contenido superior es 50 veces o menos basado en una

masa del compuesto de sulfonato que contiene un átomo de silicio representado por la fórmula (VII), es menos probable que el compuesto de benceno se adsorba demasiado sobre el electrodo negativo para empeorar las propiedades a baja temperatura, y si es incluso o más, se obtiene suficientemente un efecto de adsorber al electrodo negativo. Por consiguiente, el contenido es preferentemente incluso o más, más preferentemente 4 veces o más, y adicionalmente preferentemente 10 veces o más. Un límite superior del mismo es preferentemente 50 veces o menos, más preferentemente 40 veces o menos, y adicionalmente preferentemente 30 veces o menos.

[0147] El compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario incluye adecuadamente ciclohexilbenceno, fluorociclohexilbenceno (1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno), terc-butilbenceno, 1,3-di-terc-butilbenceno, terc-amilbenceno y 1-fluoro-4-terc-butilbenceno. Son más preferidos ciclohexilbenceno, terc-butilbenceno y terc-amilbenceno, y son adicionalmente preferidos terc-butilbenceno y terc-amilbenceno.

[0148] Otros disolventes no acuosos usados en la presente invención incluyen adecuadamente ésteres carboxílicos terciarios, tales como pivalato de metilo, pivalato de butilo, pivalato de hexilo, pivalato de octilo y similares, ésteres oxálicos, tales como oxalato de dimetilo, oxalato etilmetilo, oxalato de dietilo y similares, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano y similares, éteres lineales, tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano y similares, amidas, tales como dimetilformamida y similares, ésteres fosfóricos, tales como fosfato de trimetilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo y similares, sulfonas, tales como sulfolano y similares, lactonas, tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, α -angelicalactona y similares, nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, pimelonitrilo y similares, sulfitos cíclicos, tales como sulfito de etileno, 2-óxido de hexahidrobenzo[1,3,2]dioxatiolano (también denominado sulfito cíclico de 1,2-ciclohexanodiol), 2-óxido de 5-vinilhexahidro-1,3,2-benzodioxatiol y similares, ésteres sulfónicos que tienen una estructura cíclica o un grupo insaturado, tales como 1,3-propanosultona, 1,3-butanosultona, 1,4-butanosultona, metanosulfonato de 2-propinilo, dimetanosulfonato de butano-1,4-diilo, dimetanosulfonato de pentano-1,5-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo, metanodisulfonato de metileno y similares, compuestos que contienen un enlace S=O seleccionados de vinilsulfonas, tales como divinilsulfona, 1,2-bis(vinilsulfonil)etano, éter bis(2-vinilsulfoniletilico) y similares, anhídridos carboxílicos lineales, tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico y similares, anhídridos ácidos cíclicos, tales como anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido itacónico, anhídrido 3-sulfo-propiónico y similares, fosfazenos cíclicos, tales como metoxipentafluorociclotrifosfazeno, etoxipentafluorociclotrifosfazeno, fenoxipentafluorociclotrifosfazeno, etoxiheptafluorociclotetrafosfazeno y similares, compuestos de benceno que tienen un grupo alquilo ramificado, tales como ciclohexilbenceno, fluorociclohexilbenceno (1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno), terc-butilbenceno, terc-amilbenceno, 1-fluoro-4-terc-butilbenceno y similares, compuestos de benceno en los que un anillo aromático está unido a un anillo de benceno, tal como bifenilo, terfenilo (formas o, m y p) y similares, y otros compuestos aromáticos, tales como éter difenílico, fluorobenceno, difluorobenceno (formas o, m y p), anisol, 2,4-difluoroanisol, hidruros parciales de terfenilo (1,2-diciclohexilbenceno, 2-fenilbicyclohexilo, 1,2-difenilciclohexano, o-ciclohexilbifenilo) y similares.

[0149] Entre los compuestos descritos anteriormente, los nitrilos y/o los compuestos aromáticos están preferentemente contenidos, ya que mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura. Entre los nitrilos se prefieren los dinitrilos, y sobre todo, son más preferidos los nitrilos en los que dos grupos ciano están conectados por un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. Se prefieren adicionalmente succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo y pimelonitrilo, y se prefieren particularmente adiponitrilo y pimelonitrilo.

[0150] Por tanto, entre los compuestos aromáticos se prefieren los compuestos de benceno en los que un anillo aromático está unido a un anillo de benceno o en los que un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario, y son más preferidos los compuestos de benceno en los que un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario. Entre ellos son adicionalmente preferidos bifenilo, ciclohexilbenceno, terc-butilbenceno y terc-amilbenceno, y son particularmente preferidos terc-butilbenceno y terc-amilbenceno.

[0151] Un contenido de los nitrilos y/o los compuestos aromáticos es preferentemente del 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,005 % en masa o más, más preferentemente del 0,01 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,03 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa, y un límite superior del mismo es preferentemente del 3 % en masa o menos, más preferentemente del 1 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 0,4 % en masa o menos.

[0152] Por tanto, los compuestos que contienen un enlace S=O que tienen una estructura cíclica o un grupo insaturado seleccionado de los sulfitos cíclicos, los ésteres sulfónicos que tienen una estructura cíclica o un grupo insaturado y vinilsulfonas están preferentemente contenidos, ya que mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura. Entre ellos se prefieren 1,3-propanosulfona, sulfito de etileno, 2-óxido de hexahidrobenzo[1,3,2]dioxatiolano, 2-óxido de 5-vinil-hexahidro-1,3,2-benzodioxatiol, 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatiolano, divinilsulfona y éter bis(2-vinilsulfoniletílico), y adicionalmente se prefieren 2-óxido de hexahidrobenzo[1,3,2]dioxatiolano, 2-óxido de 5-vinil-hexahidro-1,3,2-benzodioxatiol, 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatiolano y éter bis(2-vinilsulfoniletílico). Particularmente se prefieren 2-óxido de hexahidrobenzo[1,3,2]dioxatiolano, 2-óxido de 5-vinil-hexahidro-1,3,2-benzodioxatiol y 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatiolano que son sulfitos cíclicos que tienen una estructura ramificada. Un contenido del compuesto que contiene un grupo S=O que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado es preferentemente del 0,001 al 5 % en masa en la solución electrolítica no acuosa. Si el contenido superior es del 5 % en masa o menos, es menos probable que la película de recubrimiento se forme en exceso sobre el electrodo y empeore en propiedades a baja temperatura. Por otra parte, si es del 0,001 % en masa o más, la película de recubrimiento se forma suficientemente bien y se potencia en un efecto de mejorar una propiedad de almacenamiento a alta temperatura. El contenido superior es preferentemente del 0,005 % en masa o más, más preferentemente del 0,01 % en masa o más, y adicionalmente preferentemente del 0,03 % en masa o más en la solución electrolítica no acuosa, y un límite superior del mismo es preferentemente del 3 % en masa o menos, más preferentemente del 1 % en masa o menos, y adicionalmente preferentemente del 0,4 % en masa o menos.

[0153] Los disolventes no acuosos descritos anteriormente se usan normalmente en una mezcla con el fin de lograr las propiedades físicas relevantes. Una combinación de los mismos incluye adecuadamente, por ejemplo, una combinación de los carbonatos cíclicos y los ésteres lineales, tales como los carbonatos lineales y similares, una combinación de los carbonatos cíclicos, los ésteres lineales y las lactonas, una combinación de los carbonatos cíclicos, los ésteres lineales y los éteres, una combinación de los carbonatos cíclicos, los ésteres lineales y los nitrilos y similares.

[0154] Por tanto, del 0,01 al 0,5 % en masa de dióxido de carbono está preferentemente contenido en la solución electrolítica no acuosa, ya que las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura mejoran todavía más.

Sal de electrolito:

[0155] La sal de electrolito usada en la presente invención incluye adecuadamente las siguientes sales de litio y sales de onio. Sales de litio:

[0156] Las sales de litio incluyen adecuadamente sales de litio inorgánicas, tales como LiPF_6 , LiPO_2F_2 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ y similares, sales de litio que contienen un grupo fluoruro de alquilo lineal, tales como $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ y similares, sales de litio que contienen una cadena de fluoruro de alquilo cíclico, tales como $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ y similares, y sales de litio con un complejo de oxalato como anión en su interior, tales como bis[oxalato-O,O']borato de litio, difluoro[oxalato-O,O']borato de litio y similares. Entre ellos se prefiere al menos una seleccionada de LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, y al menos una seleccionada de LiPF_6 , LiBF_4 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ es más preferida.

Sal de onio:

[0157] Las sales de onio incluyen adecuadamente diversas sales obtenidas combinando cationes y aniones onio cada uno mostrado más adelante.

