

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5399559号  
(P5399559)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 G 11/54 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 D
HO 1 G 9/035 (2006.01)	HO 1 G 9/02 3 1 1

請求項の数 13 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2012-515896 (P2012-515896)  
 (86) (22) 出願日 平成23年5月17日 (2011.5.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/061331  
 (87) 国際公開番号 W02011/145623  
 (87) 国際公開日 平成23年11月24日 (2011.11.24)  
 審査請求日 平成24年6月6日 (2012.6.6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-117404 (P2010-117404)  
 (32) 優先日 平成22年5月21日 (2010.5.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 小林 剛史  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 三尾 茂  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリルエステル基含有ホスホン酸誘導体を含有する非水電解液及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

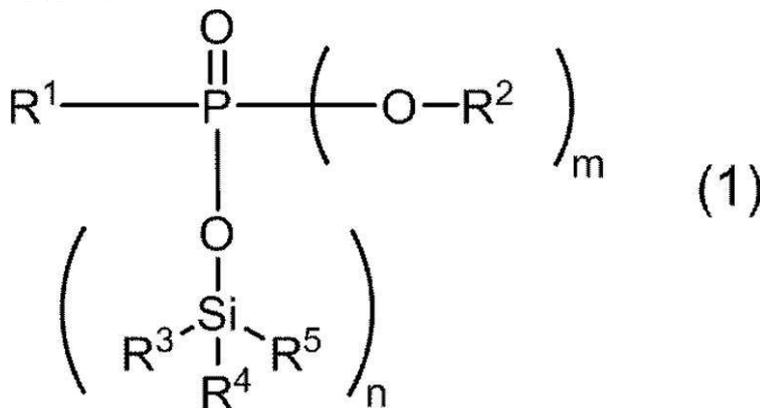
【請求項1】

シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体を含有する非水電解液。

【請求項2】

前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体が、下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の非水電解液。

【化1】



10

【一般式(1)中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、m+n=2であ

20

る。

$R^1$  は、

水素原子、

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基、

炭素数 6 ~ 14 のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい）、

炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、

- Si R<sup>18</sup> R<sup>19</sup> R<sup>20</sup> 基（R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、および R<sup>20</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

- Si R<sup>18</sup> R<sup>19</sup> R<sup>20</sup> 基（R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、および R<sup>20</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、

5員もしくは 6員の複素環基（当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい）、または、

下記一般式（3 - 1） ~ 一般式（3 - 10）のいずれか 1 つで表される基を表す。

$R^2$  は、

水素原子、

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、

炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、または

フェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい）を表す。

$R^3$  は、

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、

炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、

フェニル基、もしくは

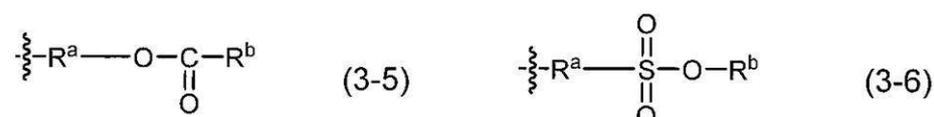
- O - Si R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> 基（R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）、または、

前記 n が 2 のときに 2 つの  $R^3$  が互いに連結して、- O -、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、もしくは - O - (Si R<sup>16</sup> R<sup>17</sup> - O)<sub>p</sub> - (R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、p は 1 ~ 3 の整数を表す。) となってもよい基を表す。

$R^4$  および  $R^5$  は、

それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または - O - Si R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> 基（R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）を表す。]

## 【化2】



〔一般式(3-1)～一般式(3-10)において、 $R^a$ は、炭素数1～12のハロゲン原子が置換してもよい2価の炭化水素基を表す。 $R^b$ は、炭素数1～12のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)を表す。〕

## 【請求項3】

前記一般式(1)において、 $m$ が0であり、 $n$ が2である請求項2に記載の非水電解液。

## 【請求項4】

前記一般式(1)において、

$R^1$ が、

炭素数1～6のアルキル基、

炭素数1～6のフルオロアルキル基、

炭素数6～14のアリール基(当該アリール基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、

炭素数2～6のアルケニル基、

$-\text{SiR}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}$ 基( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が1つ置換した炭素数1～6のアルキル基、

$-\text{SiR}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}$ 基( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が1つ置換した炭素数1～6のフルオロアルキル基、

5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、またはトリアジニル基である。さらに、当該複素環基は、フッ

10

20

30

40

50

素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基で置換されてもよい。) 、または、

前記一般式 ( 3 - 1 ) 、前記一般式 ( 3 - 9 ) 、及び前記一般式 ( 3 - 1 0 ) のいずれか 1 つで表される基〔但し、前記一般式 ( 3 - 1 ) 、前記一般式 ( 3 - 9 ) 、及び前記一般式 ( 3 - 1 0 ) 中、前記  $R^a$  が、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキレン基、フェニレン基 ( 当該フェニレン基は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基で置換されてもよい) 、または、炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基であり、前記  $R^b$  が、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、フェニル基 ( 当該フェニル基は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基で置換されてもよい) 、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、または、 $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$  基 (  $R^{21}$  、  $R^{22}$  、および  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基である。 ) である。〕である

10

請求項 3 に記載の非水電解液。

【請求項 5】

前記一般式 ( 1 ) において、

$R^1$  が、

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、

炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基 ( 当該アリール基は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基で置換されてもよい) 、

20

炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、

$-SiR^{18}R^{19}R^{20}$  基 ( 但し、 $R^{18}$  、  $R^{19}$  、および  $R^{20}$  が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。 ) が 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

$-SiR^{18}R^{19}R^{20}$  基 ( 但し、 $R^{18}$  、  $R^{19}$  、および  $R^{20}$  が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。 ) が 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、または、

前記一般式 ( 3 - 1 ) 、前記一般式 ( 3 - 9 ) 、及び前記一般式 ( 3 - 1 0 ) のいずれか 1 つで表される基〔但し、前記一般式 ( 3 - 1 ) 、前記一般式 ( 3 - 9 ) 、及び前記一般式 ( 3 - 1 0 ) 中、前記  $R^a$  が、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、前記  $R^b$  が、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または  $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$  基 (  $R^{21}$  、  $R^{22}$  、および  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。 ) であり、

30

$R^3$  、  $R^4$  、及び  $R^5$  が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基またはフェニル基である

請求項 3 または請求項 4 に記載の非水電解液。

【請求項 6】

前記一般式 ( 1 ) で表される化合物が、

メチルホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

メチルホスホン酸ビス ( tert-ブチルジメチルシリル ) エステル、

メチルホスホン酸ビス ( アリルジメチルシリル ) エステル、

40

メチルホスホン酸ビス ( トリフェニルシリル ) エステル、

フェニルホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

ビニルホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

1-プロペニルホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

[ ジフルオロ ( トリメチルシリル ) メチル ] ホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

[ ( トリメチルシリロキシ ) メチル ] ホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

[ ( メタンスルホニル - オキシ ) メチル ] ホスホン酸ビス ( トリメチルシリル ) エステル、

メチレンビスホスホン酸テトラキス ( トリメチルシリル ) エステル、または、

50

2, 4, 4, 6, 6 - ペンタメチル - 1, 3, 5 - トリオキサ - 2 - ホスファ - 4, 6 - ジシラシクロヘキサン - 2 - オキシドである

請求項 3 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 7】

前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体の含有量が、0.001質量% ~ 10質量%である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 8】

さらに 4 フッ化ホウ酸塩を含有する請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 9】

前記 4 フッ化ホウ酸塩が、4 フッ化ホウ酸リチウム (LiBF<sub>4</sub>) である請求項 8 に記載の非水電解液。

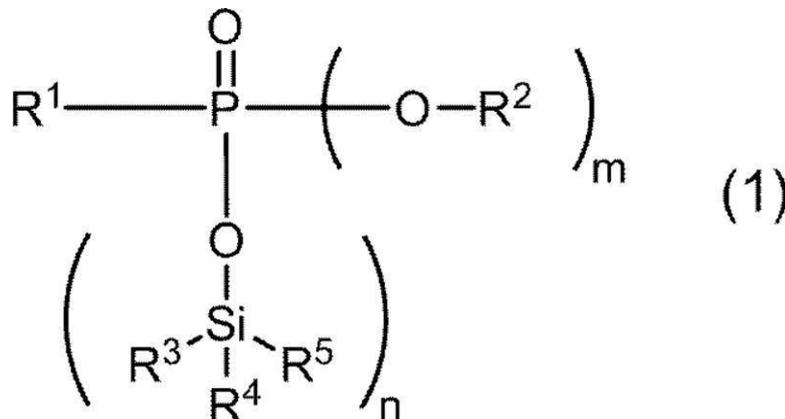
【請求項 10】

前記 4 フッ化ホウ酸塩の濃度が、0.0001モル/リットル ~ 2モル/リットルである請求項 8 または請求項 9 に記載の非水電解液。

【請求項 11】

下記一般式 (1) で表される化合物を含有するリチウム二次電池用添加剤。

【化 3】



〔一般式 (1) 中、m は、0 または 1 を表し、n は、1 または 2 を表し、m + n = 2 である。〕

R<sup>1</sup> は、

水素原子、

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基、

炭素数 6 ~ 14 のアリール基 (当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい)、

炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、

- SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基 (R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、および R<sup>20</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

- SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基 (R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、および R<sup>20</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、

5員もしくは 6員の複素環基 (当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい)、または、

下記一般式 (3-1) ~ 一般式 (3-10) のいずれか 1 つで表される基を表す。

R<sup>2</sup> は、

水素原子、

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、  
 炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、  
 炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、または  
 フェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい）を表す。

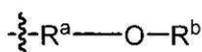
$R^3$  は、

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、  
 炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、  
 炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、  
 フェニル基、もしくは  
 - O - Si R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> 基（R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）または、  
 前記 n が 2 のときに 2 つの  $R^3$  が互いに連結して、- O -、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、もしくは - O - ( Si R<sup>16</sup> R<sup>17</sup> - O )<sub>p</sub> - ( R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、p は 1 ~ 3 の整数を表す。 ) となってもよい基を表す。

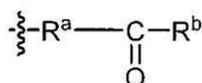
$R^4$  および  $R^5$  は、

それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または - O - Si R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> 基（R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）を表す。]

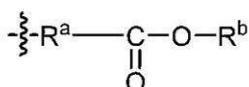
【化 4】



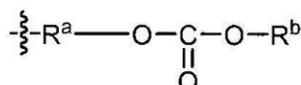
(3-1)



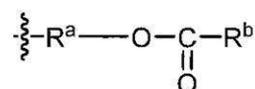
(3-2)



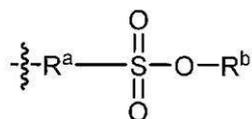
(3-3)



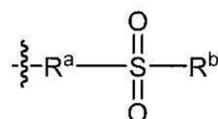
(3-4)



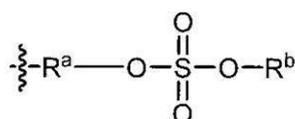
(3-5)



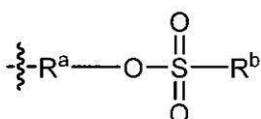
(3-6)



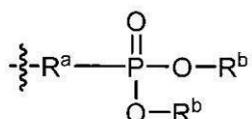
(3-7)



(3-8)



(3-9)



(3-10)

〔一般式 (3-1) ~ 一般式 (3-10) において、 $R^a$  は、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン原子が置換してもよい 2 価の炭化水素基を表す。 $R^b$  は、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または - Si R<sup>21</sup> R<sup>22</sup> R<sup>23</sup> 基（R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> およ

10

20

30

40

50

び  $R^{2,3}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) を表す。]

【請求項 12】

正極と、

金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、および、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、

請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、  
を有するリチウム二次電池。

10

【請求項 13】

正極と、

金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、および、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、

請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、  
を有するリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、出力特性に優れた非水電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池、並びに電解液の添加剤として有用なリチウム二次電池添加剤に関するものであり、更に詳しくは、シリルエステル基を少なくとも含有したホスホン酸誘導体を特定成分として含有する非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池（以下、「リチウムイオン二次電池」ともいう）は、携帯電話やノート型パソコンなどの小型電子機器に加え、電気自動車や電力貯蔵用の大型電源としてその使用範囲はますます広がっている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力、且つエネルギー密度の高い電池が強く要望されている。

30

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、主に、金属リチウムやリチウムの吸蔵・放出性に優れた炭素材料（黒鉛など）からなる負極、リチウムと遷移金属との複合酸化物からなる正極、および非水電解液から構成されている。

正極に用いられる正極活物質としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFePO_4$  のようなリチウム金属酸化物が用いられている。

また、非水電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電性環状カーボネートと、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの低粘性鎖状カーボネートとの混合溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$  などのリチウム塩を添加したものが汎用されている。

40

一方、負極に用いられる負極活物質としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、酸化物、リチウムとの合金など）や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵、放出が可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛を採用したリチウムイオン二次電池が実用化されている。

【0004】

近年、電池性能の中で、高容量化だけでなく高出力化が望まれており、そのため、電池の抵抗をさまざまな条件にわたって小さくする手法が望まれている。

50

電池の抵抗が上昇する要因の一つとして、電解液の還元分解反応により溶媒の分解物や無機塩が負極表面で皮膜を形成することが原因として考えられている。このような還元反応が継続的に起これば、皮膜量が増大し、その結果、電池の抵抗が上昇し、充放電効率が低下し、電池から取り出せるエネルギーが低下することになる。

【0005】

また、解決すべき問題として、高温環境下における電池性能の劣化が挙げられる。リチウムイオン二次電池の高温環境下での劣化は、様々な要因により引き起こされるが、例えば、リチウム遷移金属酸化物の変質や、電解液の分解、負極表面に形成された皮膜の破壊等を挙げることができる。このような高温環境化下における電池性能の劣化を抑制する方法も望まれている。

10

【0006】

これらの問題を解決する試みとして、非水電解液にビニレンカーボネート(VC)を含有させて電池の貯蔵性や抵抗を改善する試みがなされている(例えば、特開平5-13088号公報参照)。

