(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043403 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067599

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 6 日(06.10.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-235781 2009 年 10 月 9 日(09.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三尾　茂(MIO, Shigeru) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中村　光雄(NAKAMURA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野木　栄信(NOGI, Hidenobu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP). 角田　秀俊 (TSUNODA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中島　淳，外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階　太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

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

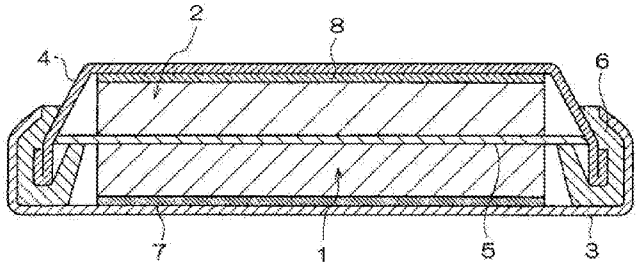
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

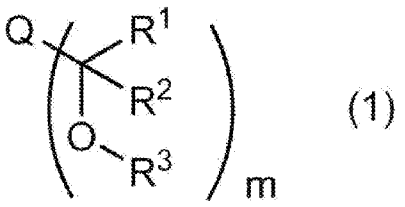
[続葉有]

(54) **Title**: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION CONTAINING HETEROCYCLIC RING-CONTAINING ALCOHOL DERIVATIVE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 複素環含有アルコール誘導体を含有する非水電解液及びリチウム二次電池

[図1]





(57) **Abstract**: Disclosed is a nonaqueous electrolyte solution that contains a compound represented by general formula (1). In general formula (1), R^1 represents a haloalkyl group; R^2 represents a hydrogen atom, an alkyl group, a haloalkyl group or the like; R^3 represents a hydrogen atom or a substituent such as a silyl group; Q represents an optionally substituted five-membered or six-membered aromatic heterocyclic ring which may be condensed with a benzene ring; and m represents 1, 2 or 3.

(57) 要約:　本発明では、下記一般式（１）で表される化合物を含有する非水電解液が提供される。一般式（１）中、R^1は、ハロアルキル基を表し、R^2は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基等を表し、R^3は、水素原子、シリル基等の置換基を表し、Ｑは、置換されていてもよく、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表し、ｍは、１、２、または３を表す。

WO 2011/043403 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

複素環含有アルコール誘導体を含有する非水電解液及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、及びリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウム二次電池用正極活物質としては、リチウムと遷移金属とを含む活物質が各種知られている。従来実用化されたリチウム二次電池の多くでは、正極活物質として用いられる遷移金属の主成分は、コバルトまたはニッケルであった。コバルトまたはニッケルが多用された背景としては、他の遷移金属に比較して電池長寿命を実現しやすい為である。

[0003] しかし従来多用されてきたコバルトまたはニッケルは、高価な上に資源量も限られている。近年のリチウム二次電池の大きな需要増加、さらには近い将来、自動車用途や新エネルギー関連の蓄電用途などの大型電池用途での劇的な需要増加が予想されることから、コバルトまたはニッケルに変わる安価でかつ資源量の豊富な遷移金属正極活物質への転換が強く求められている。

[0004] その中でも、コバルトまたはニッケルに比較して安価で資源量が豊富なマンガンは有力な次世代正極活物質候補の一つである。しかし、一般にマンガン正極を用いた電池は、コバルトまたはニッケル正極を用いた電池に比べ、短寿命である。一方、近い将来において劇的な需要増加が予想される大型電池市場における要求性能は、正極の種類に拘わらず電池の長寿命化である。

[0005] とりわけ解決すべき問題は、高温環境下での電池性能の劣化である。リチウム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。そのような要因としては、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。このような電池性能の劣化を防止する方法の一つとして、電解液にピリジン誘導

体を添加することにより長寿命化を図る試みがなされてきた。例えば、特開２００２－８３６３１号公報ではピリジンを、また特開２００２－９３４６２号公報では、アルキルピリジン誘導体を、さらに特開２００４－１４３５２号公報ではビピリジン誘導体を添加する例が開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来の電解液では、高温環境下における電池の保存特性向上（例えば、容量劣化の改善）について、更なる改善が求められている状況である。

また、負極の皮膜強化等を目的として新たな添加剤を導入すると、電池の抵抗が増大し、出力特性が低下することが懸念される。

[0007] 従って、本発明の課題は、電池抵抗の増大を抑制し、高温環境下における保存特性を改善し、長寿命化を実現できる非水電解液及びリチウム二次電池用添加剤、並びに前記非水電解液を用いたリチウム二次電池を提供することである。