[0158] Ejemplos específicos de los cationes onio incluyen adecuadamente cationes tetrametilamonio, cationes etiltrimetilamonio, cationes dietildimetilamonio, cationes trietilmetilamonio, cationes tetraetilamonio, cationes N,N-dimetilpirrolidinio, cationes N-etil-N-metilpirrolidinio, cationes N,N-dietilpirrolidinio, cationes espiro(N,N')-bipirrolidinio, cationes N,N'-dimetilimidazolinio, cationes N-etil-N'-metilimidazolinio, cationes N,N'-dietilimidazolinio, cationes N,N'-dimetilimidazolio, cationes N-etil-N'-metilimidazolio, cationes N,N'-dietilimidazolio y similares.

[0159] Ejemplos específicos de los aniones incluyen adecuadamente aniones PF_6^- , aniones BF_4^- , aniones ClO_4^- , aniones AsF_6^- , aniones CF_3SO_3^- , aniones $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, aniones $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, aniones $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ y similares.

[0160] Las anteriores sales de electrolitos pueden usarse solas o en combinación de dos o más tipos de las mismas.

[0161] Una concentración de las sales de electrolitos anteriores que se usan disolviendo es normalmente preferentemente 0,3 M o más, más preferentemente 0,7 M o más, y adicionalmente preferentemente 1,1 M o más, basado en el disolvente no acuoso descrito anteriormente. Por tanto, un límite superior del mismo es

preferentemente 2,5 M o menos, más preferentemente 2,0 M o menos, y adicionalmente preferentemente 1,5 M o menos.

Producción de solución electrolítica no acuosa:

5

[0162] La solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede obtenerse, por ejemplo, mezclando los disolventes no acuosos descritos anteriormente y disolviendo la sal de electrolito descrita anteriormente y el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (I) en la mezcla.

10 **[0163]** En la clase anterior, el disolvente no acuoso usado y los compuestos añadidos a la solución electrolítica no acuosa se purifican preferentemente de antemano en un intervalo en el que la productividad no se reduce en particular, y se usan preferentemente aquellos que son reducidos en impurezas al máximo.

15 **[0164]** La solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede usarse para los siguientes primero a cuarto elementos electroquímicos, y no solo pueden usarse productos líquidos, sino también productos gelatinizados como electrolito no acuoso. Además, la solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede usarse también para un electrolito de polímero sólido. Entre ellos se usa preferentemente para el primer elemento electroquímico en el que una sal de litio se usa para una sal de electrolito (es decir, para una batería de litio) o el cuarto elemento electroquímico (es decir, para un condensador de ión litio), y se usa adicionalmente
20 preferentemente para una batería de litio, lo más adecuadamente para una batería secundaria de litio.

Primer elemento electroquímico (batería de litio):

25 **[0165]** La batería de litio de la presente invención es un término general para una batería primaria de litio y una batería secundaria de litio. Por tanto, en la presente memoria descriptiva, el término de una batería secundaria de litio se usa como concepto que también incluye una llamada batería secundaria de ión litio. La batería de litio de la presente invención comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y la anterior solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo la sal de electrolito en el disolvente no acuoso. Los componentes constitutivos, tales como el electrodo positivo, el electrodo negativo y similares, distintos de la solución electrolítica no acuosa pueden
30 usarse sin restricciones específicas.

[0166] Por ejemplo, se usan óxidos metálicos complejos con litio que contienen al menos uno seleccionado de cobalto, manganeso y níquel como material activo del electrodo positivo para una batería secundaria de litio. Los anteriores materiales activos del electrodo positivo pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los
35 mismos.

[0167] Los óxidos metálicos complejos de litio anteriores incluyen, por ejemplo, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 < x < 1$), $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$ y similares. Por tanto, pueden usarse en combinación de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , LiCoO_2 y LiNiO_2 , y LiMn_2O_4 y LiNiO_2 .
40

[0168] Con el fin de potenciar la seguridad en la sobrecarga y la propiedad de ciclos y hacer posible usar la batería a una potencia eléctrica de carga de 4,3 V o más, una parte del óxido metálico complejo de litio puede estar sustituido con otros elementos. Por ejemplo, una parte de cobalto, manganeso y níquel puede sustituirse con al menos un elemento de Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn, Cu, Bi, Mo, La y similares, y una parte de O puede
45 sustituirse con S y F, o el óxido metálico complejo de litio puede recubrirse con un compuesto que contiene los otros elementos anteriores.

[0169] Entre ellos se prefieren los óxidos metálicos complejos de litio que pueden usarse a un potencial de carga eléctrica de 4,3 V o más basado en Li en el electrodo positivo en un estado completamente cargado, tal como
50 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 , y son más preferidos los óxidos metálicos complejos de litio que pueden usarse a 4,4 V o más, tales como disoluciones sólidas con $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (a condición de que M sea al menos un elemento seleccionado de Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn y Cu, $0,001 \leq x \leq 0,05$), $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$, Li_2MnO_3 y LiM_2 (M es metal de transición, tal como Co, Ni, Mn, Fe y similares). Si se usan óxidos metálicos complejos de litio que son operados a un mayor voltaje cargado, particularmente es probable que se reduzcan las
55 características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura debido a la reacción con la solución electrolítica en carga, pero en la batería secundaria de litio según la presente invención puede inhibirse que se reduzcan las características electroquímicas anteriores.

[0170] Particularmente en un caso del electrodo positivo que contiene Mn, tiende a ser probable que la batería
60 aumente en resistencia a medida que se eluyen los iones Mn del electrodo positivo y, por tanto, tiende a ser probable que se reduzcan las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura, pero en la batería secundaria de litio según la presente invención puede inhibirse que se reduzcan las características electroquímicas anteriores y, por tanto, se prefiere.

65 **[0171]** Además, también puede usarse un fosfato tipo olivino que contiene litio como material activo del electrodo

positivo. En particular, se prefiere un fosfato tipo olivino que contiene litio que contiene al menos uno seleccionado de hierro, cobalto, níquel y manganeso. Ejemplos específicos de los mismos incluyen LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 y similares.

- 5 **[0172]** Una parte de los fosfatos tipo olivino que contienen litio anteriores puede estar sustituida con otros elementos, y una parte de hierro, cobalto, níquel y manganeso puede estar sustituida con al menos un elemento seleccionado de Co, Mn, Ni, Mg, Al, B, Ti, V, Nb, Cu, Zn, Mo, Ca, Sr, W, Zr y similares, o pueden recubrirse con un compuesto que contiene cualquiera de los otros elementos anteriores o con un material de carbono. Entre ellos se prefiere LiFePO_4 o LiMnPO_4 .
- 10 **[0173]** Por tanto, el fosfato tipo olivino que contiene litio anterior también puede usarse, por ejemplo, en una mezcla con el material activo del electrodo positivo descrito anteriormente.

[0174] Por tanto, el electrodo positivo para la batería primaria de litio incluye óxidos o compuestos de calcógeno de uno o más elementos metálicos, tales como 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 y similares, compuestos de azufre, tales como SO_2 , SOCl_2 y similares, fluoruros de carbono (fluoruro de grafito) representados por la fórmula $(\text{CF}_x)_n$ y similares. Entre ellos se prefieren MnO_2 , V_2O_5 y fluoruros de grafito.

- 20 **[0175]** Un agente electroconductor para el electrodo positivo no debe limitarse específicamente en tanto que sea un material conductor de electrones que no provoque cambio químico a la solución electrolítica. Incluye, por ejemplo, grafitos, tales como grafitos naturales (grafitos escamosos y similares), grafitos artificiales y similares y negros de carbón, tales como negros de acetileno, negros de Ketjen, negros de canal, negros de horno, negros de lámpara, negros térmicos y similares. Por tanto, los grafitos y los negros de carbón pueden usarse en una mezcla adecuada.
- 25 Una cantidad de adición del agente electroconductor a la mezcla de electrodo positivo es preferentemente del 1 al 10 % en masa, particularmente preferentemente del 2 al 5 % en masa.

[0176] El electrodo positivo puede producirse mezclando el material activo del electrodo positivo descrito anteriormente con el agente electroconductor, tal como negros de acetileno, negros de carbón y similares, y un aglutinante, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímeros (SBR) de estireno y butadieno, copolímeros (NBR) de acrilonitrilo y butadieno, carboximetilcelulosa (CMC), terpolímeros de etileno/propileno/dieno y similares, añadiendo un disolvente de alto punto de ebullición, tal como 1-metil-2-pirrolidona y similares a la mezcla y amasándola para preparar una mezcla de electrodo positivo, luego recubriendo la mezcla de electrodo positivo anterior sobre un colector, tal como una lámina de aluminio, una placa de listón hecha de inoxidable y similares, secando y sometiéndola a moldeo por presión y luego sometiéndola a tratamiento por calentamiento a una temperatura de 50 a 250 °C durante aproximadamente 2 horas a vacío.