また、非水電解液にリン(P)を構成元素とする化合物を含有させる技術も提案されている。例えば、鎖状のホスホン酸エステル(例えば、特開2009-224258号公報、特開2000-164251号公報、及び特開平11-219711号公報参照。)、ホスホン酸の環状無水物(例えば、特開2008-66062号公報参照。)、環状ホスホン酸エステル(例えば、特開2001-351681号公報参照。)、リン酸シリルエステル(例えば、特開2001-319685号公報参照。)が挙げられる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、ビニレンカーボネート(VC)では、電池の抵抗上昇を抑制する点において十分とはいえない。また、リン(P)を構成元素とする従来の化合物でも、電池の抵抗上昇を抑制する点や、高温環境下での性能劣化を抑制する点では、十分とはいえず、更なる改良が必要である。

本発明はかかる課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、電池の抵抗を低減することで電池の出力特性を改善でき、且つ高温環境下における性能劣化を抑制する非水電解液、該非水電解液を用いたリチウム二次電池、および該非水電解液に有用なリチウム二次電池用添加剤を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は上記課題を解決するために行った研究過程で、シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体を加えることにより、電池の抵抗を低減でき、且つ高温環境下での保存特性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

【0009】

<1> シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体を含有する非水電解液。

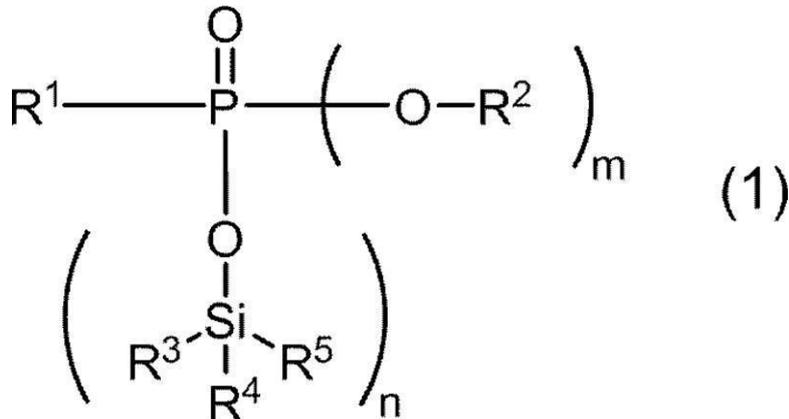
【0010】

<2> 前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体が、下記一般式(1)で表される化合物である<1>に記載の非水電解液。

40

【0011】

【化1】



10

【0012】

〔一般式(1)中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、 $m + n = 2$ である。

R<sup>1</sup>は、

水素原子、

炭素数1～12のアルキル基、

炭素数1～12のハロアルキル基、

炭素数6～14のアリール基(当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のハロアルキル基で置換されてもよい)、

20

炭素数2～12のアルケニル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のアルキル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のハロアルキル基、

5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい)、

30

または、

下記一般式(3-1)～一般式(3-10)のいずれか1つで表される基を表す。

R<sup>2</sup>は、

水素原子、

炭素数1～6のアルキル基、

炭素数1～6のハロアルキル基、

炭素数2～6のアルケニル基、または

フェニル基(当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のハロアルキル基で置換されてもよい)を表す。

R<sup>3</sup>は、

炭素数1～6のアルキル基、

40

炭素数2～6のアルケニル基、

炭素数1～6のアルコキシ基、

フェニル基、もしくは

-O-SiR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>基(R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)、または、

前記nが2のときに2つのR<sup>3</sup>が互いに連結して、-O-、炭素数1～3のアルキレン基、もしくは-O-(SiR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>-O)<sub>p</sub>- (R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、pは1～3の整数を表す。)となってもよい基を表

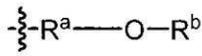
50

す。

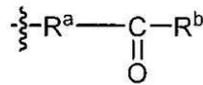
$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または - O - Si  $R^6$   $R^7$   $R^8$  基 ( $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^8$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) を表す。]

【 0 0 1 3 】

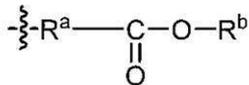
【 化 2 】



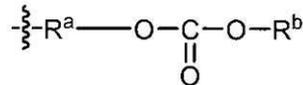
(3-1)



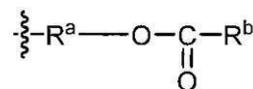
(3-2)



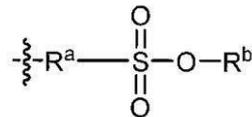
(3-3)



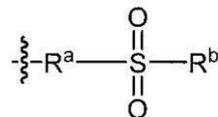
(3-4)



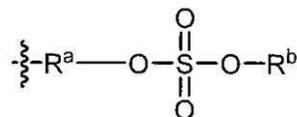
(3-5)



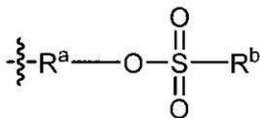
(3-6)



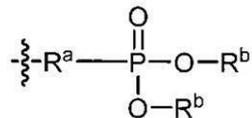
(3-7)



(3-8)



(3-9)



(3-10)

【 0 0 1 4 】

[ 一般式 ( 3 - 1 ) ~ 一般式 ( 3 - 1 0 ) において、 $R^a$  は、炭素数 1 ~ 1 2 のハロゲン原子が置換してもよい 2 価の炭化水素基を表す。 $R^b$  は、炭素数 1 ~ 1 2 のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または - Si  $R^{21}$   $R^{22}$   $R^{23}$  基 ( $R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) を表す。]

【 0 0 1 5 】

< 3 > 前記一般式 ( 1 ) において、 $m$  が 0 であり、 $n$  が 2 である < 2 > に記載の非水電解液。

【 0 0 1 6 】

< 4 > 前記一般式 ( 1 ) において、

$R^1$  が、

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、

炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基 ( 当該アリール基は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基で置換されてもよい )、

炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、

- Si  $R^{18}$   $R^{19}$   $R^{20}$  基 ( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および  $R^{20}$  が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) が 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

10

20

30

40

50

- SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基 (R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が1つ置換した炭素数1~6のフルオロアルキル基、5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、またはトリアジニル基である。さらに、当該複素環基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい。)、または、

前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)のいずれか1つで表される基〔但し、前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)中、前記R<sup>a</sup>が、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~6のフルオロアルキレン基、フェニレン基(当該フェニレン基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、または、炭素数2~6のアルケニレン基であり、前記R<sup>b</sup>が、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、炭素数2~6のアルケニル基、または、-SiR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>基(R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、およびR<sup>23</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基である。)である。〕である<3>に記載の非水電解液。

【0017】

前記<3>又は前記<4>に記載の非水電解液において、

R<sup>1</sup>が、

メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはトリフルオロメチル基で置換されてもよい)、

ビニル基、プロペニル基、アリル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基である)が1つ置換したメチル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基である)が1つ置換したフルオロメチル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基である)が1つ置換したジフルオロメチル基、

チエニル基(当該チエニル基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、

ピリジル基(当該ピリジル基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、または、

前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)のいずれか1つで表される基〔但し、前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)中、R<sup>a</sup>が、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、パーフルオロエチレン基、またはフェニレン基(当該フェニレン基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはトリフルオロメチル基で置換されてもよい)であり、R<sup>b</sup>が、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはフルオ

10

20

30

40

50

ロメチル基で置換されてもよい)、ビニル基、プロペニル基、または、 $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、メトキシ基、エトキシ基、またはフェニル基である。)である。)であることが特に好ましい。

【0018】

< 5 > 前記一般式(1)において、

$R^1$ が、

炭素数1~6のアルキル基、

炭素数1~6のフルオロアルキル基、

炭素数6~14のアリール基(当該アリール基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、

炭素数2~6のアルケニル基、

$-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基(但し、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)が1つ置換した炭素数1~6のアルキル基、

$-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基(但し、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)が1つ置換した炭素数1~6のフルオロアルキル基、または、

前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)のいずれか1つで表される基(但し、前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)中、前記 $R^a$ が、炭素数1~6のアルキレン基であり、前記 $R^b$ が、炭素数1~6のアルキル基、または $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)である。)であり、

$R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、またはフェニル基である

< 3 > または < 4 > に記載の非水電解液。

【0019】

< 6 > 前記一般式(1)で表される化合物が、

メチルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

メチルホスホン酸ビス(tert-ブチルジメチルシリル)エステル、

メチルホスホン酸ビス(アリルジメチルシリル)エステル、

メチルホスホン酸ビス(トリフェニルシリル)エステル、

フェニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

ビニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

1-プロペニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

[ジフルオロ(トリメチルシリル)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

[(トリメチルシリロキシ)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル、

[(メタンスルホニル-オキシ)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

、

メチレンビスホスホン酸テトラキス(トリメチルシリル)エステル、または、

2,4,4,6,6-ペンタメチル-1,3,5-トリオキサ-2-ホスファ-4,6-ジシラシクロヘキサン-2-オキシドである

< 3 > ~ < 5 > のいずれか1項に記載の非水電解液。

【0020】

< 7 > 前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体の含有量が、0.001質量%~10質量%である< 1 > ~ < 6 > のいずれか1項に記載の非水電解液。

< 8 > さらに4フッ化ホウ酸塩を含有する< 1 > ~ < 7 > のいずれか1項に記載の非水電解液。

< 9 > 前記4フッ化ホウ酸塩が、4フッ化ホウ酸リチウム( $LiBF_4$ )である< 8 >

10

20

30

40

50

に記載の非水電解液。

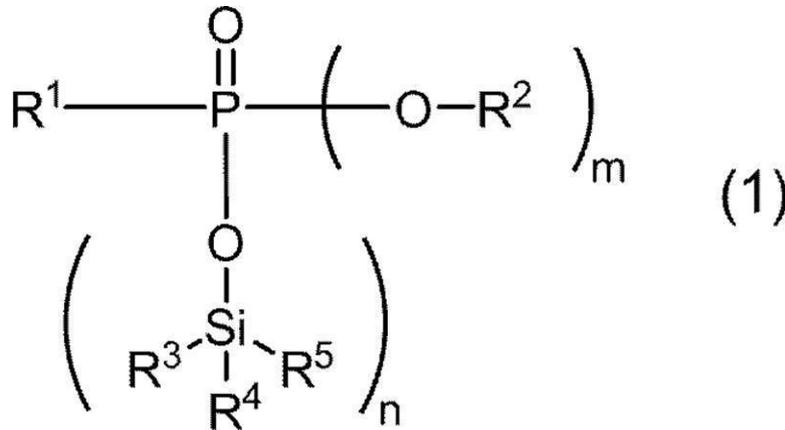
< 10 > 前記4フッ化ホウ酸塩の濃度が、0.0001モル/リットル～2モル/リットルである< 8 >または< 9 >に記載の非水電解液。

【0021】

< 11 > 下記一般式(1)で表される化合物を含有するリチウム二次電池用添加剤。

【0022】

【化3】



10

【0023】

〔一般式(1)中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、m+n=2である。 20

R<sup>1</sup>は、

水素原子、

炭素数1～12のアルキル基、

炭素数1～12のハロアルキル基、

炭素数6～14のアリール基(当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のハロアルキル基で置換されてもよい)、

炭素数2～12のアルケニル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のアルキル基、 30

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のハロアルキル基、

5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい)、または、

下記一般式(3-1)～一般式(3-10)のいずれか1つで表される基を表す。

R<sup>2</sup>は、

水素原子、

炭素数1～6のアルキル基、 40

炭素数1～6のハロアルキル基、

炭素数2～6のアルケニル基、または

フェニル基(当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のハロアルキル基で置換されてもよい)を表す。

R<sup>3</sup>は、

炭素数1～6のアルキル基、

炭素数2～6のアルケニル基、

炭素数1～6のアルコキシ基、

フェニル基、もしくは

-O-SiR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>基(R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6 50

のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) または、

前記 n が 2 のときに 2 つの R<sup>3</sup> が互いに連結して、-O-、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、もしくは -O-(SiR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>-O)<sub>p</sub>- (R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、p は 1 ~ 3 の整数を表す。) となってもよい基を表す。

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、

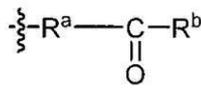
それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または -O-SiR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup> 基 (R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) を表す。]

【0024】

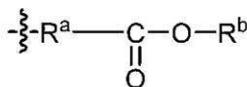
【化4】



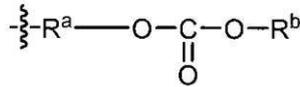
(3-1)



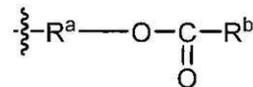
(3-2)



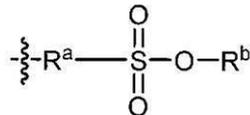
(3-3)



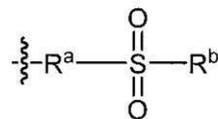
(3-4)



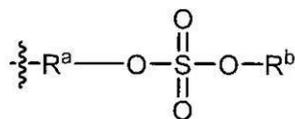
(3-5)



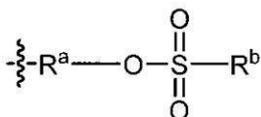
(3-6)



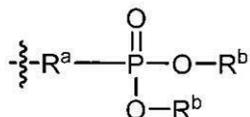
(3-7)



(3-8)



(3-9)



(3-10)

【0025】

〔一般式(3-1) ~ 一般式(3-10)において、R<sup>a</sup> は、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン原子が置換してもよい 2 価の炭化水素基を表す。R<sup>b</sup> は、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または -SiR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup> 基 (R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> および R<sup>23</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。) を表す。]

【0026】

<12> 正極と、

金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化合物、および、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、

<1> ~ <10> のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、  
を有するリチウム二次電池。

10

20

30

40

50

## 【0027】

<13> 正極と、

金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化合物、および、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料から選ばれる少なくとも1種を負極活物質として含む負極と、

<1> ~ <10> のいずれか1項に記載の非水電解液と、  
を有するリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

## 【発明の効果】

## 【0028】

本発明によれば、電池の抵抗を低減することで電池の出力特性を改善でき、且つ高温環境下における性能劣化を抑制する非水電解液、該非水電解液を用いたリチウム二次電池、および該非水電解液に有用なリチウム二次電池用添加剤を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0029】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を示すコイン型電池の模式的断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0030】

以下、本発明の非水電解液、リチウム二次電池、リチウム二次電池用添加剤について具体的に説明する。

## 【0031】

<非水電解液>

本発明の非水電解液は、添加剤として、シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体を含有する。

本発明の非水電解液は、電池（例えばリチウム二次電池）の非水電解液として用いた時に、電池の抵抗を低減し、高温環境下における電池の保存特性を改善する。従って、本発明の非水電解液を用いることで、電池の長寿命化が実現される。