[0177] Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo positivo tiene normalmente 1,5 g/cm³ o más, y con el fin de potenciar adicionalmente una capacidad de la batería, tiene preferentemente 2 g/cm³ o más, más preferentemente 3 g/cm³ o más, y adicionalmente preferentemente 3,6 g/cm³ o más. Un límite superior de la misma es preferentemente 4 g/cm³ o menos.

[0178] Al igual que el material activo del electrodo negativo para la batería secundaria de litio, el metal de litio, las aleaciones de litio, materiales de carbono que pueden absorber y liberar litio (carbonos grafitizables, carbonos no grafitizables en los que un espaciado de la red cristalina (002) (d_{002}) es 0,37 nm o más, grafitos en los que un espaciado de la red cristalina (002) (d_{002}) es 0,34 nm o menos), estaño (sustancia simple), compuestos de estaño, silicio (sustancia simple), compuestos de silicio, compuestos de titanato de litio, tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y similares puede usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

50 **[0179]** Entre ellos, materiales de carbono de alta cristalinidad, tales como grafitos artificiales, grafitos naturales y similares, se usan adicionalmente preferentemente en términos de una capacidad de absorber y liberar litio, y materiales de carbono que tienen una estructura cristalina tipo grafito en los que un espaciado de la red cristalina (002) (d_{002}) es 0,340 nm (nanómetros) o menos, especialmente 0,335 a 0,337 nm, se usan particularmente preferentemente.

55 **[0180]** Una relación (I (110)/I (004)) de una intensidad de pico I (110) de un plano (110) y una intensidad de pico I (004) de un plano (004) en el cristal del grafito que se obtienen a partir de difracción de rayos X de la hoja de electrodo negativo sometida a moldeo por presión de manera que una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo sea 1,5 g/cm³ o más se controla a 0,01 o más usando partículas de grafito artificial que tienen una estructura voluminosa en la que finas partículas de grafito aplanadas plurales se ponen juntas o se combinan de forma no paralela entre sí, o partículas de grafito obtenidas ejerciendo repetidamente una acción mecánica, tal como una fuerza compresiva, una fuerza de fricción, una fuerza de cizallamiento y similares sobre partículas de grafito natural escamoso para someterlas a tratamiento de esferoidización, por lo que mejoran las características electroquímicas en otro intervalo más amplio de temperatura y, por tanto, se prefiere. La relación es más preferentemente 0,05 o más, adicionalmente preferentemente 0,1 o más. Por tanto, la hoja de electrodo negativo se

trata demasiado en un cierto caso y se reduce en cristalinidad para reducir una capacidad de descarga de la batería y, por tanto, un límite superior del mismo es preferentemente 0,5 o menos, más preferentemente 0,3 o menos.

5 **[0181]** Por tanto, un material de carbono de alta cristalinidad (material central) se recubre preferentemente con un material de carbono de menor cristalinidad que el material de carbono superior (material central), ya que mejoran las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura. Puede confirmarse una cristalinidad del material de carbono para el recubrimiento por TEM.

10 **[0182]** Si se usa un material de carbono de alta cristalinidad, tiende a reaccionar con una solución electrolítica no acuosa en carga para reducir las características electroquímicas a baja temperatura o alta temperatura debido a un aumento en la resistencia interfacial, pero en la batería secundaria de litio según la presente invención mejoran las características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura.

15 **[0183]** Por tanto, los compuestos metálicos que pueden absorber y liberar litio como material activo del electrodo negativo incluyen compuestos que contienen al menos un elemento metálico, tal como Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba y similares. Los anteriores compuestos metálicos pueden usarse en cualquier forma de sustancias simples, aleaciones, óxidos, nitruros, sulfuros, boruros, aleaciones con litio y similares, y se prefiere cualquiera de las sustancias simples, las aleaciones, los óxidos y las aleaciones con litio, ya que la capacidad puede elevarse. Entre ellos se prefieren compuestos metálicos que contienen al menos un
20 elemento seleccionado de Si, Ge y Sn, y son particularmente preferidos los compuestos metálicos que contienen al menos un elemento seleccionado de Si y Sn, ya que la batería puede aumentarse en una capacidad.

[0184] El electrodo negativo puede producirse usando el mismo agente electroconductor, aglutinante y disolvente de alto punto de ebullición como se usa en la preparación del electrodo positivo, amasándolos para preparar una
25 mezcla de electrodo negativo, luego recubriendo la meza de electrodo negativo superior sobre una lámina de cobre y similares en un colector, secando, sometiéndola a moldeo por presión y luego sometiéndola a tratamiento térmico a una temperatura de 50 a 250 °C durante aproximadamente 2 horas a vacío.

[0185] Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo es normalmente 1,1 g/cm³ o más, y
30 con el fin de potenciar adicionalmente una capacidad de la batería, es preferentemente 1,5 g/cm³ o más, particularmente preferentemente 1,7 g/cm³ o más. Un límite superior de la misma es preferentemente 2 g/cm³ o menos.

[0186] Por tanto, el material activo del electrodo negativo para la batería primaria de litio incluye metal de litio o
35 aleaciones de litio.

[0187] Una estructura de la batería de litio no debe limitarse específicamente, y puede aplicarse a una batería tipo botón, una batería tipo cilindro, una batería de forma cuadrada, una batería tipo laminada que tiene un separador de una sola capa o multicapa.
40

[0188] El separador para baterías no debe limitarse específicamente, y pueden usarse películas porosas finas de una sola capa o laminadas de poliolefinas, tales como polipropileno, polietileno y similares, telas tejidas, telas sin tejer y similares.

45 **[0189]** La batería secundaria de litio en la presente invención también es excelente en características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura cuando un voltaje de carga final es 4,2 V o más, especialmente 4,3 V o más, y también tiene buenas características en 4,4 V o más. El voltaje de descarga final puede ser normalmente 2,8 V o más, adicionalmente 2,5 V o más, y en la batería secundaria de litio en la presente invención puede ser 2,0 V o más. Un valor de corriente de la misma no debe limitarse específicamente, y se usa en
50 un intervalo de normalmente 0,1 a 30 C. Por tanto, la batería secundaria de litio en la presente invención puede cargarse y descargarse a -40 a 100 °C, preferentemente -10 a 80 °C.

[0190] En la presente invención, procedimientos en los que se proporciona una válvula de seguridad en una tapa de la batería y en los que se forma un corte sobre la misma, tales como una lata de batería, una junta y similares
55 pueden emplearse como medida para un aumento en una presión interna de la batería de litio. Por tanto, un mecanismo de corte de corriente que detecta una presión interna de la batería para cortar una corriente puede proporcionarse en una tapa de la batería como medida de seguridad para prevenir la sobrecarga.

Segundo elemento electroquímico (condensador de doble capa eléctrica):

60

[0191] Es un elemento electroquímico que almacena energía haciendo uso de una capacitancia de doble capa eléctrica en la superficie de separación entre una solución electrolítica y un electrodo en su interior. Un ejemplo de la presente invención es un condensador de doble capa eléctrica. El material activo del electrodo más típico usado para el anterior elemento electroquímico es carbono activo. La capacitancia de doble capa aumenta
65 aproximadamente proporcionalmente al área superficial.

Tercer elemento electroquímico:

5 **[0192]** Es un elemento electroquímico que almacena energía haciendo uso de reacción de dopaje/desdopaje de un electrodo en su interior. Un material reactivo de electrodo usado para el elemento electroquímico anterior incluye óxidos metálicos, tales como óxido de rutenio, óxido de iridio, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, óxido de cobre y similares, y polímeros conjugados en π , tales como poliácenos, derivados de politiofenos y similares. Los condensadores producidos usando los materiales activos de electrodo anteriores pueden almacenar energía generada por reacción de dopaje/desdopaje de un electrodo.

10 Cuarto elemento electroquímico (condensador de ión litio):

15 **[0193]** Es un elemento electroquímico que almacena energía haciendo uso de intercalación de iones litio en materiales de carbono, tales como grafito y similares que es el electrodo negativo. Se llama un condensador de ión litio (LIC). El electrodo positivo incluye, por ejemplo, electrodos producidos haciendo uso de una doble capa eléctrica entre un electrodo de carbono activo y una solución electrolítica en su interior, o electrodos producidos haciendo uso de reacción de dopaje/desdopaje de electrodos de polímeros conjugados en π en su interior. Al menos una sal de litio, tal como LiPF_6 y similares, está contenida en la solución electrolítica.

20 **[0194]** El compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (I) o (II) puede sintetizarse por el siguiente procedimiento, pero no debe limitarse al presente procedimiento.

25 **[0195]** Un procedimiento descrito en, por ejemplo, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 No. 8, página 1201 a 1208, 1991, en el que se hace reaccionar alcohol con haluro de sulfonilo en un disolvente bajo la presencia de una base puede aplicarse como procedimiento sintético para el compuesto de éster sulfónico.

Ejemplos

30 **[0196]** Ejemplos de disoluciones electrolíticas preparadas usando los compuestos de éster sulfónico de la presente invención se muestran más adelante, pero la presente invención no debe limitarse a estos ejemplos.

[0197] Las propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura y la propiedad de ciclos a baja temperatura se evaluaron por los siguientes procedimientos.

Evaluación de las propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura:

35 Capacidad de descarga inicial:

40 **[0198]** Se usó una batería tipo botón producida mediante el procedimiento descrito anteriormente y se cargó a una corriente constante de 1C y un voltaje constante hasta un voltaje final de 4,2 V durante 3 horas en una cámara termostática de 25 °C y la temperatura de la cámara termostática se redujo a 0 °C. La batería se descargó hasta un voltaje final de 2,75 V a una corriente constante de 1C para determinar una capacidad de descarga inicial a 0 °C.

Prueba de carga y almacenamiento a alta temperatura:

45 **[0199]** A continuación, la anterior batería tipo botón se cargó a una corriente constante de 1C y un voltaje constante hasta un voltaje final de 4,2 V durante 3 horas en una cámara termostática de 85 °C, y se almacenó durante 3 días en un estado de mantenimiento a 4,2 V. Entonces, la batería se puso en la cámara termostática de 25 °C y se descargó una vez a una corriente constante de 1C hasta un voltaje final de 2,75 V.

50 Capacidad de descarga después de cargar y almacenar a alta temperatura:

[0200] Además, después de eso, la capacidad de descarga a 0 °C después de cargar y almacenar a alta temperatura se determinó del mismo modo que midiendo la capacidad de descarga inicial. Propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura:

55 **[0201]** Las propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura se determinaron a partir de la siguiente tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C:

60 **Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de cargar y almacenar a alta temperatura**
= (capacidad de descarga a 0 °C después de cargar y almacenar a alta temperatura) / (capacidad de descarga inicial a 0 °C) x 100

Evaluación de la propiedad de ciclos a baja temperatura:

65 **[0202]** Se usó una batería tipo botón producida mediante el procedimiento descrito anteriormente y se cargó a una

corriente constante de 1C y un voltaje constante hasta un voltaje final de 4,2 V durante 3 horas en una cámara termostática de 25 °C, y luego se descargó a una corriente constante de 1C hasta un voltaje final de 2,75 V para así llevar a cabo el preciclo. A continuación, la batería se cargó a una corriente constante de 1C y un voltaje constante hasta un voltaje final de 4,2 V durante 3 horas en la cámara termostática de 0 °C, y luego se descargó a una corriente constante de 1C hasta un voltaje final de 2,75 V. Esto se repitió hasta que alcanzó 50 ciclos. Entonces, la tasa de retención de la capacidad de descarga (%) a 0 °C después de 50 ciclos se determinó según la siguiente ecuación:

Tasa de retención de la capacidad de descarga (%) a 0 °C (%) después de 50 ciclos = (capacidad de descarga en el 50° ciclo a 0 °C) / (capacidad de descarga en el 1° ciclo a 0 °C) x 100

Ejemplos I-1 a I-21 (I de la invención) y Ejemplos comparativos I-1 a I-3

[0203] Producción de batería secundaria de ión litio:

15

Se mezclaron LiCoO₂: 94 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 3 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 3 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Esta pasta de mezcla de electrodo positivo se recubrió sobre una superficie de una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo positivo fue 3,6 g/cm³. Además, el 95 % en masa del grafito artificial (d₀₀₂ = 0,335 nm, material activo del electrodo negativo) recubierto con carbono amorfo se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano 5 % en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Esta pasta de mezcla de electrodo negativo se recubrió sobre una superficie de una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo fue 1,5 g/cm³. Además, se llevó a cabo medición de la difracción de rayos X usando la hoja de electrodo anterior para producir el hallazgo de que una relación (I (110)/I (004)) de una intensidad de pico I (110) de un plano (110) y una intensidad de pico I (004) de un plano (004) en el cristal de grafito fue 0,1. Entonces, la hoja de electrodo positivo, un separador hecho de película de polietileno porosa fina y la hoja del electrodo negativo se laminaron sobre la misma en este orden, y las disoluciones electrolíticas no acuosas que tienen composiciones descritas en la Tabla I-1 y Tabla I-2 se añadieron a la misma para producir baterías 2032 tipo botón.

20

25

30

35

[0204] Las condiciones de producción y los resultados de evaluación de las baterías se muestran en la Tabla I-1 y la Tabla I-2.

Tabla I-1

	Composición de la composición de sal de electrolito de disolución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (1)	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (2)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo I-1	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	0,01	ninguno	-	ninguno	-	74
Ejemplo I-2	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	78
Ejemplo I-3	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	3	ninguno	-	ninguno	-	76
Ejemplo I-4	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	76
Ejemplo I-5	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de butano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	71
Ejemplo I-6	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	73
Ejemplo I-7	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 1-cilopropiletilo	1	ninguno	-	ninguno	-	75
Ejemplo I-8	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanodisulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo)	1	ninguno	-	ninguno	-	80
Ejemplo I-9	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	etano-1,2-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo)	1	ninguno	-	ninguno	-	79
Ejemplo I-10	1M LiPF ₆ EC/EFC/VC/DMC/MEC (18/10/2/40/30)	4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	81
Ejemplo I-11	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	*2	2	ninguno	-	80
Ejemplo I-12	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	*3	1	81
Ejemplo comparativo I-1	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	ninguno	-	ninguno	-	ninguno	-	60
Ejemplo comparativo I-2	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de metilo	1	ninguno	-	ninguno	-	63
Ejemplo comparativo I-3	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de propano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	65

*1: contenido (% en peso) en disolución electrolítica no acuosa

*2: t-amilbenceno, *3: 2-óxido de 4-(metilsulfoniometil)-1,3-dioxatiolano

Tabla I-2

	Composición de la composición de la solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (1)	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (2)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo I-13	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de propano-2-ilo	1	*2	2	ninguno	-	71
Ejemplo I-14	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de propano-2-ilo	1	*2	2	ninguno	-	70
Ejemplo I-15	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanodisulfonato de bis(propano-2-ilo)	1	*2	2	ninguno	-	74
Ejemplo I-16	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de propano-2-ilo	1	ninguno	-	*3	1	73
Ejemplo I-17	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de propano-2-ilo	1	ninguno	-	- *3	1	71
Ejemplo I-18	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanodisulfonato de bis(propano-2-ilo)	1	ninguno	-	*3	1	75
Ejemplo I-19	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	4-metilbencenosulfonato de propano-2-ilo	1	*2	0,5	*3	0,5	74
Ejemplo I-20	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de propano-2-ilo	1	*2	0,5	*3	0,5	73
Ejemplo I-21	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanodisulfonato de bis(propano-2-ilo)	1	*2	0,5	*3	0,5	77
Ejemplo comparativo I-3	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	65

*1: contenido (% en peso) en disolución electrolítica no acuosa

*2: t-amilbenceno, *3: 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatolano

Ejemplos I-22 y I-23 (I de la invención) y Ejemplos comparativos I-4

- [0205]** Se usó silicio (sustancia simple) (material activo del electrodo negativo) en lugar del material activo del electrodo negativo usado en el Ejemplo I-2 y Ejemplo comparativo I-1 para producir una hoja de electrodo negativo.
- 5 Se mezclaron silicio (sustancia simple): 80 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 15 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo I-2 y Ejemplo comparativo I-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo negativo anterior se recubrió sobre una lámina de
- 10 cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión y que se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla I-3.

Tabla I-3

	Composición de la composición de sal de electrolito de disolución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (1)	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (2)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo I-22	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	62
Ejemplo I-23	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	*2	0,5	*3	0,5	70
Ejemplo comparativo I-4	1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	ninguno	-	ninguno	-	ninguno	-	52

*1: contenido (% en peso) en disolución electrolítica no acuosa
 *2: t-amilbenceno, *3: 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatolano

Ejemplos I-24 y I-25 (I de la invención) y Ejemplos comparativos I-5

[0206] Se usó LiFePO_4 (material activo del electrodo positivo) recubierto con carbono amorfo en lugar del material activo del electrodo positivo usado en los Ejemplos I-2 y Ejemplo comparativo I-1 para producir una hoja de electrodo positivo. Se mezclaron LiFePO_4 recubierto con carbono amorfo: 90 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 5 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en los Ejemplos I-2 y el Ejemplo comparativo I-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo positivo anterior se recubrió sobre una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, seguido de perforación a un tamaño indicado para producir una hoja de electrodo positivo, y que se controlaron a un voltaje de carga final a 3,6 V y un voltaje de descarga final a 2,0 V en la evaluación de las baterías. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla I-3.