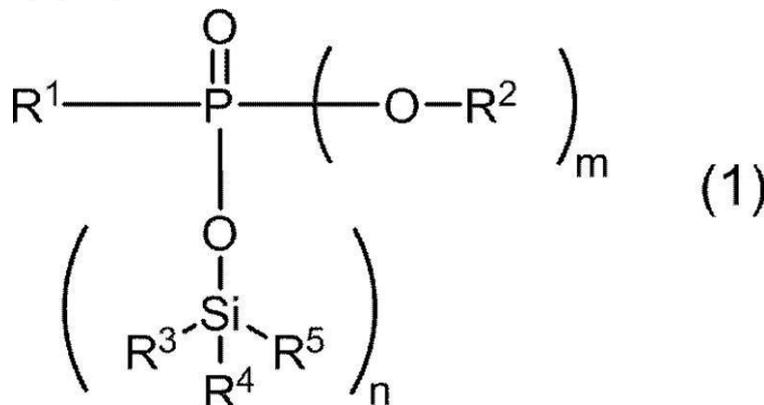
## 【0032】

（シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体）

本発明におけるシリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体（以下、「シリルエステル基含有ホスホン酸誘導体」ともいう）としては特に限定はないが、本発明の効果をより効果的に得る観点（特に、高温環境下における電池の保存特性を更に向上させる観点）からは、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

## 【0033】

【化5】



## 【0034】

〔一般式（1）中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、m + n = 2である。〕

R<sup>1</sup>は、水素原子または炭素数1～36の1価の有機基を表す。

$R^2$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、またはフェニル基（当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい）を表す。

$R^3$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、もしくは  $-O-SiR^6R^7R^8$  基（ $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^8$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）または、前記  $n$  が 2 のときに 2 つの  $R^3$  が互いに連結して、 $-O-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、もしくは  $-O-(SiR^{16}R^{17}-O)_p-$ （ $R^{16}$  および  $R^{17}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表す。）となってもよい基を表す。

即ち、前記  $n$  が 2 のときには、(1) 2 つの  $R^3$  が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または前記  $-O-SiR^6R^7R^8$  基であってもよいし、(2) 2 つの  $R^3$  が互いに連結して、 $-O-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、または前記  $-O-(SiR^{16}R^{17}-O)_p-$  となって、P 原子、O 原子、Si 原子を含む環を形成していてもよい。

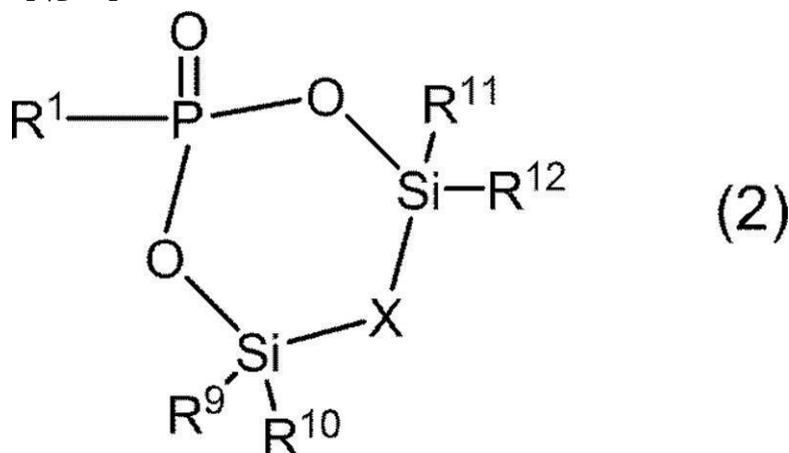
$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基、または  $-O-SiR^6R^7R^8$  基（ $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^8$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）を表す。

#### 【0035】

上記一般式 (1) で表される化合物のうち、 $n$  が 2 であって、かつ、「2 つの  $R^3$  が互いに連結して、 $-O-$ 、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、もしくは  $-O-(SiR^{16}R^{17}-O)_p-$ （ $R^{16}$  および  $R^{17}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表す。）となつて」いる形態の化合物は、下記一般式 (2) で表される化合物である。

#### 【0036】

#### 【化6】



#### 【0037】

上記一般式 (2) 中、  
 $R^1$  は、一般式 (1) 中の  $R^1$  と同義であり、  
 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、それぞれ独立に、  
炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、  
炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、  
炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、

フェニル基、または

- O - Si R<sup>1 3</sup> R<sup>1 4</sup> R<sup>1 5</sup> 基 ( R<sup>1 3</sup>、 R<sup>1 4</sup>、 および R<sup>1 5</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 )

を表し、

X は、

酸素原子、

炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、

- O - ( Si R<sup>1 6</sup> R<sup>1 7</sup> - O )<sub>p</sub> - 基 ( R<sup>1 6</sup> および R<sup>1 7</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基を表し、 p は 1 ~ 3 の整数を表す。 )

を表す。

【 0 0 3 8 】

前記一般式 ( 1 ) ( 一般式 ( 2 ) である場合を含む。以下同じ。 ) 中の R<sup>1</sup> において、「炭素数 1 ~ 3 の 1 価の有機基」としては、C、H、O、N、P、S、Si およびハロゲン元素を構成元素とする基が好ましい。

前記 R<sup>1</sup> として、さらに好ましくは、

水素原子、

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、

炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基、

炭素数 6 ~ 14 のアリアル基 ( 当該アリアル基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基で置換されてもよい )、

炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、

- Si R<sup>1 8</sup> R<sup>1 9</sup> R<sup>2 0</sup> 基 ( R<sup>1 8</sup>、 R<sup>1 9</sup>、 および R<sup>2 0</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 ) が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

- Si R<sup>1 8</sup> R<sup>1 9</sup> R<sup>2 0</sup> 基 ( R<sup>1 8</sup>、 R<sup>1 9</sup>、 および R<sup>2 0</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。 ) が少なくとも 1 つ置換した炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基、

5 員もしくは 6 員の複素環基 ( 当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい )、または、

後述する一般式 ( 3 - 1 ) ~ ( 3 - 10 ) のいずれか 1 つで表される基である。

【 0 0 3 9 】

前記一般式 ( 1 ) 中の R<sup>1</sup> において、「炭素数 1 ~ 12 のアルキル基」とは、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、2 - メチルブチル基、1 - メチルペンチル基、ネオペンチル基、1 - エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3 - ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記一般式 ( 1 ) 中の R<sup>1</sup> において、「炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基」とは、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデカニル基、パーフルオロドデカニル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、プロモメチル基、プロモエチル基、プロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)中の $R^1$ において、「炭素数6~14のアリール基(当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のハロアルキル基で置換されてもよい)」とは、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、アンスリル基などが挙げられる。

10

## 【0042】

前記一般式(1)中の $R^1$ において、「炭素数2~12のアルケニル基」とは、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ブテン-3-イル基、ペンテニル基、ペンテン-4-イル基、ヘキセニル基、ヘキセン-5-イル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基が挙げられる。

## 【0043】

前記一般式(1)中の $R^1$ において、「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1~6のアルキル基」または「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が少なくとも1つ置換した炭素数1~6のハロアルキル基」とは、例えば、(トリメチルシリル)メチル基、(トリエチルシリル)メチル基、(トリ-*n*-プロピルシリル)メチル基、(トリエイソプロピルシリル)メチル基、(トリ-*n*-ブチルシリル)メチル基、(トリエイソブチルシリル)メチル基、(トリ-*sec*-ブチルシリル)メチル基、(トリ-*tert*-ブチルシリル)メチル基、(トリペンチルシリル)メチル基、(トリヘキシルシリル)メチル基、(トリフェニルシリル)メチル基、(*tert*-ブチルジメチルシリル)メチル基、(ジメチルフェニルシリル)メチル基、(メチルジフェニルシリル)メチル基、(エチルジメチルシリル)メチル基、(ジメチルプロピルシリル)メチル基、(*tert*-ブチルジメチルシリル)メチル基、(ヘキシルジメチルシリル)メチル基、(ジメチルフェニルシリル)メチル基、(メチルジフェニルシリル)メチル基、(ジメチルビニルシリル)メチル基、(アリルジメチルシリル)メチル基、(ジメチル-1-プロペニルシリル)メチル基、(ブテニルジメチルシリル)メチル基、(ジメチルペンテニルシリル)メチル基、(ヘキセニルジメチルシリル)メチル基、(メトキシジメチルシリル)メチル基、(エトキシジメチルシリル)メチル基、(ブトキシジメチルシリル)メチル基、(ジメチルフェノキシシリル)メチル基、(ジエトキシメチルシリル)メチル基、(メチルジフェノキシシリル)メチル基、(トリメチルシリル)フルオロメチル基、(トリメチルシリル)ジフルオロメチル基、(トリメチルシリル)クロロメチル基、(トリメチルシリル)ジクロロメチル基、(トリメチルシリル)プロモメチル基、(トリメチルシリル)ジプロモメチル基、(トリメチルシリル)パーフルオロエチル基、(トリメチルシリル)パーフルオロプロピル基、(トリメチルシリル)パーフルオロブチル基、(トリメチルシリル)パーフルオロペンチル基、(トリメチルシリル)パーフルオロヘキシル基、(トリフェニルシリル)ジフルオロメチル基、(トリメトキシシリル)ジフルオロメチル基、などが挙げられる。

20

30

40

## 【0044】

前記一般式(1)中の $R^1$ において、「5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい)」とは、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を環構成元素として含む複素環基が挙げられる。具体例としては、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピ

50

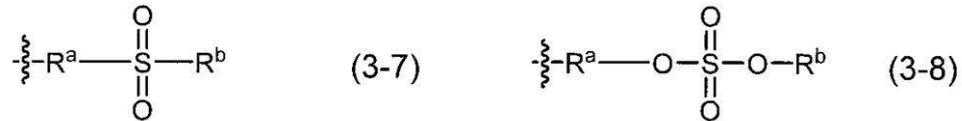
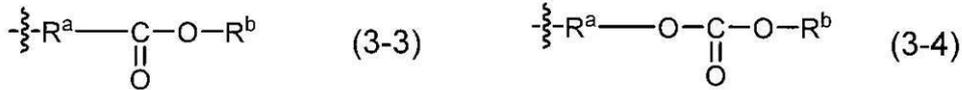
リミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、などが挙げられる。

【0045】

また、前記一般式(1)中の $R^1$ は、下記一般式(3-1)~下記(3-10)のいずれか1つで表される基であることも好ましい。

【0046】

【化7】



【0047】

前記一般式(3-1)~一般式(3-10)において、 $R^a$ は、炭素数1~12のハロゲン原子が置換してもよい2価の炭化水素基を表す。 $R^b$ は、炭素数1~12のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェニル基を表す。)を表す。

【0048】

前記一般式(3-1)~一般式(3-10)中の $R^a$ において、「炭素数1~12のハロゲン原子が置換してもよい2価の炭化水素基」とは、例えば、炭素数1~12のアルキレン基、炭素数1~12のハロアルキレン基、炭素数1~12のアルケニレン基、フェニレン基(当該フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のハロアルキル基で置換されてもよい)が挙げられる。

さらに具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、2-メチルブチレン基、1-メチルペンチレン基、ネオペンチレン基、1-エチルプロピレン基、ヘキシレン基、3,3-ジメチルブチレン基、ヘブチレン基、オクチレン基、ノニレン基、ウンデカニレン基、ドデカニレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、フルオロエチレン基、1,2-ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基、パーフルオロブチレン基、パーフルオロペンチレン基、パーフルオロヘキシレン基、パーフルオロヘブチレン基、パーフルオロオクチレン基、パーフルオロノニレン基、パーフルオロデシレン基、パーフルオロウンデカニレン基、パーフルオロドデカニレン基、パーフルオロイソプロピレン基、パーフルオロイソブチレン基、クロロメチレン基、クロロエチレン基、クロロプロピレン基

、プロモメチレン基、プロモエチレン基、プロモプロピレン基、ヨウ化メチレン基、ヨウ化エチレン基、ヨウ化プロピレン基、ビニレン基、1-プロペニレン基、アリレン基、ブテニレン基、ブテン-3-イレン基、ペンテニレン基、ペンテン-4-イレン基、ヘキセニレン基、ヘキセン-5-イレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、ノネニレン基、デセニレン基、ウンデセニレン基、ドデセニレン基、フェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、プロピルフェニレン基、ブチルフェニレン基、ヘキシルフェニレン基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、プロモフェニレン基、ヨウ化フェニレン基、(フルオロメチル)フェニレン基、(ジフルオロメチル)フェニレン基、(トリフルオロメチル)フェニレン基などが挙げられる。

【0049】

前記一般式(3-1)~一般式(3-10)中の $R^b$ において、「炭素数1~12のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基」とは、例えば、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のハロアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、フェニル基(当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のハロアルキル基で置換されてもよい)が挙げられる。

さらに具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデカニル基、パーフルオロドデカニル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、プロモメチル基、プロモエチル基、プロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ブテン-3-イル基、ペンテニル基、ペンテン-4-イル基、ヘキセニル基、ヘキセン-5-イル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基などが挙げられる。

【0050】

前記一般式(3-1)~一般式(3-10)中の $R^b$ において、「 $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)」とは、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、ジメチルビニルシリル基、アリルジメチルシリル基、ジメチル-1-プロペニルシリル基、ブテニルジメチルシリル基、ジメチルペンテニルシリル基、ヘキセニルジメチルシリル基、メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基、ブトキシジメチルシリル基、ジメチルフェノキシシリル基、ジエトキシメチルシリル基、メチルジフェノキシシリル基が挙げられる。

【0051】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)中の $R^2$ において、「炭素数1~6のアルキル基」とは、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基が挙げられる。

【0052】

前記一般式(1)中の $R^2$ において、「炭素数1~6のハロアルキル基」とは、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、プロモメチル基、プロモエチル基、プロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基が挙げられる。

10

【0053】

前記一般式(1)中の $R^2$ において、「炭素数2~6のアルケニル基」とは、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ブテン-3-イル基、ペンテニル基、ペンテン-4-イル基、ヘキセニル基、ヘキセン-5-イル基が挙げられる。