Tabla I-4

	Composición de la composición de sal de electrolito de disolución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (1)	Cantidad de adición*1	Otros aditivos (2)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo I-24	1M LIPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	ninguno	-	ninguno	-	74
Ejemplo I-25	1M LIPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo	1	*2	0,5	*3	0,5	82
Ejemplo comparativo I-5	1M LIPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	ninguno	-	ninguno	-	ninguno	-	66

*1: contenido (% en peso) en disolución electrolítica no acuosa
 *2: t-amilbenceno, *3: 2-óxido de 4-(metilsulfonilmetil)-1,3,2-dioxatolano

[0207] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos I-1 a I-10 mejoraron notablemente en propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en comparación con las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos comparativos 1 en los que no se añadieron aditivos y los Ejemplos comparativos 2 en los que se añadió metanosulfonato de metilo que no tiene protón metino sobre un átomo de carbono que tiene un grupo sulfoniloxi unido al mismo. Estuvo claro de las cuestiones anteriores que los efectos de la presente invención fueron efectos peculiares para los compuestos de éster sulfónico que tienen un protón metino sobre un átomo de carbono al que se unió un grupo sulfoniloxi.

[0208] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos I-13 a I-21 que contienen como otros aditivos el compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono se unió a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o el compuesto que contiene un grupo S=O que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado mejoraron en propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en comparación con la batería secundaria de litio producida en los Ejemplos comparativos I-3 en los que no estuvieron contenidos otros aditivos.

[0209] Por tanto, a partir de las comparaciones de los Ejemplos I-22 y I-23 con el Ejemplo comparativo I-4, y Ejemplos I-24 y I-25 con el Ejemplo comparativo I-5, también se observa el mismo efecto en un caso en el que se usó Si para el electrodo negativo y un caso en el que se usó fosfato de hierro tipo olivino que contiene litio para el electrodo positivo. Por consiguiente, es evidente que los efectos de la presente invención no son efectos que dependan del electrodo positivo y electrodo negativo específico.

[0210] Además, las disoluciones electrolíticas no acuosas de I de la invención descritas anteriormente también tienen un efecto de mejorar las propiedades de descarga en un amplio intervalo de temperatura en las baterías primarias de litio.

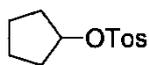
Ejemplos II-1 a II-12 (II de la invención) y Ejemplos comparativos II-1 a II-2

[0211] Producción de batería secundaria de ión litio:

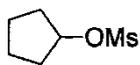
Se mezclaron LiCoO_2 : 94 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 3 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 3 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Esta pasta de mezcla de electrodo positivo se recubrió sobre una superficie de una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo positivo fue $3,6 \text{ g/cm}^3$. Además, el 95 % en masa del grafito artificial ($d_{002} = 0,335 \text{ nm}$, material activo del electrodo negativo) recubierto con carbono amorfo se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano 5 % en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Esta pasta de mezcla de electrodo negativo se recubrió sobre una superficie de una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo fue $1,5 \text{ g/cm}^3$. Además, se llevó a cabo medición de la difracción de rayos X usando la hoja de electrodo anterior para producir el hallazgo de que una relación $I(110)/I(004)$ de una intensidad de pico $I(110)$ de un plano (110) y una intensidad de pico $I(004)$ de un plano (004) en el cristal de grafito fue 0,1. Entonces, la hoja de electrodo positivo, un separador hecho de película de polietileno porosa fina y la hoja del electrodo negativo se laminaron sobre la misma en este orden, y se añadieron las disoluciones electrolíticas no acuosas que tienen las composiciones descritas en la Tabla II-1 y Tabla II-2 a la misma para producir baterías 2032 tipo botón.

[0212] Las condiciones de producción y los resultados de evaluación de las baterías se muestran en la Tabla II-1 y la Tabla II-2.

[0213] En la Tabla II-1 a Tabla II-4, los números de compuesto y las estructuras de los compuestos de éster sulfónico representados por la fórmula (IV) que se usaron en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran más adelante. Ms en las siguientes fórmulas representa un grupo metanosulfonilo y Tos representa un grupo 4-metilbencenosulfonilo (también denominado un grupo p-toluenosulfonilo).



[1]



[2]



[3]

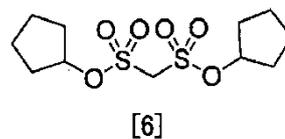
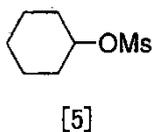
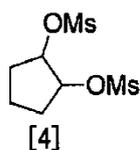


Tabla II-1

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico (I)	Cantidad de adición * 1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo II-1	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	0,01	74
Ejemplo II-2	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	1	80
Ejemplo II-3	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	3	78
Ejemplo I-4	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de ciclopentilo [2]	1	77
Ejemplo II-5	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de biciclo[2,2,1] heptano-2-ilo [3]	1	78
Ejemplo II-6	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	dimetanosulfonato de ciclopentano-1,2-diilo [4]	1	75
Ejemplo I-7	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de ciclohexilo [5]	1	73
Ejemplo II-8	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanodisulfonato de dicyclopentano [6]	1	82
Ejemplo II-9	1,2M LiPF ₆ EC/FEC/VC/DMC/MEC (18/10/2/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	1	82
Ejemplo comparativo II-1	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	ninguno	-	62
Ejemplo comparativo II-2	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de metilo [6]	-	66

*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

5

Tabla II-2

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster sulfónico	Cantidad de adición*1	Otros aditivos	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo II-10	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de ciclopentilo [2]	1	t-amilbenceno	81
Ejemplo II-11	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de ciclopentilo [2]	1	bifenilo	80
Ejemplo II-12	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	metanosulfonato de ciclopentilo [2]	1	adiponitrilo	82

*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

Ejemplo II-13 (II de la invención) y Ejemplo comparativo II-3

- 10 [0214] Se usó silicio (sustancia simple) (material activo del electrodo negativo) en lugar del material activo del electrodo negativo usado en el Ejemplo II-2 y el Ejemplo comparativo II-1 para producir una hoja de electrodo negativo. Se mezclaron silicio (sustancia simple): 80 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor):

15 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo II-2 y Ejemplo comparativo II-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo negativo anterior se recubrió sobre una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión y que se perforó a un tamaño indicado para producir una hoja de electrodo negativo. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla II-3.

Tabla II-3

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa	Compuesto de éster sulfónico (I)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo II-13	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	1	70
Ejemplo comparativo II-3	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	ninguno	-	54

*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

10 Ejemplo II-14 (II de la invención) y Ejemplo comparativo II-4

[0215] Se usó LiFePO₄ (material activo del electrodo positivo) recubierto con carbono amorfo en lugar del material activo del electrodo positivo usado en los Ejemplos 2 y el Ejemplo comparativo 1 para producir una hoja de electrodo positivo. Se mezclaron LiFePO₄ recubierto con carbono amorfo: 90 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 5 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo II-2 y Ejemplo comparativo II-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo positivo anterior se recubrió sobre una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, seguido de perforación a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo y que se controlaron a un voltaje de carga final a 3,6 V y un voltaje de descarga final a 2,0 V en la evaluación de las baterías. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla II-4.

Tabla II-4

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa	Compuesto de éster sulfónico (I)	Cantidad de adición*1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo II-14	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	4-metilbencenosulfonato de ciclopentilo [1]	1	81
Ejemplo comparativo II-4	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)	ninguno	-	67

*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

25

[0216] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos II-1 a II-9 mejoraron notablemente en propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en comparación con las baterías secundarias de litio producidas en el Ejemplo comparativo 1 en el que no se añadieron los aditivos y Ejemplo comparativo II-2 en el que se añadió metanosulfonato de metilo que no tiene protón metino sobre un átomo de carbono que tiene un grupo sulfoniloxi unido al mismo. Estuvo claro de las cuestiones anteriores que los efectos de la presente invención fueron efectos peculiares a los compuestos de éster sulfónico que tienen un protón metino sobre un átomo de carbono de un grupo cicloalquilo al que se unió un grupo sulfoniloxi.

[0217] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos II-10 a II-12 que contienen nitrilo y los compuestos aromáticos como los otros aditivos mejoraron notablemente en propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en comparación con la batería secundaria de litio producida en el Ejemplo II-4 en el que no estuvieron contenidos los otros aditivos. Se usó metanosulfonato de ciclopentilo como compuesto de éster sulfónico en los ejemplos, y cuando se usaron los otros compuestos de éster sulfónico representados por la fórmula (I), también se proporciona el mismo efecto.

40

[0218] Por tanto, de las comparaciones del Ejemplo II-13 con el Ejemplo comparativo II-3 y el Ejemplo II-14 con el

Ejemplo comparativo II-4, también se observa el mismo efecto en un caso en el que se usó Si para el electrodo negativo y un caso en el que se usó fosfato de hierro tipo olivino que contiene litio para el electrodo positivo. Por consiguiente, es evidente que los efectos de la presente invención no son efectos que dependan del electrodo positivo y electrodo negativo específico.