【0054】

前記一般式(1)中の $R^2$ において、「フェニル基(当該フェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のハロアルキル基で置換されてもよい)」とは、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、(モノフルオロメチル)フェニル基、(ジフルオロメチル)フェニル基、(トリフルオロメチル)フェニル基などが挙げられる。

20

【0055】

前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ において、「炭素数1~6のアルキル基」とは、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基が挙げられる。

30

【0056】

前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ において、「炭素数2~6のアルケニル基」とは、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ブテン-3-イル基、ペンテニル基、ペンテン-4-イル基、ヘキセニル基、ヘキセン-5-イル基が挙げられる。

【0057】

前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ において、「炭素数1~6のアルコキシ基」とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられる。

40

【0058】

前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ において、「 $-O-SiR^6R^7R^8$ 基( $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)」とは、例

50

えば、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリ - *n* - プロピルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、トリ - *n* - ブチルシリルオキシ基、トリイソブチルシリルオキシ基、トリ - *sec* - ブチルシリルオキシ基、トリ - *tert* - ブチルシリルオキシ基、トリペンチルシリルオキシ基、トリヘキシルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、エチルジメチルシリルオキシ基、ジメチルプロピルシリルオキシ基、*tert* - ブチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、メチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルビニルシリルオキシ基、アリルジメチルシリルオキシ基、ジメチル - 1 - プロペニルシリルオキシ基、ブテニルジメチルシリルオキシ基、ジメチルペンテニルシリルオキシ基、ヘキセニルジメチルシリルオキシ基、メトキシジメチルシリルオキシ基、エトキシジメチルシリルオキシ基、プトキシジメチルシリルオキシ基、ジメチルフェノキシシリルオキシ基、ジエトキシメチルシリルオキシ基、メチルジフェノキシシリルオキシ基が挙げられる。

10

## 【0059】

一般式(1)中の*m*および*n*において、組み合わせの種類としては、*m*が0であり*n*が2である組み合わせ(以下、「 $\langle m = 0, n = 2 \rangle$ 」とも表記する)と、*m*が1であり*n*が1である組み合わせ(以下、「 $\langle m = 1, n = 1 \rangle$ 」とも表記する)と、の2種類がある。

## 【0060】

一般式(2)中の $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ において、「炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェニル基、または - O - Si $R^{13}$ R $R^{14}$ R $R^{15}$ 基( $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、および $R^{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)」とは、前述の一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ で例示した置換基と同じものが挙げられる。

20

## 【0061】

一般式(2)中のXにおいて、「炭素数1~3のアルキレン基」とは、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1 - メチルエチレン基が挙げられる。

## 【0062】

一般式(2)中のXにおける「- O - (Si $R^{16}$ R $R^{17}$  - O)<sub>p</sub> - 基( $R^{16}$ および $R^{17}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、*p*は1~3の整数を表す。)」において、 $R^{16}$ および $R^{17}$ の例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、ペンチル基、2 - メチルブチル基、1 - メチルペンチル基、ネオペンチル基、1 - エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3 - ジメチルブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec* - ブチルオキシ基、*tert* - ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、2 - メチルブチルオキシ基、1 - メチルペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、3,3 - ジメチルブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェニル基が挙げられる。

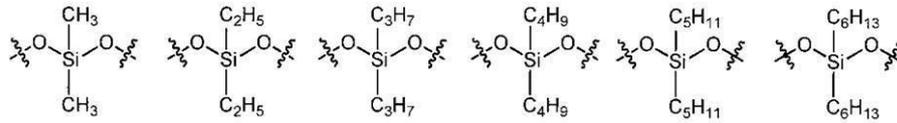
30

Xの具体例として特に限定はされないが、下記一般式(X-1)~一般式(X-26)が挙げられる。

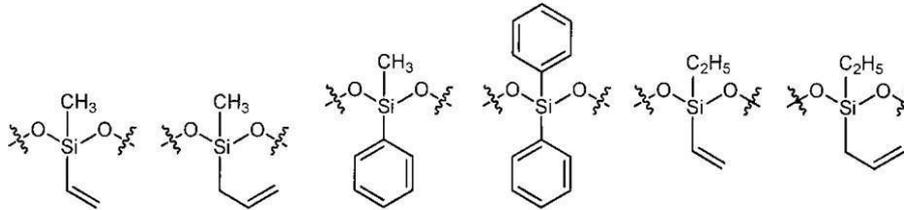
40

## 【0063】

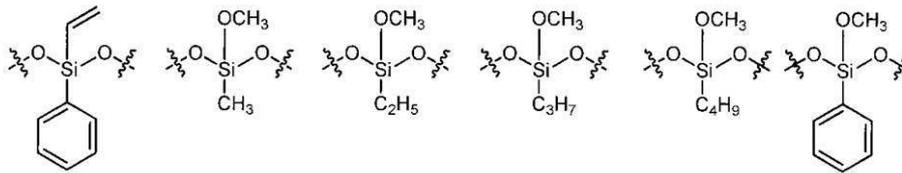
## 【化 8】



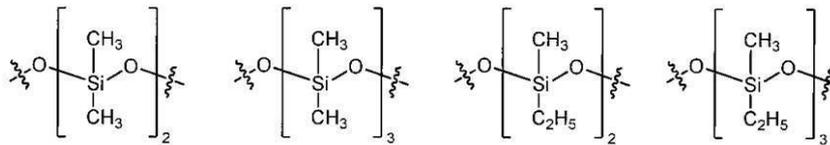
(X-1) (X-2) (X-3) (X-4) (X-5) (X-6)



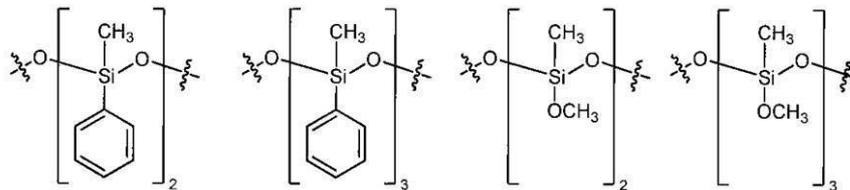
(X-7) (X-8) (X-9) (X-10) (X-11) (X-12)



(X-13) (X-14) (X-15) (X-16) (X-17) (X-18)



(X-19) (X-20) (X-21) (X-22)



(X-23) (X-24) (X-25) (X-26)

## 【 0 0 6 4 】

以下に、電池の抵抗を低減することで電池の出力特性を改善でき、且つ高温環境下における性能劣化を抑制する観点より、前記一般式(1)および一般式(2)におけるR<sup>1</sup>の好ましい範囲について説明する。

## 【 0 0 6 5 】

R<sup>1</sup>としては、前述のとおり「炭素数1~12のアルキル基」が挙げられるが、より好ましくは、炭素数1~6のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、および直鎖もしくは分岐のブチル基である。

## 【 0 0 6 6 】

また、R<sup>1</sup>としては、前述のとおり「炭素数1~12のハロアルキル基」が挙げられるが、より好ましくは、炭素数1~6のフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基である。

10

20

30

40

50

## 【0067】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「炭素数6～14のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のハロアルキル基で置換されてもよい）」が挙げられるが、より好ましくは、炭素数6～14のアリール基（当該アリール基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい）であり、特に好ましくは、フェニル基（当該フェニル基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはトリフルオロメチル基で置換されてもよい）である。

## 【0068】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「炭素数2～12のアルケニル基」が挙げられるが、好ましくは、炭素数2～6のアルケニル基であり、より好ましくは、ビニル基、プロペニル基、アリル基である。

## 【0069】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のアルキル基」または「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。）が少なくとも1つ置換した炭素数1～6のハロアルキル基」が挙げられるが、

より好ましくは、「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、またはフェニル基を表す）が1つ置換した炭素数1～6のアルキル基」または「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、またはフェニル基を表す）が1つ置換した炭素数1～6のフルオロアルキル基」であり、

特に好ましくは、「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基を表す）が1つ置換したメチル基」、 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基を表す）が1つ置換したフルオロメチル基」、または「 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基（ $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基を表す）が1つ置換したジフルオロメチル基」である。

## 【0070】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「5員または6員の複素環基（当該複素環基は、無置換であっても置換されていてもよい）」が挙げられるが、より好ましくは、「5員または6員の複素環基（当該複素環基は、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、またはトリアジニル基である。さらに、当該複素環基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい。）」であり、特に好ましくは、「チエニル基（当該チエニル基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい）、ピリジル基（当該ピリジル基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい）」である。

## 【0071】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「一般式(3-1)～一般式(3-10)のいずれか1つで表される基」が挙げられ、一般式(3-1)～一般式(3-10)中の $R^a$ は、「炭素数1～12のハロゲン原子が置換してもよい2価の炭化水素基」である。

当該 $R^a$ として、好ましくは、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、フェニレン基(当該フェニレン基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、または炭素数2～6のアルケニレン基である。より好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、パーフルオロエチレン基、またはフェニレン基(当該フェニレン基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基またはトリフルオロメチル基で置換されてもよい)である。

10

## 【0072】

また、 $R^1$ としては、前述のとおり「一般式(3-1)～一般式(3-10)のいずれか1つで表される基」が挙げられ、一般式(3-1)～一般式(3-10)中の $R^b$ は、「炭素数1～12のハロゲン原子が置換してもよい炭化水素基、または $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)」である。

当該 $R^b$ として、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、炭素数2～6のアルケニル基、または $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基である。)である。より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、またはフルオロメチル基で置換されてもよい)、ビニル基、プロペニル基、または $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ 基( $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、および $R^{23}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のプロピル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、メトキシ基、エトキシ基、またはフェニル基である。)である。

20

30

## 【0073】

一般式(1)中の $m$ および $n$ において、組み合わせの種類としては、前述のとおり、 $\langle m=0, n=2 \rangle$ と $\langle m=1, n=1 \rangle$ との2種類であるが、より好ましくは、 $\langle m=0, n=2 \rangle$ である。

## 【0074】

以下、更に、電池の抵抗を低減することで電池の出力特性を改善でき、且つ高温環境下における性能劣化を抑制する観点より、前記一般式(1)における、 $m$ 、 $n$ 、 $R^1$ 、及び $R^3 \sim R^5$ の好ましい組み合わせについて説明する。

## 【0075】

一般式(1)における好ましい組み合わせとしては、  
 $m$ が0であり、 $n$ が2であり、

40

$R^1$ が、  
炭素数1～6のアルキル基、  
炭素数1～6のフルオロアルキル基、  
炭素数6～14のアリール基(当該アリール基は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、  
炭素数2～6のアルケニル基、  
 $-SiR^{18}R^{19}R^{20}$ 基( $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、および $R^{20}$ が、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が1つ置換した炭素数1～6のアルキル基、

50

- SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基 (R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。)が1つ置換した炭素数1~6のフルオロアルキル基、5員もしくは6員の複素環基(当該複素環基は、フリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、またはトリアジニル基である。さらに、当該複素環基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい。)、または、

前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)のいずれか1つで表される基〔但し、前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)中、前記R<sup>a</sup>が、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~6のフルオロアルキレン基、フェニレン基(当該フェニレン基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、または、炭素数2~6のアルケニレン基であり、前記R<sup>b</sup>が、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、フェニル基(当該フェニル基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、炭素数2~6のアルケニル基、または、-SiR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>基(R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、およびR<sup>23</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基である。)である。〕であり、R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>が前記で定義された基である組み合わせが挙げられる。

#### 【0076】

上記組み合わせの中でも、特に好ましくは、

mが0であり、nが2であり、

R<sup>1</sup>が、

炭素数1~6のアルキル基、

炭素数1~6のフルオロアルキル基、

炭素数6~14のアリール基(当該アリール基は、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のフルオロアルキル基で置換されてもよい)、

炭素数2~6のアルケニル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(但し、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)が1つ置換した炭素数1~6のアルキル基、

-SiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>基(但し、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、およびR<sup>20</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)が1つ置換した炭素数1~6のフルオロアルキル基、または、

前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)のいずれか1つで表される基〔但し、前記一般式(3-1)、前記一般式(3-9)、及び前記一般式(3-10)中、前記R<sup>a</sup>が、炭素数1~6のアルキレン基であり、前記R<sup>b</sup>が、炭素数1~6のアルキル基、または-SiR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>基(R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、およびR<sup>23</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基である。)である。〕であり、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基またはフェニル基である組み合わせである。

#### 【0077】

以下、前記一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

下記具体例は、mおよびnの組み合わせに分けて示す。

下記式(1a)は、前記一般式(1)において<m=0、n=2>の組み合わせである化合物を示しており、化合物番号1~143(以下、「例示化合物1~143」ともいう)はその具体例である。

下記式(1b)は、前記一般式(1)において<m=1、n=1>の組み合わせである

10

20

30

40

50

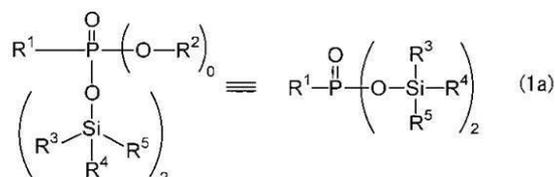
化合物を示しており、化合物番号 144 ~ 168 (以下、「例示化合物 144 ~ 168」ともいう) はその具体例である。

なお、化合物番号 1 ~ 168 (例示化合物 1 ~ 168) において、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「t-Bu」は tert-ブチル基を、「Ph」はフェニル基を、「Vinyl」はビニル基を、「Allyl」はアリル基を、それぞれ表す。

また、R<sup>1</sup> 欄中の (3-1) ~ (3-10) は、それぞれ前記一般式 (3-1) ~ 一般式 (3-10) を示す。R<sup>a</sup> 欄および R<sup>b</sup> 欄は、前記一般式 (3-1) ~ 一般式 (3-10) における R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> を示す。