5

[0219] Además, las disoluciones electrolíticas no acuosas de II de la invención descritas anteriormente también tienen un efecto de mejorar las propiedades de descarga en un amplio intervalo de temperatura en las baterías primarias de litio.

10 **[0220]** A continuación deben mostrarse los ejemplos sintéticos de los compuestos de éster sulfónico de III de la invención y los ejemplos de disoluciones electrolíticas preparadas usando los mismos.

[0221] Los compuestos de alcohol que son materiales de partida del compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (V) pueden estar disponibles como productos comerciales, y también pueden sintetizarse por 15 procedimientos convencionales existentes. Los procedimientos descritos en Tetrahedron Asymmetry, vol. 4, nº 5, página 925 a 930, 1993, pueden aplicarse como ejemplos sintéticos.

[0222] Procedimientos descritos en, por ejemplo, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, nº 2, nº 8, página 1201 a 1208, 1991, en los que alcoholes se hacen reaccionar con haluro de sulfonilo en un disolvente bajo 20 la presencia de una base pueden aplicarse como procedimiento sintético para los compuestos de éster sulfónico.

Ejemplo III-1 sintético (síntesis de dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo)

25 **[0223]** Se disolvieron pentano-2,3-diol 1,04 g (10,0 moles) y trietilamina 2,23 g (22,0 moles) en 40 ml de cloruro de metileno y se añadió cloruro de metanosulfonilo 2,52 g (22,0 moles) gota a gota a la misma en un intervalo de 0 a 5 °C y se agitó a 0 °C durante 30 minutos. Después de confirmarse que los materiales de partida se habían agotado por análisis de cromatografía de gases, la fase orgánica se lavó con 20 ml de agua y luego 20 ml de una disolución de sal saturada. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se concentró a presión reducida. El residuo se refinó por cromatografía en columna (Wako Gel C-200, eluido con hexano/acetato de etilo = 2/1) para 30 obtener 2,24 g de dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo (líquido naranja pálido; compuesto novedoso) que fue el producto elegido como diana (rendimiento: 86 %).

La RMN ¹H de dimetanosulfonato del pentano-2,3-diilo así obtenido se midió para confirmar una estructura del mismo.

35 RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,95 a 4,78 (m, 1H), 4,73 a 4,57 (m, 1H), 3,11 a 3,07 (m, 6H), 1,96 a 1,65 (m, 2H), 1,43 a 1,37 (m, 3H), 1,03 a 0,98 (m, 3H)

Ejemplos III-1 a III-13 (III de la invención) y Ejemplos comparativos III-1 y III-2

Producción de batería secundaria de ión litio:

40

[0224] Se mezclaron LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 94 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor) 3 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) 3 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Esta pasta de mezcla de electrodo positivo se recubrió sobre una superficie de una lámina de aluminio 45 (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo positivo fue 3,6 g/cm³.

[0225] Además, el 95 % en masa del grafito artificial (d₀₀₂ = 0,335 nm, material activo del electrodo negativo) recubierto con carbono amorfo se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano 5 % en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Esta pasta de mezcla de electrodo negativo se recubrió sobre una superficie de una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se perforó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo fue 1,5 g/cm³. Además, se llevó a cabo medición de la difracción de rayos X usando la hoja de electrodo anterior para 50 producir el hallazgo de que una relación (I (110)/I (004)) de una intensidad de pico I (110) de un plano (110) y una intensidad de pico I (004) de un plano (004) en el cristal de grafito fue 0,1. Entonces, la hoja de electrodo positivo, un separador hecho de película de polietileno porosa fina y la hoja del electrodo negativo se laminaron sobre la misma en este orden, y disoluciones electrolíticas no acuosas que tienen composiciones descritas en la Tabla III-1 se añadieron a la misma para producir baterías 2032 tipo botón.

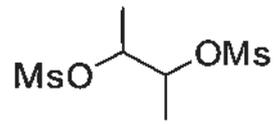
60

[0226] Las condiciones de producción y los resultados de evaluación de las baterías se muestran en la Tabla III-1.

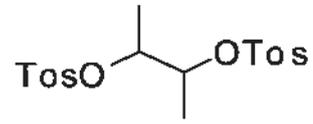
[0227] Los detalles de los compuestos representados por la fórmula (V) o (VI) que se usaron en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran más adelante. Ms en las siguientes fórmulas representa un grupo 65 metanosulfonilo y Tos representa un grupo 4-metilbencenosulfonilo (también denominado un grupo p-

toluenosulfonilo).

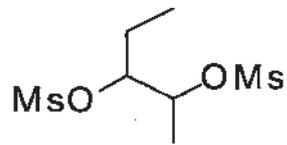
[Fórmula 19]



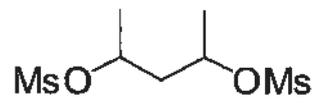
Forma anti : forma sin
(relación másica) = 60 : 40



Forma anti : forma sin
(relación másica) = 60 : 40



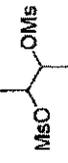
Forma anti : forma sin
(relación másica) = 55 : 45



Forma anti : forma sin
(relación másica) = 70 : 30

Tabla III-1

	Composición de la composición de sal de electrolito de disolución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster disulfónico (I)	Cantidad de adición *1	Compuesto de éster disulfónico (II)	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo III-1	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		0,01	ninguno	-	77
Ejemplo III-2	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	82
Ejemplo III-3	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		3	ninguno	-	79
Ejemplo III-4	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	81
Ejemplo III-5	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	85
Ejemplo III-6	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	83
Ejemplo III-7	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1		2	84
Ejemplo III-8	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1		2	87
Ejemplo III-9	1,2M LiPF ₆ EC/FEC/VC/DMC/MEC (18/10/2/50/20)		1	ninguno	-	85
Ejemplo III-10	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 1 % en peso de t-amilbenceno + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	85
Ejemplo III-11	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,05 % en peso de bifenilo + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	84
Ejemplo III-12	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,5 % en peso de adiponitrilo + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	86
Ejemplo III-13	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,5 % en peso de 1,3-propano-sultona + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	87
Ejemplo comparativo III-1	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂	ninguno	-	ninguno	-	67

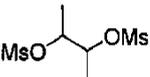
	Composición de la composición de sal de electrolito de disolución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de éster disulfónico (I)	Cantidad de adición *1	Compuesto de éster disulfónico (II)	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo comparativo III-2	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂	ninguno	-		3	70

*1: contenido (% en peso) en disolución electrolítica no acuosa

Ejemplo III-14 (III de la invención) y Ejemplo comparativo III-3

[0228] Se usó silicio (sustancia simple) (material activo del electrodo negativo) en lugar del material activo del electrodo negativo usado en los Ejemplos III-2 y el Ejemplo comparativo III-1 para producir una hoja de electrodo negativo. Se mezclaron silicio (sustancia simple) 80 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor) 15 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo III-2 y el Ejemplo comparativo III-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo negativo anterior se recubrió sobre una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión y que se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla III-2.

Tabla III-2

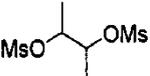
	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa	Compuesto de éster disulfónico (I)	Cantidad de adición *1	Compuesto de éster disulfónico (II)	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo III-14	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	71
Ejemplo comparativo III-3	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂	ninguno	-	ninguno	-	56

*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

15 Ejemplo III-15 (III de la invención) y Ejemplo comparativo III-4

[0229] Se usó LiFePO₄ (material activo del electrodo positivo) recubierto con carbono amorfo en lugar del material activo del electrodo positivo usado en el Ejemplo III-2 y el Ejemplo comparativo 1 para producir una hoja de electrodo positivo. Se mezclaron LiFePO₄ recubierto con carbono amorfo 90 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor) 5 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo III-2 y el Ejemplo comparativo III-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo positivo anterior se recubrió sobre una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, seguido de perforación en un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo y que se controlaron un voltaje de carga final a 3,6 V y un voltaje de descarga final a 2,0 V en la evaluación de las baterías. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla III-3.