【0078】

【化9】



化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
1	H	--	--	Me	Me	Me
2	Me	--	--	Me	Me	Me
3	Me	--	--	Me	Me	t-Bu
4	Me	--	--	Me	Me	Vinyl
5	Me	--	--	Me	Me	Allyl
6	Me	--	--	Me	Me	Ph
7	Me	--	--	Me	Ph	Ph
8	Me	--	--	Ph	Ph	Ph
9	Et	--	--	Me	Me	Me
10	Et	--	--	Ph	Ph	Ph
11	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
12	t-Bu	--	--	Me	Me	Me
13	CH <sub>2</sub> F	--	--	Me	Me	Me
14	CHF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
15	CF <sub>3</sub>	--	--	Me	Me	Me
16	CBrF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
17	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
18	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
19	Ph	--	--	Me	Me	Me
20	Ph	--	--	Me	Me	Vinyl
21	Ph	--	--	Me	Me	Allyl
22	Ph	--	--	Me	Me	Ph
23	Ph	--	--	Ph	Ph	Ph
24	(4-F)Ph	--	--	Me	Me	Me
25	(4-Cl)Ph	--	--	Me	Me	Me
26	(4-Me)Ph	--	--	Me	Me	Me
27	(4-Et)Ph	--	--	Me	Me	Me
28	(4-t-Bu)Ph	--	--	Me	Me	Me
29	(4-CF <sub>3</sub> )Ph	--	--	Me	Me	Me
30	CH <sub>2</sub> =CH	--	--	Me	Me	Me
31	CH <sub>3</sub> -CH=CH	--	--	Me	Me	Me
32	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me

【0079】

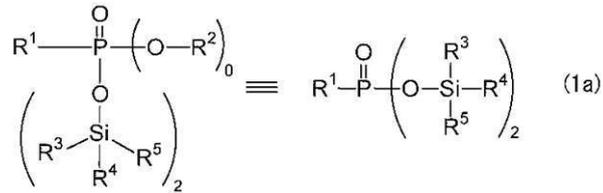
10

20

30

40

【化10】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
33	(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
34	(Me <sub>3</sub> Si)CF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
35	(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
36	(Me <sub>3</sub> Si)CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
37	(Et <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
38	(Et <sub>3</sub> Si)CF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
39	(Ph <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
40	(Ph <sub>3</sub> Si)CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	--	--	Me	Me	Me
41		--	--	Me	Me	Me
42		--	--	Me	Me	Me
43		--	--	Me	Me	Me
44		--	--	Me	Me	Me
45		--	--	Me	Me	Me
46		--	--	Me	Me	Me
47		--	--	Me	Me	Me
48		--	--	Me	Me	Me
49		--	--	Me	Me	Me

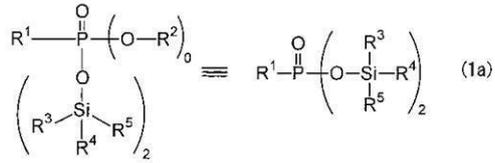
10

20

30

【0080】

## 【化 1 1】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
50		--	--	Me	Me	Me
51		--	--	Me		Me
52		--	--	Me	Me	Me
53		--	--	Me	Me	Me
54	(3-1)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
55	(3-1)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
56	(3-1)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
57	(3-1)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	Me
58	(3-1)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	t-Bu
59	(3-1)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>2</sub> (t-Bu)	Me	Me	Me
60	(3-1)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph
61	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
62	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
63	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me
64	(3-2)	Phenylene	Me	Me	Me	Me
65	(3-2)	Phenylene	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
66	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
67	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
68	(3-3)	Phenylene	Me	Me	Me	Me
69	(3-3)	Phenylene	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	Me
70	(3-4)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
71	(3-4)	Phenylene	Me	Me	Me	Me
72	(3-5)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
73	(3-5)	CH <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me

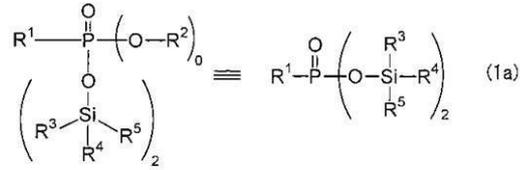
10

20

30

## 【 0 0 8 1 】

## 【化 1 2】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
74	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
75	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
76	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me
77	(3-6)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	Me
78	(3-6)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
79	(3-6)	CF <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
80	(3-6)	CF <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me
81	(3-6)	CF <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	Me
82	(3-6)	CF <sub>2</sub>	SiPh <sub>3</sub>	Me	Me	Me
83	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
84	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
85	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me
86	(3-7)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
87	(3-7)	CF <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
88	(3-7)	Phenylene	Ph	Me	Me	Me
89	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
90	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
91	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
92	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
93	(3-8)	Phenylene	Me	Me	Me	Me
94	(3-8)	Phenylene	Ph	Me	Me	Me
95	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
96	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me	Me
97	(3-9)	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
98	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me
99	(3-9)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me	Me
100	(3-9)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
101	(3-9)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
102	(3-9)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(4-Me)Ph	Me	Me	Me
103	(3-9)	Phenylene	Me	Me	Me	Me
104	(3-9)	Phenylene	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
105	(3-9)	Phenylene	(4-Me)Ph	Me	Me	Me
106	(3-9)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
107	(3-9)	CF <sub>2</sub>	Ph	Me	Me	Me

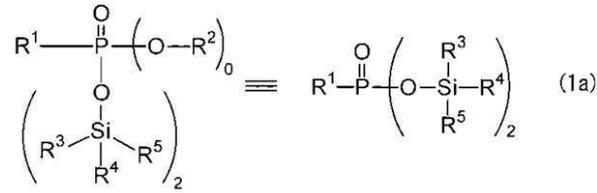
10

20

30

## 【 0 0 8 2 】

## 【化 1 3】



化合物 番号	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>c</sup>	R <sup>d</sup>	R <sup>e</sup>
108	(3-10)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me
109	(3-10)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me
110	(3-10)	CF <sub>2</sub>	Et	Me	Me
111	(3-10)	CF <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me
112	(3-10)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Et	Me	Me
113	(3-10)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Me	Me
114	(3-1)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
115	(3-1)	CF <sub>2</sub>	Me	Ph	Ph
116	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
117	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Ph
118	(3-2)	Phenylene	Me	Me	t-Bu
119	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
120	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Me	Ph	Ph
121	(3-4)	CH <sub>2</sub>	Me	Ph	Ph
122	(3-4)	Phenylene	Me	Ph	Ph
123	(3-5)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
124	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
125	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Ph
126	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Ph
127	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Ph	Ph
128	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
129	(3-7)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
130	(3-7)	CF <sub>2</sub>	Me	Me	Ph
131	(3-7)	CF <sub>2</sub>	Me	Ph	Ph
132	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
133	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	t-Bu
134	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	t-Bu
135	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Ph
136	(3-9)	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	t-Bu
137	(3-9)	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Me	Ph
138	(3-10)	CH <sub>2</sub>	Et	Me	t-Bu
139	(3-10)	CH <sub>2</sub>	SiPh <sub>3</sub>	Ph	Ph

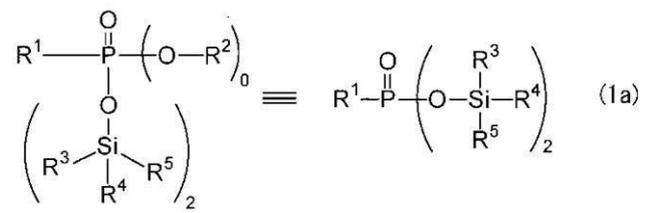
10

20

30

## 【 0 0 8 3】

【化 1 4】

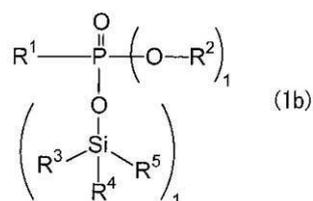


化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
140	Me	--	--	Me	Me	OMe
141	Me	--	--	Me	MeO	OMe
142	Me	--	--	MeO	MeO	OMe
143	Me	--	--	Me	Me	OSiMe <sub>3</sub>

10

【 0 0 8 4 】

## 【化 1 5】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
144	Me	--	--	Me	Me	Me	Me
145	Me	--	--	Et	Me	Me	Me
146	Me	--	--	Ph	Me	Me	Me
147	Me	--	--	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
148	Me	--	--	Allyl	Me	Me	Me
149	Ph	--	--	Me	Me	Me	Me
150	Ph	--	--	CF <sub>3</sub>	Me	Me	Me
151	Ph	--	--	Ph	Me	Me	Me
152	Ph	--	--	Et	Me	Me	t-Bu
153	Ph	--	--	Et	Me	Me	Ph
154	Ph	--	--	Et	Ph	Ph	Ph
155		--	--	Et	Me	Me	Me
156		--	--	Et	Me	Me	Me
157		--	--	Et	Me	Me	Me
158	(3-1)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
159	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
160	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
161	(3-4)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
162	(3-5)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
163	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
164	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
165	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
166	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
167	(3-10)	CH <sub>2</sub>	Me	Et	Me	Me	Me
168	(3-4)	CH <sub>2</sub>	Et	Et	Me	Me	Me

## 【0085】

以下、前記一般式(1)において<m = 0、n = 2>の組み合わせである化合物のうち、前記一般式(2)で表される化合物の具体例(化合物番号169~202;以下、「例示化合物169~202」ともいう)を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

なお、例示化合物169~202において、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「i-Pr」はイソプロピル基を、「t-Bu」はtert-ブチル基を、「Ph」はフェニル基を、「Vinyl」はビニル基を、「Allyl」はアリル基を、それぞれ表す。また、X中の(X-1)~(X-26)は、それぞれ前記一般式(X-1)~(X-26)を示す。

## 【0086】

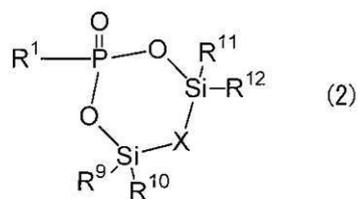
10

20

30

40

【化16】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	X	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
169	Me	--	--	O	Me	Me	Me	Me
170	Me	--	--	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
171	Me	--	--	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
172	Me	--	--	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
173	Me	--	--	O	Vinyl	Me	Vinyl	Me
174	Me	--	--	O	Allyl	Me	Allyl	Me
175	Me	--	--	O	i-Pr	iPr	i-Pr	i-Pr
176	Me	--	--	O	Ph	Ph	Ph	Ph
177	Ph	--	--	O	Me	Me	Me	Me
178	Ph	--	--	CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
179	Ph	--	--	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me
180	CF <sub>3</sub>	--	--	O	Me	Me	Me	Me
181	Vinyl	--	--	O	Me	Me	Me	Me
182		--	--	O	Me	Me	Me	Me
183		--	--	O	Me	Me	Me	Me
184	(3-1)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
185	(3-1)	CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	O	Me	Me	Me	Me
186	(3-2)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
187	(3-3)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
188	(3-4)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
189	(3-5)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
190	(3-6)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me

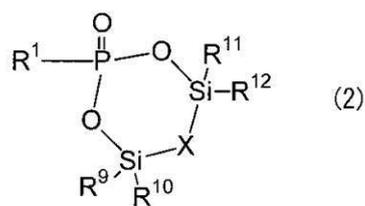
10

20

30

【0087】

## 【化17】



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	X	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
191	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
192	(3-8)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
193	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
194	(3-10)	CH <sub>2</sub>	Me	O	Me	Me	Me	Me
195	Me	--	--	(X-1)	Me	Me	Me	Me
196	Me	--	--	(X-10)	Me	Me	Me	Me
197	Me	--	--	(X-14)	Me	Me	Me	Me
198	Me	--	--	(X-19)	Me	Me	Me	Me
199	Me	--	--	(X-20)	Me	Me	Me	Me
200	(3-1)	CH <sub>2</sub>	Me	(X-1)	Me	Me	Me	Me
201	(3-7)	CH <sub>2</sub>	Me	(X-1)	Me	Me	Me	Me
202	(3-9)	CH <sub>2</sub>	Me	(X-1)	Me	Me	Me	Me

10

20

## 【0088】

前記一般式(1)において<m=0、n=2>の組み合わせである化合物(一般式(2)で表される化合物を含む)は、以下の既知文献に記載されている方法によって製造することができるが、本製造法に限定されるものではない。

Tetrahedron Letters, 1977, p155-158

Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation), 1961, p952-956

Journal of the American Chemical Society, 1994, p1737-1741

Journal of Organic Chemistry, 1986, p4768-4779

30

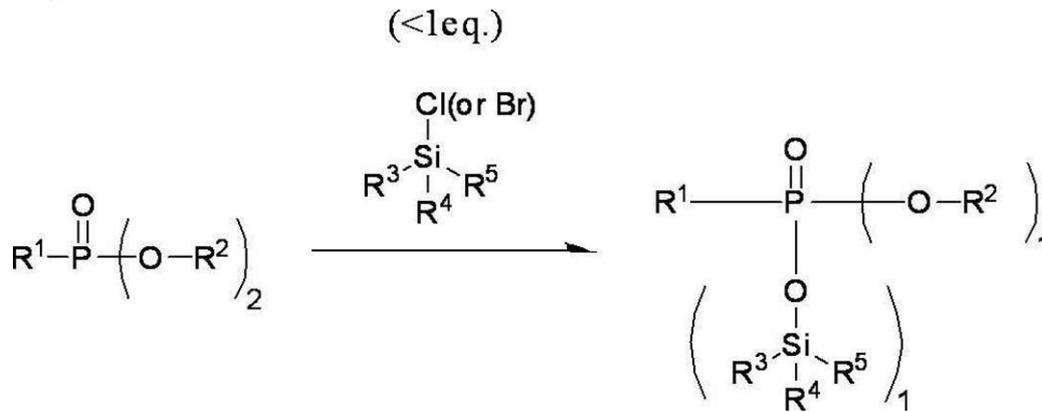
## 【0089】

また、一般式(1)において<m=1、n=1>の組み合わせである化合物は、例えば、下記反応ルートで合成して、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の既存の分離・精製方法を用いて得ることができる。

40

## 【0090】

【化 18】



10

【0091】

以上で説明した一般式(1)で表される化合物(一般式(2)で表される化合物を含む)は、リチウム二次電池用添加剤、特に、後述するリチウム二次電池の非水電解液用の添加剤として有用であり、この添加剤を非水電解液に添加することで、電池の抵抗を低減し、高温環境下における電池の保存特性を改善することができ、ひいては、電池の長寿命化を実現することができる。

即ち、本発明のリチウム二次電池用添加剤は、前記一般式(1)で表される化合物を含有するリチウム二次電池用添加剤である。

20

また、本発明のリチウム二次電池用添加剤は、必要に応じ、一般式(1)で表される化合物に加え、その他の成分を含んでいてもよい。

前記その他の成分としては、上記効果をより効果的に得る観点より、例えば、後述の4フッ化ホウ酸塩、後述の一般式(III)で表される化合物、後述の一般式(IV)で表される化合物、及び後述の一般式(V)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0092】