Tabla III-3

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa	Compuesto de éster disulfónico (I)	Cantidad de adición *1	Compuesto de éster disulfónico (II)	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo III-15	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂		1	ninguno	-	85
Ejemplo comparativo III-4	1,2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20) + 0,4 % en peso de CO ₂	ninguno	-	ninguno	-	71

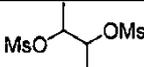
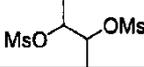
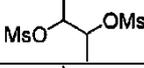
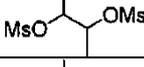
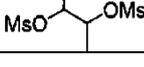
*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa

Ejemplos III-16 a III-20 (III de la invención) y Ejemplo comparativo III-5

[0230] Se usó LiMn_2O_4 (material activo del electrodo positivo) en lugar del material activo del electrodo positivo usado en el Ejemplo III-2 y el Ejemplo comparativo III-1 para producir una hoja de electrodo positivo. Se mezclaron LiMn_2O_4 88 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor) 6 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) 6 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo III-2 y el Ejemplo comparativo III-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo positivo anterior se recubrió sobre una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, que se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo, que una relación másica de una forma anti y una forma sin de dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo añadida a la disolución de electrodo no acuosa se cambió como se muestra en la Tabla III-4 y que tanto la capacidad de descarga inicial como las propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en la evaluación de las baterías se midieron a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ para determinar la tasa de retención de la capacidad de descarga a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (%) después de cargar y almacenar a alta temperatura según la siguiente ecuación. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla III-4.

Tasa de retención de la capacidad de descarga a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (%) después de cargar y almacenar a alta temperatura = (capacidad de descarga a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ después de cargar y almacenar a alta temperatura) / (capacidad de descarga inicial a $-30\text{ }^\circ\text{C}$) x 100

Tabla III-4

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa	Cantidad de adición del compuesto de éster disulfónico (I) (% en masa)	Forma anti : forma sin (relación másica)	Tasa de retención de la capacidad de descarga a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura
Ejemplo III-16	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)		100 : 0	69
Ejemplo III-17	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)		95 : 5	74
Ejemplo III-18	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)		60 : 40	75
Ejemplo III-19	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)		5 : 95	71
Ejemplo III-20	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)		0 : 100	67
Ejemplo comparativo III-5	1,2M $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC/MEC}$ (30/35/35)	ninguno	-	49

[0231] Respecto a una relación másica de la forma anti y la forma sin de dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo añadido a la disolución de electrodo no acuoso descrita anteriormente, los materiales de partida de diol correspondientes de la forma anti y la forma sin se usaron para sintetizarlos, por lo que la forma anti y la forma sin de dimetanosulfonato de butano-2,3-diilo que tiene cada una un contenido del 100 % se sintetizaron respectivamente, y se usaron en una mezcla que tiene una relación másica mostrada en la Tabla III-4.

[0232] Por tanto, las disoluciones electrolíticas no acuosas preparadas en proporciones mostradas en la Tabla III-4 se analizaron por HPLC para hacer que se permitiera confirmar que la forma anti y la forma sin estaban presentes en las mismas composiciones que en las relaciones de adición.

[0233] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos III-1 a III-13 mejoraron notablemente en propiedades a baja temperatura después de cargar y almacenar a alta temperatura en comparación con las baterías secundarias de litio producidas en el Ejemplo comparativo III-1 en los que no se añadieron los aditivos y los Ejemplos comparativos III-2 en los que se añadió dimetanosulfonato de 1,2-propanodiol que tiene un protón metino solo sobre un átomo de carbono que tiene un grupo sulfoniloxi unido al mismo. Estuvo claro de las cuestiones anteriores que los efectos de III de la invención fueron efectos peculiares a los compuestos de éster sulfónico que tienen un protón metino sobre átomos de carbono a los que se unieron dos grupos sulfoniloxi, respectivamente.

[0234] Por tanto, de las comparaciones del Ejemplo III-14 con el Ejemplo comparativo III-3 y el Ejemplo III-15 con el Ejemplo comparativo III-4 también se observa el mismo efecto en un caso en el que se usó Si para el electrodo

negativo y un caso en el que se usó fosfato de hierro tipo olivino que contiene litio para el electrodo positivo. Por consiguiente, es evidente que los efectos de III de la invención no son efectos que dependen del electrodo positivo y electrodo negativo específico.

5 **[0235]** Por tanto, estuvo claro de los Ejemplos III-16 a III-20 que la forma anti del compuesto representado por la fórmula (V) se prefirió algo con respecto a la forma sin del mismo y que se prefirió una mezcla de la forma anti y la forma sin ya que el efecto mejora todavía más.

10 **[0236]** Además, las disoluciones electrolíticas no acuosas de III de la invención también tienen un efecto de mejora de las propiedades de descarga en un amplio intervalo de temperatura en las baterías primarias de litio.

[0237] A continuación deben mostrarse los ejemplos de disoluciones electrolíticas preparadas usando los compuestos de sulfonato de IV de la invención que tienen un átomo de silicio.

15 Ejemplos IV-1 a IV-4 (IV de invención) y Ejemplos comparativos IV-1 a IV-3

[0238] Producción de batería secundaria de ión litio:

20 Se mezclaron LiCoO₂: 94 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 3 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 3 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Esta pasta de mezcla de electrodo positivo se recubrió sobre una superficie de una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo positivo fue 3,6 g/cm³.

25 Además, el 95 % en masa del grafito artificial (d₀₀₂ = 0,335 nm, material activo del electrodo negativo) se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano 5 % en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Esta pasta de mezcla de electrodo negativo se recubrió sobre una superficie de una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Una densidad de partes que excluyen el colector del electrodo negativo fue 1,5 g/cm³.

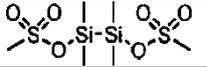
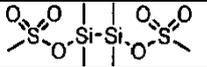
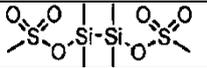
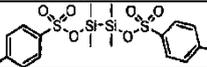
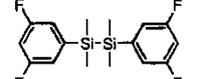
30 Además, se llevó a cabo medición de la difracción de rayos X usando la hoja de electrodo anterior para producir el hallazgo de que una relación (I (110)/I (004)) de una intensidad de pico I (110) de un plano (110) y una intensidad de pico I (004) de un plano (004) en el cristal de grafito fue 0,1. Entonces, la hoja de electrodo positivo, un separador hecho de película de polietileno porosa fina y la hoja del electrodo negativo se laminaron sobre la misma en este orden y se añadieron disoluciones electrolíticas no acuosas que tienen composiciones descritas en la Tabla IV-1 a la misma para producir baterías 2032 tipo botón.

35

[0239] Las condiciones de producción y las características de la batería se muestran en la Tabla IV-1.

40

Tabla IV-1

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura a 85 °C
Ejemplo IV-1	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (25/5/50/20)		0,01	79
Ejemplo IV-2	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (25/5/50/20)		0,08	85
Ejemplo IV-3	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (25/5/50/20)		2	71
Ejemplo IV-4	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (25/5/50/20)		0,08	87
Ejemplo comparativo IV-1	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)	ninguno	0,08	62
Ejemplo comparativo IV-2	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)		0,08	66

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura a 85 °C
Ejemplo comparativo IV-3	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)		0,08	64
*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa				

Ejemplo IV-5 (IV de la invención) y Ejemplo comparativo IV-4

- [0240]** Se usó silicio (sustancia simple) (material activo del electrodo negativo) en lugar del material activo del electrodo negativo usado en el Ejemplo IV-2 y el Ejemplo comparativo IV-1 para producir una hoja de electrodo negativo. Se mezclaron silicio (sustancia simple): 80 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 15 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo IV-2 y el Ejemplo comparativo IV-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo negativo anterior se recubrió sobre una lámina de cobre (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión y que se cortó a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo negativo. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla IV-2.

Tabla IV-2

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura a 85 °C
Ejemplo IV-5	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)		0,08	63
Ejemplo comparativo IV-4	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)	ninguno	0,08	52
*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa				

- 15 Ejemplo IV-6 (IV de la invención) y Ejemplo comparativo IV-5

- [0241]** Se usó LiFePO₄ (material activo del electrodo positivo) recubierto con carbono amorfo en lugar del material activo del electrodo positivo usado en el Ejemplo IV-2 y el Ejemplo comparativo IV-1 para producir una hoja de electrodo positivo. Se mezclaron LiFePO₄ recubierto con carbono amorfo: 90 % en masa y negro de acetileno (agente electroconductor): 5 % en masa y la mezcla se añadió a una disolución preparada disolviendo de antemano poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante): 5 % en masa en 1-metil-2-pirrolidona y se mezclaron para preparar una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjeron baterías tipo botón del mismo modo que en el Ejemplo IV-2 y el Ejemplo comparativo IV-1 para evaluar las baterías, excepto que la pasta de mezcla de electrodo positivo anterior se recubrió sobre una lámina de aluminio (colector), se secó y se sometió a tratamiento a presión, seguido de perforación a un tamaño predeterminado para producir una hoja de electrodo positivo y que se controlaron un voltaje de carga final a 3,6 V y un voltaje de descarga final a 2,0 V en la evaluación de las baterías. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla IV-3.