本発明の非水電解液は、以上で説明したシリルエステル基含有ホスホン酸誘導体を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

本発明の非水電解液中における前記シリルエステル基含有ホスホン酸誘導体の総含有量は、0.001質量%~10質量%であることが好ましく、0.05質量%~5質量%の範囲であることがより好ましい。この範囲において、電池の経時的な抵抗上昇を抑制し、長寿命化を達成することができる。

30

【0093】

次に、本発明の非水電解液の他の成分について説明する。非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

【0094】

(非水溶媒)

前記非水溶媒としては、種々公知のものを適宜選択することができるが、環状の非プロトン性溶媒及び/または鎖状の非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。

40

電池の安全性の向上のために、溶媒の引火点の向上を志向する場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

【0095】

〔環状の非プロトン性溶媒〕

前記環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、環状スルホン、環状エーテルを用いることができる。

環状の非プロトン性溶媒は単独で使用してもよいし、複数種混合して使用してもよい。

環状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%~100質量%、さらに好ましくは20質量%~90質量%、特に好ましくは30質量%~80質量%である。このような比率にすることによって、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高める

50

ことができる。

環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、1, 2 - ペンチレンカーボネート、2, 3 - ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活物質に黒鉛を使用した電池の場合は、エチレンカーボネートがより好ましい。また、これら環状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

【0096】

環状カルボン酸エステルとして、具体的には - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、あるいはメチル - ブチロラクトン、エチル - ブチロラクトン、エチル - バレロラクトンなどのアルキル置換体などを例示することができる。

10

環状カルボン酸エステルは、蒸気圧が低く、粘度が低く、かつ誘電率が高く、電解液の引火点と電解質の解離度を下げることなく電解液の粘度を下げる可以降低ことができる。このため、電解液の引火性を高くすることなく電池の放電特性に関わる指標である電解液の伝導度を高めることができるという特徴を有するので、溶媒の引火点の向上を指向する場合は、前記環状の非プロトン性溶媒として環状カルボン酸エステルを使用することが好ましい。

- ブチロラクトンが最も好ましい。

また、環状カルボン酸エステルは、他の環状の非プロトン性溶媒と混合して使用することが好ましい。例えば、環状カルボン酸エステルと、環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートとの混合物が挙げられる。

20

【0097】

環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートの組み合わせの例として、具体的には、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネート、 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートとスルホラン、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとスルホラン、 - ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとスルホラン、 - ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとスルホラン、 - ブチロラクトンとスルホランとジメチルカーボネートなどが挙げられる。

30

40

環状スルホンの例としては、スルホラン、2 - メチルスルホラン、3 - メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルプロピルスルホンなどが挙げられる。

50

環状エーテルの例としてジオキソランを挙げることができる。

【0098】

〔鎖状の非プロトン性溶媒〕

前記鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、鎖状リン酸エステルなどを用いることができる。

鎖状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%～100質量%、さらに好ましくは20質量%～90質量%、特に好ましくは30質量%～80質量%である。

鎖状カーボネートとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルペンチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネート、エチルヘプチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルヘキシルカーボネート、エチルヘキシルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルオクチルカーボネート、エチルオクチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

鎖状カルボン酸エステルとして具体的には、ピバリン酸メチルなどが挙げられる。

鎖状エーテルとして具体的には、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

鎖状リン酸エステルとして具体的には、リン酸トリメチルなどが挙げられる。

【0099】

〔溶媒の組み合わせ〕

本発明に係る非水電解液で使用する非水溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。また、環状の非プロトン性溶媒のみを1種類または複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを1種類または複数種類用いても、または環状の非プロトン性溶媒及び鎖状のプロトン性溶媒を混合して用いてもよい。電池の負荷特性、低温特性の向上を特に意図した場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒を組み合わせ使用することが好ましい。

さらに、非水電解液の電気化学的安定性から、環状の非プロトン性溶媒には環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒には鎖状カーボネートを適用することが最も好ましい。また、環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートの組み合わせによっても電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

【0100】

環状カーボネートと鎖状カーボネートの組み合わせとして、具体的には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

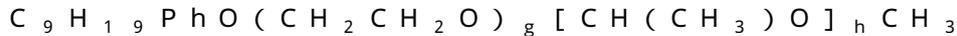
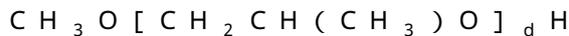
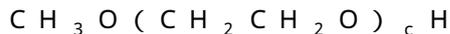
環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、5：95～80～20、さらに好ましくは10：90～70：

30、特に好ましくは15 : 85 ~ 55 : 45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

#### 【0101】

〔その他の溶媒〕

本発明に係る非水電解液は、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよい。他の溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリブチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸トリメチルシリル等のホウ素化合物、及び下記的一般式で表されるポリエチレングリコール誘導体などを挙げる事ができる。



(Phはフェニル基)



前記式中、a~fは、5~250の整数、g~jは2~249の整数、5 ≤ g+h ≤ 250、5 ≤ i+j ≤ 250である。

#### 【0102】

(電解質)

本発明の非水電解液は、種々公知の電解質を含有することができ、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

#### 【0103】

電解質の具体例としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NASF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$  ( $n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)などのテトラアルキルアンモニウム塩、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1\sim 8$ の整数)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$  ( $n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{24})(\text{SO}_2\text{R}^{25})(\text{SO}_2\text{R}^{26})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{27})(\text{SO}_2\text{OR}^{28})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{29})(\text{SO}_2\text{R}^{30})$  (ここで $\text{R}^{24}\sim\text{R}^{30}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基である)などのリチウム塩、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、4フッ化ホウ酸イミダゾリウム塩などの4フッ化ホウ酸塩などが挙げられる。

#### 【0104】

4フッ化ホウ酸塩としては、前述の $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、4フッ化ホウ酸イミダゾリウム塩などが挙げられるが、コストや取り扱い易さなどを考慮すると、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。

#### 【0105】

本発明における電解質としては、前記の各電解質を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

単独で使用する場合は、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。

10

20

30

40

50

2種以上を組み合わせる場合の電解質の組み合わせとしては、好ましくは、リチウム塩と4フッ化ホウ酸塩との組み合わせであり、より好ましくは、 $\text{LiPF}_6$ と4フッ化ホウ酸塩との組み合わせであり、特に好ましくは $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ との組み合わせである。

## 【0106】

本発明の非水電解液中における総電解質濃度は、通常0.1モル/リットル～3モル/リットル、好ましくは0.5モル/リットル～2モル/リットルである。

## 【0107】

また、本発明の電解質は、4フッ化ホウ酸塩を少なくとも1種含有することが好ましい。これは、前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体と、4フッ化ホウ酸イオンと、が反応して生成された反応物が、有機物で形成された電極表面の皮膜をイオン親和性を有する皮膜に改質し、その結果、電池の抵抗上昇をより抑制できるためである。さらに、改質された電極表面の皮膜は熱的な安定性がより向上し、その結果、高温保存後の容量低下をより抑制できる。

10

電解質が4フッ化ホウ酸塩を少なくとも1種含有する場合、含有する4フッ化ホウ酸塩とその他の電解質との合計である総電解質濃度が、上記の範囲であればよいが、4フッ化ホウ酸塩の濃度は、0.0001モル/リットル～2モル/リットルの範囲であることが望ましい。

4フッ化ホウ酸塩の濃度が0.0001モル/リットル以上であれば、前記シリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体と、4フッ化ホウ酸イオンと、が反応して生成された反応物の濃度がより高くなり、前述の効果がより効果的に得られる。

20

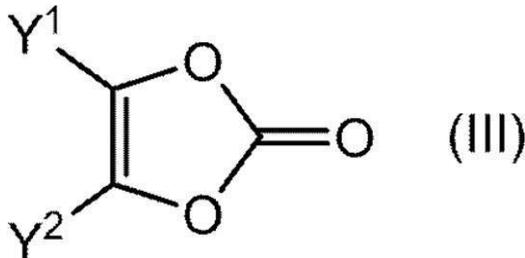
## 【0108】

(一般式(III))で表される化合物)

本発明の非水電解液は、負極の表面皮膜形成の観点から、一般式(III)で表される化合物を含有することが好ましい。

## 【0109】

## 【化19】



30

## 【0110】

前記一般式(III)中、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、またはプロピル基を示す。

一般式(III)で表される化合物としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネートなどが例示される。これらのうちでビニレンカーボネートが最も好ましい。

40

本発明の非水電解液が前記一般式(III)で表される化合物を含有する場合、本発明の非水電解液中における一般式(III)で表される化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、0.001質量%～10質量%が好ましく、0.05質量%～5質量%であることが更に好ましい。

## 【0111】

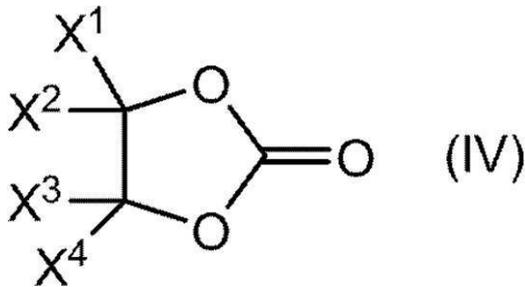
(一般式(IV))で表される化合物)

本発明の非水電解液は、負極の表面皮膜形成の観点から、一般式(IV)で表される化合物を含有することが好ましい。

## 【0112】

50

【化 2 0】



【0 1 1 3】

10

前記一般式 (IV) 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、またはフッ素原子により置換されてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。ただし、 $X^1 \sim X^4$  が同時に水素原子であることはない。

一般式 (IV) 中、 $X^1 \sim X^4$  のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、例えばフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピルなどが挙げられる。

一般式 (IV) で表される化合物としては公知のものを使用でき、たとえば、4 - フルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5 - トリフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5, 5 - テトラフルオロエチレンカーボネートなどの、エチレンカーボネートにおいて 1 ~ 4 個の水素がフッ素により置換されたフッ素化エチレンカーボネートが挙げられる。これらの中でも、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロエチレンカーボネートが最も望ましい。

20

本発明の非水電解液が前記一般式 (IV) で表される化合物を含有する場合、本発明の非水電解液中における一般式 (IV) で表される化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、0.001 質量% ~ 10 質量% が好ましく、0.05 質量% ~ 5 質量% であることが更に好ましい。

【0 1 1 4】

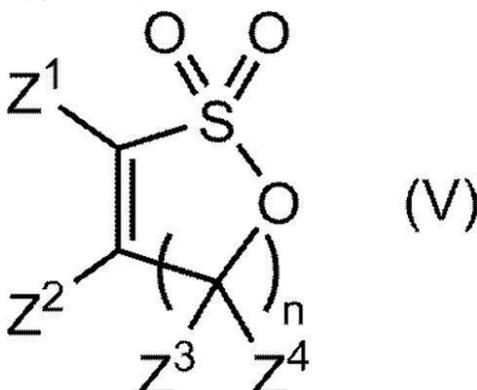
(一般式 V で表される化合物)

本発明の非水電解液は、正極及び負極の表面皮膜形成の観点から、一般式 (V) で表される化合物を含有することが好ましい。

30

【0 1 1 5】

【化 2 1】



40

【0 1 1 6】

前記一般式 (V) 中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及び  $Z^4$  は、各々独立に、フッ素原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、水素原子、又はフッ素原子であり、 $n$  は 0 ~ 3 の整数を表す。 $n$  が 2 または 3 であるときは、複数存在する  $Z^3$  及び  $Z^4$  は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい。

$Z^1 \sim Z^4$  のフッ素原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$  - プロピル基、イソプロピル基、 $n$  - ブチル基、イソブチル基、

50

sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ウンデカニル基、ドデカニル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデカニル基、パーフルオロドデカニル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基などが挙げられる。

Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>4</sup>の炭素数は1 ~ 12が好ましいが、電解液への溶解性の点から4以下であることがより好ましく、さらに好ましくは2以下である。最も好ましいZ<sup>1</sup> ~ Z<sup>4</sup>は、それらすべて水素原子であることである。

nとしては、nが1または2の方が好ましく、さらに好ましくはnが1である。

一般式(V)で表される化合物としては公知のものを使用でき、例えば、1,3-プロパ-1-エンストン、3-メチル-1,3-プロパ-1-エンストン、4-メチル-1,3-プロパ-1-エンストン、5-メチル-1,3-プロパ-1-エンストン、1,4-ブテン-1-エンストンが挙げられる。これらの中でも、Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>4</sup>のすべてが水素原子であり、nが1である1,3-プロパ-1-エンストンが最も望ましい。

本発明の非水電解液が前記一般式(V)で表される化合物を含有する場合、本発明の非水電解液中における一般式(V)で表される化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、0.001質量% ~ 10質量%が好ましく、0.05質量% ~ 5質量%であることが更に好ましい。

#### 【0117】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液、電気化学キャパシタ用の非水電解液、電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサー用の電解液としても用いることができる。

#### 【0118】

<リチウム二次電池>

本発明のリチウム二次電池は、負極と、正極と、前記本発明の非水電解液と、を基本的に含んで構成されており、通常、負極と正極との間にセパレータが設けられている。

#### 【0119】

(負極)

前記負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブ可能な遷移金属窒素化物、および、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料の少なくとも1種を用いることができる。

リチウムイオンとの合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げることができる。リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物としては、チタン系酸化物などが挙げられる。

これらの中でも、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、カーボンブラック、活性炭、人造黒鉛、天然黒鉛であっても非晶質炭素であってもよく、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

#### 【0120】

前記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソペースピッチカーボンファイバー(MCF)などが例示される。

黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛があり、人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができ、また、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭

10

20

30

40

50

素で被覆したものの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

【0121】

これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。炭素材料としては、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔 $d(002)$ が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、真密度が $1.70\text{g/cm}^3$ 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が好ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0122】

(正極)

前記正極を構成する正極活物質としては、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiFePO}_4$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料、等が挙げられる。

10

これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

負極が金属リチウムまたはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属との複合酸化物と、炭素材料と、の混合物を用いることもできる。

上記の正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。正極活物質は通常導電性が不十分であるため、導電性助剤とともに使用して正極を構成する。導電助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカー、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

20

【0123】

(セパレータ)

前記セパレータとしては、正極と負極とを電氣的に絶縁し且つリチウムイオンを透過する膜を用いることができ、多孔性膜や高分子電解質が例示される。

前記多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。

特に、多孔性ポリオレフィンが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムを例示することができる。多孔性ポリオレフィンフィルム上には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーティングされてもよい。

30

前記高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。

本発明の非水電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

【0124】

(電池の構成)

本発明のリチウム二次電池は、前記の負極活物質、正極活物質及びセパレータを含む。

40

本発明のリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

本発明の非水電解質二次電池の例として、図1に示すコイン型電池が挙げられる。

図1に示すコイン型電池では、円盤状負極2、非水電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を注入したセパレータ5、円盤状正極1、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板7、8が、この順序に積層された状態で、正極缶3(以下、「電池缶」ともいう)と封口板4(以下、「電池缶蓋」ともいう)との間に収納される。正極缶3と封口板4とはガスケット6を介してかしめ密封する。

【0125】

50

本発明の実施形態の非水電解液及びその電解液を用いたリチウム二次電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノートパソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

【実施例】

【0126】

以下に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。なお、以下の実施例において、「%」は質量%を表す。

10

【0127】

<一般式(1)で表される化合物の合成>

(例示化合物95の合成)

(ヒドロキシメチル)ホスホン酸ジエチルエステル(20 mmol、3.36 g)とトリエチルアミン(24 mmol、2.42 g)を塩化メチレンに溶解させた溶液を5に冷却し、メタンスルホニルクロリド(24 mmol、2.75 g)を滴下装入した。5で0.5 hr、次いで室温で1 hr 攪拌した後、ろ過で不溶分を除いた。得られたろ液を、1 N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過で取り除き、ろ液を濃縮して得られたオイル状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(酢酸エチル/n-ヘキサン)で精製して無色透明の(メタ

20

ンスルホニルオキシメチル)ホスホン酸ジエチルエステルを得た。収量3.77 g(収率77%)。この化合物の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

【0128】

<sup>1</sup>H-NMR(270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 4.44 - 4.41 (2 H、d、J = 8.9 Hz)、4.25 - 4.17 (4 H、dt、J = 1.1、7.0 Hz)、3.12 (3 H、s)、1.41 1.35 (6 H、t、J = 7.0 Hz)

【0129】

上記で得られた(メタンスルホニルオキシメチル)ホスホン酸ジエチルエステル(4.1 mmol、1.0 g)を脱水塩化メチレン10 mlに溶解し、室温でトリメチルシリルプロミド(12.2 mmol、1.86 g)を滴下装入した。室温で5 hr 攪拌し、減圧濃縮した。得られた油状物を減圧蒸留(112 ~ 118 / 0.1 kPa)し、例示化合物95を得た。収量0.87 g(収率64%)。例示化合物95の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

30

【0130】

<sup>1</sup>H-NMR(270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 4.28 - 4.24 (2 H、d、J = 9.5 Hz)、3.05 (3 H、s)、0.27 (18 H、s)

【0131】

(例示化合物2の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステル(16.1 mmol、2.0 g)を脱水塩化メチレン20 mlに溶解し、室温でトリメチルシリルプロミド(3 eq.、48.4 mmol、7.4 g)を滴下装入した。室温で5 hr 攪拌し、減圧濃縮した。得られた油状物を減圧蒸留(51 ~ 52 / 0.3 kPa)し、例示化合物2を得た。収量2.46 g(収率64%)。例示化合物2の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

40

<sup>1</sup>H-NMR(270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.41 - 1.35 (3 H、d、J = 17.8 Hz)、0.23 (18 H、s)

【0132】

(例示化合物3の合成)

Dean-Stark装置を備えたフラスコ中で、メチルホスホン酸(15.6 mmol、1.5 g)とtert-ブチルジメチルシラノール(2.1 eq.、32.8 mmol)を脱水n-ヘキサン50 mlに溶解し、加熱還流下、留出した水を分離除去しながら

50

反応を行った。得られた反応液を減圧濃縮 (120 / 5.3 kPa) し、得られた油状物を減圧蒸留 (97 ~ 100 / 0.2 kPa) して例示化合物 3 を得た。収量 3.80 g (収率 75%)。例示化合物 3 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.41 - 1.34 (3H, d,  $J = 17.8\text{ Hz}$ )、0.87 (18H, s)、0.20 - 0.19 (12H, d,  $J = 2.4\text{ Hz}$ )

【0133】

(例示化合物 5 の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステル (3.0 mmol, 0.37 g) を脱水塩化メチレン 10 ml に溶解し、室温でアリルジメチルシリルプロミド (3 eq., 9.0 mmol, 1.62 g) を滴下装入した。室温で 5 hr 攪拌し、減圧濃縮した。得られた油状物を減圧蒸留 (87 ~ 92 / 0.2 kPa) し、例示化合物 5 を得た。収量 0.47 g (収率 54%)。例示化合物 5 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 5.87 - 5.71 (2H, m)、5.00 - 4.83 (4H, m)、1.77 - 1.75 (4H, d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ )、1.48 - 1.41 (3H, d,  $J = 18.4\text{ Hz}$ )、0.30 (12H, s)

【0134】

(例示化合物 8 の合成)

メチルホスホン酸 (10.0 mmol, 0.96 g) とエトキシトリフェニルシラン (2.0 eq., 20.0 mmol, 6.09 g) を脱水 *o*-キシレン 10 ml に溶解し、加熱還流下、留出したエタノールを留去しながら反応を行った。得られた反応液を室温まで冷却し、ジエチルエーテル 40 ml を追加した後、ろ過により固形物を得た。得られた固形物を熱トルエンより再結晶し、例示化合物 8 を得た。収量 2.16 g (収率 35%)。例示化合物 8 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 7.58 - 7.54 (12H, m)、7.46 - 7.39 (6H, m)、7.36 - 7.25 (12H, m)、1.28 - 1.21 (3H, d,  $J = 18.1\text{ Hz}$ )

【0135】

(例示化合物 19 の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、フェニルホスホン酸ジメチルエステルに変更し、減圧蒸留の条件を 85 ~ 91 / 0.2 kPa に変更したこと以外は例示化合物 2 と同様にして、例示化合物 19 を合成した (収率 41%)。例示化合物 19 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 7.80 - 7.71 (2H, m)、7.52 - 7.38 (3H, m)、0.25 (18H, s)

【0136】

(例示化合物 30 の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、ビニルホスホン酸ジエチルエステルに変更し、減圧蒸留の条件を 78 ~ 82 / 0.8 kPa に変更したこと以外は例示化合物 2 と同様にして例示化合物 30 を合成した (収率 73%)。例示化合物 30 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 6.12 - 5.76 (3H, m)、0.23 (18H, s)

【0137】

(例示化合物 31 の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、1-プロペニルホスホン酸ジエチルエステルに変更し、減圧蒸留の条件を 62 ~ 69 / 0.2 kPa に変更したこと以外は例示化合物 2 と同様にして例示化合物 31 を合成した (収率 79%)。例示化合物 31 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 6.63 - 6.41 (1H, s)

10

20

30

40

50

m)、5.79 - 5.65 (1H、ddd、 $J = 27$ 、 $17$ 、 $1.6$  Hz)、1.83 - 1.79 (3H、m)、0.23 (18H、s)

【0138】

(例示化合物34の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、(トリメチルシリルジフルオロメチル)ホスホン酸ジエチルエステルに変更し、減圧蒸留の条件を95 ~ 103 / 0.1 kPaに変更したこと以外は例示化合物2と同様にして例示化合物34を合成した(収率40%)。例示化合物34の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) : 0.26 (18H、s)、0.19 (9H、s)

10

【0139】

(例示化合物57の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、(トリメチルシリルオキシ-メチル)ホスホン酸ジエチルエステルに変更し、減圧蒸留の条件を61 ~ 71 / 0.2 kPaに変更したこと以外は例示化合物2と同様にして例示化合物57を合成した(収率84%)。例示化合物57の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) : 3.71 - 3.67 (2H、d、 $J = 8.9$  Hz)、0.23 (18H、s)、0.08 (9H、s)

【0140】

(例示化合物109の合成)

メチルホスホン酸ジメチルエステルを、メチレンジホスホン酸テトラエチルエステルに変更し、トリメチルシリルプロミドの使用量を6 eq.に増量し、減圧蒸留の条件を118 ~ 123 / 0.2 kPaに変更したこと以外は例示化合物2と同様にして例示化合物109を合成した(収率89%)。例示化合物109の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) : 2.32 - 2.16 (2H、t、 $J = 21.6$  Hz)、0.25 (36H、s)

20

【0141】

(例示化合物169の合成)

メチルホスホン酸(12 mmol、1.15 g)と1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(10 mmol、2.22 g)の混合溶液を100 で3 hr加熱した。反応液を減圧蒸留(141 ~ 145 / 0.1 kPa)し、例示化合物169を得た。収量0.63 g(収率23%/メチルホスホン酸)。例示化合物169の<sup>1</sup>H-NMR測定の結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) : 1.54 - 1.47 (3H、d、 $J = 18.4$  Hz)、0.23 (18H、s)

30

【0142】

<実施例1>

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

(負極の作製)

人造黒鉛20質量部、天然黒鉛系黒鉛80質量部、カルボキシメチルセルロース1質量部、及びSBRラテックス2質量部を水溶媒で混練してペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

40

次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は10 mg/cm<sup>2</sup>であり、充填密度は1.5 g/mlであった。

【0143】

(正極の作製)

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を90質量部、アセチレンブラック5質量部及びポリフッ化ビニリデン

50

5 質量部を N - メチルピロリジノン を溶媒として混練してペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ 20  $\mu\text{m}$  の帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質層とからなるシート状の正極を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は 30  $\text{mg}/\text{cm}^2$  であり、充填密度は 2.5  $\text{g}/\text{ml}$  であった。

#### 【0144】

(非水電解液の調製)

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とメチルエチルカーボネート (EMC) とをそれぞれ 34 : 33 : 33 (質量比) の割合で混合し、混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒中に、電解質である  $\text{LiPF}_6$  を、最終的に得られる非水電解液中における  $\text{LiPF}_6$  濃度が 1.0 モル/リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、添加剤として例示化合物 2 を、最終的に得られる非水電解液中における含有量が 0.5 質量% となるように添加して、非水電解液を得た。

#### 【0145】

(コイン型電池の作製)

上述の負極を直径 14 mm で、上述の正極を直径 13 mm で、それぞれ円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極を得た。また厚さ 20  $\mu\text{m}$  の微多孔性ポリエチレンフィルムを直径 17 mm の円盤状に打ち抜きセパレータを得た。

得られたコイン状の負極、セパレータ及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶 (2032 サイズ) 内に積層し、非水電解液 20  $\mu\text{l}$  を注入してセパレータと正極と負極に含漬させた。

更に、正極上にアルミニウム製の板 (厚さ 1.2 mm、直径 16 mm) 及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより電池を密封し、直径 20 mm、高さ 3.2 mm の図 1 で示す構成を有するコイン型のリチウム二次電池 (以下、試験用電池と称する) を作製した。

得られたコイン型電池 (試験用電池) について、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。

#### 【0146】

(評価方法)

(電池の初期特性評価、及び高温保存後の特性評価)

試験用電池を定電圧 4.0 V で充電し、次いで、恒温槽内で上記充電後の試験用電池を -10 に冷却し、Solartron 社製のインピーダンス測定装置 (ポテンショガルバナスタット SI 1287 及び周波数応答アナライザ 1255B) を用いてインピーダンス測定を行い、0.2 Hz での抵抗値 [ ] を初期電池抵抗とした。

結果を下記表 1 に示す。

#### 【0147】

インピーダンス測定を終えた試験用電池を、25 の恒温槽中で 1 mA 定電流かつ 4.2 V 定電圧で充電し、この 25 の恒温槽中で、1 mA 定電流で 2.85 V まで放電し、高温保存前の放電容量 [mAh] を測定した。

次に、上記試験用電池に対し、25 の恒温槽中で 1 mA 定電流かつ 4.2 V 定電圧充電を行った後、恒温槽の温度を 80 に上昇させ、80 の恒温槽中に上記試験用電池を 2 日間保存した (高温保存)。

上記高温保存後、恒温槽の温度を 25 に戻し、25 の恒温槽中で上記試験用電池を 1 mA 定電流で 2.85 V まで放電し、電池に残っている残存放電容量 [mAh] (即ち、高温保存後の放電容量 [mAh]) を測定した。

そして、下記式にて、高温保存前後の容量維持率を算出した。

#### 【0148】

高温保存前後の容量維持率 [%]

= ( 高温保存後の放電容量 [ m A h ] / 高温保存前の放電容量 [ m A h ] ) × 1 0 0 [ % ]

【 0 1 4 9 】

< 実施例 2 ~ 1 2 >

前記例示化合物 2 に代えて、表 1 中の添加剤欄に記載した例示化合物 ( 3、5、8、19、30、31、34、57、95、109、169 ) を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

得られたコイン型電池について、実施例 1 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、下記表 1 にまとめた。

【 0 1 5 0 】

例示化合物 2、3、5、8、19、30、31、34、57、95、109、169 の化合物名及び構造を以下に示す。下記に示した例示化合物の構造において、「Me」はメチル基を、「Ph」はフェニル基を、それぞれ表す。

【 0 1 5 1 】

~ 例示化合物 ~

例示化合物 2 : メチルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 3 : メチルホスホン酸ビス(tert-ブチルジメチルシリル)エステル

例示化合物 5 : メチルホスホン酸ビス(アリルジメチルシリル)エステル

例示化合物 8 : メチルホスホン酸ビス(トリフェニルシリル)エステル

例示化合物 19 : フェニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 30 : ビニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 31 : 1-プロペニルホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 34 : [ジフルオロ(トリメチルシリル)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 57 : [(トリメチルシリロキシ)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 95 : [(メタンスルホニル-オキシ)メチル]ホスホン酸ビス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 109 : メチレンビスホスホン酸テトラキス(トリメチルシリル)エステル

例示化合物 169 : 2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-2-ホスファ-4, 6-ジシラシクロヘキサン-2-オキシド

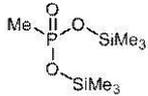
【 0 1 5 2 】

10

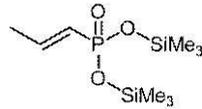
20

30

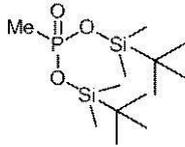
## 【化 2 2】



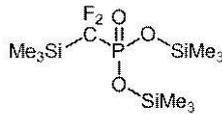
(例示化合物 2)