30 Tabla IV-3

	Composición de la composición de sal de electrolito de solución electrolítica no acuosa (relación de volumen de disolvente)	Compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio	Cantidad de adición *1	Tasa de retención de la capacidad de descarga a 0 °C (%) después de carga y almacenamiento a alta temperatura a 85 °C
Ejemplo IV-6	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)		0,08	79
Ejemplo comparativo IV-5	1,1M LiPF ₆ EC/FEC/DMC/MEC (15/15/50/20)	ninguno	0,08	62
*1: contenido (% en peso) en solución electrolítica no acuosa				

5 [0242] Todas las baterías secundarias de litio producidas en los Ejemplos IV-1 a IV-4 mejoraron notablemente en características electroquímicas en un amplio intervalo de temperatura en comparación con las baterías secundarias de litio producidas en el Ejemplo comparativo IV-1 en el que no se añadió el compuesto de sulfonato que tiene un átomo de silicio, Ejemplo comparativo IV-2 en el que se usó la solución electrolítica no acuosa que contiene 1,2-
10 bis(3,5-difluorofenil)-1,1,2,2-tetrametildisilano descrita en el documento de patente 5 y el Ejemplo comparativo IV-3 en el que se usó la solución electrolítica no acuosa que contiene metanosulfonato de trimetilsililo descrito en el documento de patente 6. Estuvo claro de las cuestiones anteriores que los efectos de IV de la invención fueron efectos peculiares para un caso en el que del 0,001 al 5 % en masa del compuesto de sulfonato específico de la presente invención que tiene un átomo de silicio estuvo contenido en la solución electrolítica no acuosa preparada
15 disolviendo la sal de electrolito en el disolvente no acuoso.

20 [0243] Por tanto, de las comparaciones del Ejemplo IV-5 con el Ejemplo comparativo IV-4 y el Ejemplo IV-6 con el Ejemplo comparativo IV-5 también se observa el mismo efecto en un caso en el que se usó silicio (sustancia simple) Si para el electrodo negativo y un caso en el que se usó fosfato de hierro tipo olivino que contiene litio para el
25 electrodo positivo. Por consiguiente, es evidente que los efectos de IV de la invención no son efectos que dependen del electrodo positivo y electrodo negativo específico.

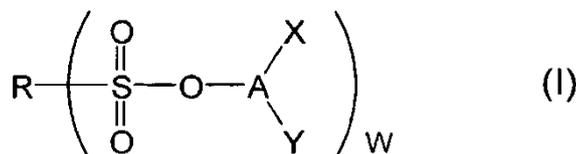
[0244] Además, las disoluciones electrolíticas no acuosas de IV de la invención también tienen un efecto de mejora de las propiedades de descarga en un amplio intervalo de temperatura en las baterías primarias de litio.
20

Aplicabilidad industrial

[0245] El uso de las disoluciones electrolíticas no acuosas de la presente invención hace posible obtener elementos electroquímicos que son excelentes en características electroquímicas en un amplio intervalo de
25 temperatura. En particular, cuando se usan como disoluciones electrolíticas no acuosas para elementos electroquímicos cargados en vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos enchufables, vehículos eléctricos a batería y similares, pueden obtenerse elementos electroquímicos que es menos probable que tengan características electroquímicas reducidas en un amplio intervalo de temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Una solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende un compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (I) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:



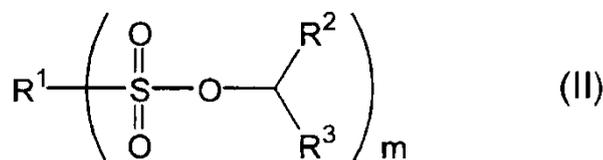
(en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; A representa un grupo >CH o un grupo >SiZ (Z representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono); X representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; Y representa un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo -L¹CHR^aOSO₂R^b o un grupo -Si(R^c)(Rd)OSO₂R^b; W representa 1 ó 2;

15 R^a representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R^b, R^c y R^d representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; L¹ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con -OSO₂R^e (R^e tiene el mismo significado que R), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; a

20 condición de que X e Y puedan unirse entre sí para formar un anillo y que cuando W es 2, R representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y al menos un átomo de hidrógeno sobre el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono cada uno descrito anteriormente puede estar sustituido con un

25 átomo de halógeno).

2. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éster sulfónico está representado por la siguiente fórmula (II):



30 (en la que m representa un entero de 1 ó 2; cuando m es 1, R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R² representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono; R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono; cuando

35 m es 2, R¹ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R² y R³ tienen los mismos significados que en un caso en el que m es 1; a condición de que al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono cada uno descrito anteriormente puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

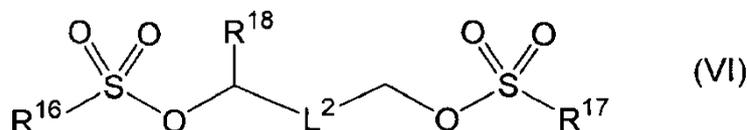
40 3. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 2, en la que el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (II) es al menos uno seleccionado entre metanosulfonato de butano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de butano-2-ilo, metanosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 4-metilpentano-2-ilo, metanosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3-metilbutano-2-ilo,

45 metanodisulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3-metilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 3,3-dimetilbutano-2-ilo, metanodisulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(3,3-dimetilbutano-2-ilo), metanosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, 4-metilbencenosulfonato de 2-metilpentano-3-ilo, metanodisulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), etano-1,2-disulfonato de bis(2-metilpentano-3-ilo), metanosulfonato de 1-ciclopropiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-

50 ciclopropiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopropiletilo), metanosulfonato de 1-ciclobutiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclobutiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclobutiletilo), metanosulfonato de 1-ciclopentiletilo, 4-metilbencenosulfonato de 1-ciclopentiletilo, metanodisulfonato de bis(1-ciclopentiletilo) y etano-1,2-disulfonato de bis(1-ciclopentiletilo).

metilbencenosulfonato) de butano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de hexano-2,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de hexano-2,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-2,4-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo.

- 5 8. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 5, que comprende además un compuesto de éster sulfónico representado por la siguiente fórmula (VI) en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa:



10

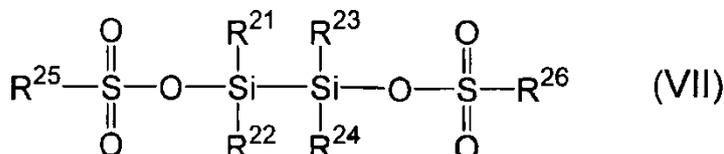
(en la que R^{16} y R^{17} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; R^{18} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; L^2 representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con $-\text{OSO}_2\text{R}^{19}$ (R^{19} tiene el mismo significado que R^{16} o R^{17}), un grupo de enlace divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un enlace éter o un enlace sencillo; y al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono cada uno descrito anteriormente puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

15

- 20 9. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 8, en la que el compuesto de éster sulfónico representado por la fórmula (VI) es al menos uno seleccionado entre dimetanosulfonato de etano-1,2-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de etano-1,2-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,3-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,3-diilo, dimetanosulfonato de pentano-1,5-diilo, bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-1,5-diilo, dimetanosulfonato de propano-1,2-diilo y bis(4-metilbencenosulfonato) de propano-1,2-diilo.

25

10. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éster sulfónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula (VII):



30

(en la que R^{21} a R^{26} pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono cada uno descrito anteriormente puede estar sustituido con un átomo de halógeno).

35

11. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o un compuesto que contiene un grupo $\text{S}=\text{O}$ que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa.

40

12. La solución electrolítica no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que del 0,001 al 5% en volumen de carbonato cíclico que tiene un doble enlace carbono-carbono y/o del 0,01 al 35% en volumen de carbonato cíclico que tiene un átomo de flúor están contenidos en la solución electrolítica no acuosa.

45

13. La solución electrolítica no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un compuesto de benceno en el que un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está unido a un anillo de benceno mediante un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono cuaternario y/o un compuesto que contiene un grupo $\text{S}=\text{O}$ que tiene una estructura cíclica o un grupo insaturado en una cantidad del 0,001 al 5 % en masa de la solución electrolítica no acuosa.

50

14. Un elemento electroquímico que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, en el que la solución electrolítica no acuosa anterior es la solución electrolítica no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

55

15. El elemento electroquímico según la reivindicación 14, en el que un material activo del electrodo positivo

comprende al menos uno seleccionado entre óxidos metálicos complejos con litio que contienen al menos uno seleccionado entre cobalto, manganeso y níquel; y un fosfato tipo olivino que contiene litio que contiene al menos uno seleccionado entre hierro, cobalto, níquel y manganeso.

- 5 16. El elemento electroquímico según la reivindicación 14, en el que un material activo del electrodo negativo comprende al menos uno seleccionado entre metal de litio, aleaciones de litio, materiales de carbono que pueden absorber y liberar litio, estaño (sustancia simple), compuestos de estaño, silicio (sustancia simple), compuestos de silicio y compuestos de titanato de litio.