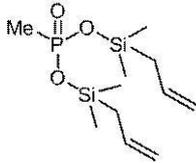
(例示化合物 31)



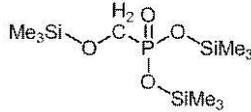
(例示化合物 3)



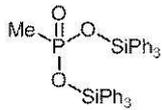
(例示化合物 34)



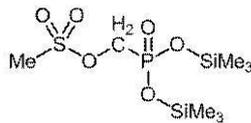
(例示化合物 5)



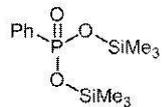
(例示化合物 57)



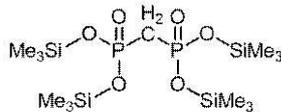
(例示化合物 8)



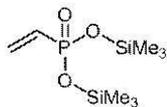
(例示化合物 95)



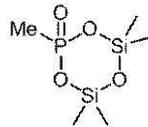
(例示化合物 19)



(例示化合物 109)



(例示化合物 30)



(例示化合物 169)

## 【0153】

## &lt; 実施例 1 3 &gt;

実施例 1 の非水電解液の調製において、さらに  $\text{LiBF}_4$  を、最終的に得られる非水電解液中における  $\text{LiBF}_4$  濃度が 0.01 モル/リットルとなるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。得られたコイン型電池について、実施例 1 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。

30

結果を、下記表 1 にまとめた。

## 【0154】

## &lt; 比較例 1 ~ 1 4 &gt;

比較例 1 は、前記例示化合物 2 を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

また、比較例 2 ~ 1 3 は、前記例示化合物 2 に代えて、下記に示した比較化合物を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

なお、下記に示した比較化合物において、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Ph」はフェニル基を、それぞれ表す。

40

比較例 1 4 は、前記例示化合物 2 を添加せず、 $\text{LiBF}_4$  を最終的に得られる非水電解液中における  $\text{LiBF}_4$  濃度が 0.01 モル/リットルとなるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

得られたこれらのコイン型電池について、実施例 1 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、実施例同様に、下記表 1 にまとめた。

## 【0155】

## ~ 比較化合物 ~

比較化合物 A : メチルホスホン酸

比較化合物 B : メチルホスホン酸ジメチルエステル

50

比較化合物 C : フェニルホスホン酸

比較化合物 D : フェニルホスホン酸ジメチルエステル

比較化合物 E : ビニルホスホン酸

比較化合物 F : ビニルホスホン酸ジエチルエステル

比較化合物 G : 1 - プロベニルホスホン酸ジエチルエステル

比較化合物 H : (トリメチルシリルジフルオロメチル)ホスホン酸ジエチルエステル

比較化合物 I : (トリメチルシリルオキシ - メチル)ホスホン酸ジエチルエステル

比較化合物 J : (メタンスルホニルオキシ - メチル)ホスホン酸ジエチルエステル

比較化合物 K : メチレンジホスホン酸テトラエチルエステル

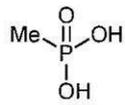
比較化合物 L : トリス(トリメチルシリル)ホスフェート

10

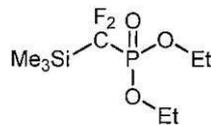
比較化合物 A ~ L の構造は以下のとおりである。

【 0 1 5 6 】

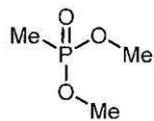
【 化 2 3 】



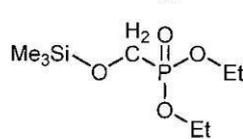
(比較化合物 A)



(比較化合物 H)

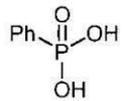


(比較化合物 B)

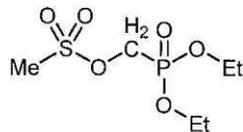


(比較化合物 I)

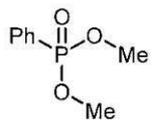
20



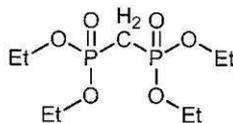
(比較化合物 C)



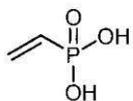
(比較化合物 J)



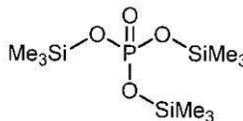
(比較化合物 D)



(比較化合物 K)

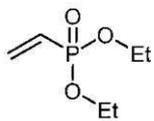


(比較化合物 E)

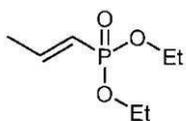


(比較化合物 L)

30



(比較化合物 F)



(比較化合物 G)

40

【 0 1 5 7 】

< 実施例 1 4 >

実施例 1 の非水電解液の調製において、添加剤として、例示化合物 2 とビニレンカーボネート (VC) とを、最終的に得られる非水電解液中における含有量がそれぞれ 0.5 質量%となるように添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。得られたコイン型電池について、実施例 1 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、下記表 2 にまとめた。

50

## 【 0 1 5 8 】

## &lt; 実施例 1 5 ~ 2 5 &gt;

実施例 1 4 の前記例示化合物 2 に代えて、例示化合物 ( 3、5、8、19、30、31、34、57、95、109、169 ) を添加した以外は、実施例 1 4 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。得られたコイン型電池について、実施例 1 4 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、下記表 2 にまとめた。

## 【 0 1 5 9 】

## &lt; 実施例 2 6 &gt;

実施例 1 4 の非水電解液の調製において、さらに  $\text{LiBF}_4$  を、最終的に得られる非水電解液中における  $\text{LiBF}_4$  濃度が 0.01 モル/リットルとなるように添加したこと以外は、実施例 1 4 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。得られたコイン型電池について、実施例 1 4 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、下記表 2 にまとめた。

10

## 【 0 1 6 0 】

## &lt; 比較例 1 5 ~ 2 8 &gt;

比較例 1 5 は、前記例示化合物 2 を添加しないこと以外は、実施例 1 4 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

また、比較例 1 6 ~ 2 7 は、前記例示化合物 2 に代えて、前記比較化合物 A ~ L を添加した以外は、実施例 1 4 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

20

比較例 2 8 は、前記例示化合物 2 を添加せず、 $\text{LiBF}_4$  を最終的に得られる非水電解液中における  $\text{LiBF}_4$  濃度が 0.01 モル/リットルとなるように添加したこと以外は、実施例 1 4 と同様にして、非水電解液を調製してコイン型電池を得た。

得られたこれらのコイン型電池について、実施例 1 4 と同様にして、初期特性評価、及び高温保存後の特性評価を実施した。結果を、実施例同様に、下記表 2 にまとめた。

## 【 0 1 6 1 】

【表1】

	電解質 (モル/リットル)	添加剤	電池抵抗 [Ω]	高温保存後の 放電容量 [mAh]	高温保存後の 容量維持率 [%]
実施例1	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 2 0.5質量%	91	3.1	77
実施例2	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 3 0.5質量%	98	3.0	76
実施例3	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 5 0.5質量%	103	3.0	74
実施例4	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 8 0.5質量%	110	3.0	74
実施例5	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 19 0.5質量%	95	3.0	74
実施例6	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 30 0.5質量%	92	3.1	77
実施例7	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 31 0.5質量%	94	3.0	75
実施例8	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 34 0.5質量%	99	3.0	75
実施例9	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 57 0.5質量%	86	3.0	76
実施例10	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 95 0.5質量%	96	3.1	78
実施例11	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 109 0.5質量%	94	3.1	74
実施例12	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	例示化合物 169 0.5質量%	101	3.1	73
実施例13	LiPF <sub>6</sub> (1.0) + LiBF <sub>4</sub> (0.01)	例示化合物 2 0.5質量%	84	3.1	76
比較例1	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	—	177	2.8	70
比較例2	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 A 0.5質量%	140	2.8	66
比較例3	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 B 0.5質量%	151	2.9	68
比較例4	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 C 0.5質量%	164	2.8	66
比較例5	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 D 0.5質量%	113	2.9	68
比較例6	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 E 0.5質量%	184	3.0	70
比較例7	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 F 0.5質量%	235	2.9	67
比較例8	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 G 0.5質量%	150	2.8	67
比較例9	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 H 0.5質量%	136	3.0	68
比較例10	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 I 0.5質量%	121	2.7	64
比較例11	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 J 0.5質量%	132	2.9	67
比較例12	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 K 0.5質量%	138	2.8	66
比較例13	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	比較化合物 L 0.5質量%	94	3.0	71
比較例14	LiPF <sub>6</sub> (1.0) + LiBF <sub>4</sub> (0.01)	—	95	2.9	68

【0162】

10

20

30

【表 2】

	電解質 (モル/リットル)	添加剤		電池抵抗 [Ω]	高温保存後の 放電容量 [mAh]	高温保存後の 容量維持率 [%]
実施例14	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 2 0.5質量%	83	3.3	82
実施例15	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 3 0.5質量%	89	3.2	81
実施例16	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 5 0.5質量%	94	3.2	79
実施例17	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 8 0.5質量%	96	3.2	79
実施例18	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 19 0.5質量%	86	3.2	79
実施例19	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 30 0.5質量%	84	3.3	82
実施例20	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 31 0.5質量%	85	3.2	80
実施例21	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 34 0.5質量%	90	3.2	80
実施例22	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 57 0.5質量%	78	3.2	81
実施例23	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 95 0.5質量%	87	3.3	83
実施例24	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 109 0.5質量%	85	3.3	83
実施例25	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	例示化合物 169 0.5質量%	92	3.3	79
実施例26	LiPF <sub>6</sub> (1.0) +LiBF <sub>4</sub> (0.01)	VC 0.5質量%	例示化合物 2 0.5質量%	76	3.3	81
比較例15	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	-	125	2.8	72
比較例16	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 A 0.5質量%	122	2.8	68
比較例17	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 B 0.5質量%	131	2.9	70
比較例18	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 C 0.5質量%	143	2.8	68
比較例19	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 D 0.5質量%	98	2.9	70
比較例20	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 E 0.5質量%	160	3.0	72
比較例21	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 F 0.5質量%	204	2.9	69
比較例22	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 G 0.5質量%	130	2.8	69
比較例23	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 H 0.5質量%	118	3.0	70
比較例24	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 I 0.5質量%	105	2.7	66
比較例25	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 J 0.5質量%	115	2.9	69
比較例26	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 K 0.5質量%	120	2.8	68
比較例27	LiPF <sub>6</sub> (1.0)	VC 0.5質量%	比較化合物 L 0.5質量%	82	3.0	73
比較例28	LiPF <sub>6</sub> (1.0) +LiBF <sub>4</sub> (0.01)	VC 0.5質量%	-	83	2.9	70

## 【0163】

前記表1の結果より、シリルエステル基を含有する本発明の化合物を添加した実施例1～12と、本発明の化合物を添加していない比較例1とを比較すると、本発明の化合物を添加した場合に初期特性の電池抵抗を低減でき、さらに、高温保存後の容量維持率も高いことがわかる。これらの結果から、本発明の化合物の添加が、電池の長寿命化に寄与していることがわかる。

## 【0164】

さらに、ホスホン酸誘導体のエステル基に注目すると、シリルエステル基を有する本発明の化合物(例示化合物2)と、シリルエステル基がOH基に置換した化合物(比較化合物A)やアルキルエステル基に置換した化合物(比較化合物B)を比較すると、本発明の化合物を添加することで、初期特性の抵抗を低減でき、さらに、高温保存後の容量維持率も高いことがわかる。これらの結果から、本発明で示したシリルエステル基を含有することが、電池の長寿命化に寄与していることがわかる。

リン酸にシリルエステル基が置換した比較化合物 L を用いた比較例 13 では、初期特性の抵抗を低減する効果は確認できるが、高温保存後の容量維持率は本発明の化合物に比べて低くなっており、本発明のシリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体が有用であることがわかる。

【0165】

実施例 1、実施例 13 および比較例 14 に注目すると、本発明の化合物に  $\text{LiBF}_4$  をさらに添加することで、 $\text{LiBF}_4$  未添加に比べて更なる電池抵抗の低減が達成できる。

一方、 $\text{LiBF}_4$  単独添加では、電池抵抗の低減は達成できるが、高温保存後の容量維持率は向上していない(比較例 14)。これらの結果から、本発明のシリルエステル基を含有するホスホン酸誘導体と 4 フッ化ホウ酸塩を添加することで、電池の長寿命化に寄与していることがわかる。

10

【0166】

表 1 の結果を用いて説明した本発明の化合物の効果は、表 2 の結果からも同様に確認できる。

更に、表 1 中の実施例 1 ~ 13 と表 2 中の実施例 14 ~ 26 との対比から明らかとなり、本発明の化合物と VC とを併用することによって、初期特性の抵抗をさらに低減でき、且つ、高温保存後の容量維持率をさらに向上させることができる。

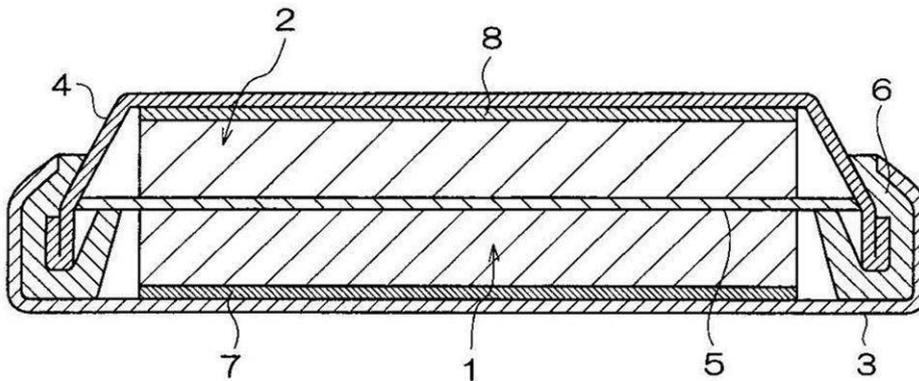
【0167】

日本出願 2010 - 117404 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

20

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 野木 栄信  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 林 剛史  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2007-103214(JP,A)  
特開2008-130544(JP,A)  
特開2007-173113(JP,A)  
特開2006-4746(JP,A)  
特開2007-299542(JP,A)  
特開2008-146929(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/05