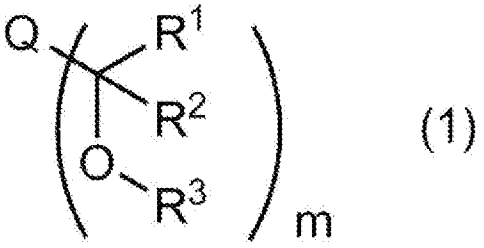
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は上記課題に対し鋭意検討した結果、非水電解液に特定の添加剤を加えることにより、電池抵抗の増大を抑制し、高温環境下における保存特性を改善し、長寿命化を実現できることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち本発明は、以下のとおりである。

＜１＞ 下記一般式（１）で表される化合物を含有する非水電解液。

[0010] [化1]



(1)

[0011] 〔一般式（１）中、R^1は、炭素数１～１２のハロアルキル基を表し、R^2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、または炭素数６～１４のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）を表す。Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共に炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。

Ｒ[3]は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ[4]Ｒ[5]Ｒ[6]基（Ｒ[4]、Ｒ[5]、及びＲ[6]は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）を表す。

Ｑは、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表す。当該芳香族複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。

ｍは、１，２または３を表す。ｍが２または３を表すとき、複数存在するＲ[1]、Ｒ[2]、及びＲ[3]のそれぞれは、同一でも互いに異なっていてもよい。〕

[0012] ＜２＞　前記Ｒ[1]が、炭素数１～６のフルオロアルキル基であり、かつ、前記Ｒ[2]が、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のフルオロアルキル基、若しくは炭素数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のアルキル基で置換されてもよい）であるか、または、前記Ｒ[1]及び前記Ｒ[2]が、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共に炭素数５～７のフルオロシクロアルキル基を形成し、

前記Ｒ[3]が、水素原子、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２～６のアルキルカルボニル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、炭素数３～７のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～

６のアルキルスルホニル基、炭素数２～６のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～８のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ^{4}Ｒ^{5}Ｒ^{6}基（Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、及びＲ^{6}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、または炭素数６～１４のアリール基を表す）であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても置換されていてもよい、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、１，３，５－トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、またはフタラジン環であり、

前記ｍが１又は２である＜１＞に記載の非水電解液。

[0013] ＜３＞ 前記Ｒ^{1}が、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、若しくはパーフルオロプロピル基であり、かつ、前記Ｒ^{2}が、水素原子、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、若しくはフェニル基であるか、または、前記Ｒ^{1}及び前記Ｒ^{2}が、互いに結合し、当該Ｒ^{1}及び当該Ｒ^{2}に結合する炭素原子と共にパーフルオロシクロペンチル基若しくはパーフルオロシクロヘキシル基を形成し、

前記Ｒ^{3}が、水素原子、メチル基、エチル基、アリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、メチルスルホニル基、アリルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ジメチルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、またはジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても置換されていてもよ

い、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、または１，３，５－トリアジン環であり、

前記ｍが１又は２である＜１＞に記載の非水電解液。

[0014] ＜４＞　前記Ｒ[1]が、トリフルオロメチル基であり、

前記Ｒ[2]が、トリフルオロメチル基、メチル基、またはフェニル基であり、

前記Ｒ[3]が、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、またはジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても炭素数１～６のアルキル基若しくはハロゲン原子によって置換されていてもよい、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、またはピラジン環であり、

前記ｍが１又は２である＜１＞に記載の非水電解液。

[0015] ＜５＞　前記Ｒ[1]が、トリフルオロメチル基であり、

前記Ｒ[2]が、トリフルオロメチル基、メチル基、またはフェニル基であり、

前記Ｒ[3]が、水素原子、メチル基、エトキシカルボニル基、またはトリメチルシリル基であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても炭素数１～６のアルキル基若しくはハロゲン原子によって置換されていてもよい、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、またはピラジン環であり、

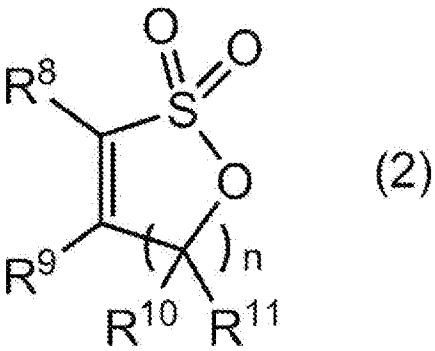
前記ｍが１又は２である＜１＞に記載の非水電解液。

[0016] ＜６＞　前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、０．００１質量％～１０質量％である＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の非水電解液。

[0017] ＜７＞　更に、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、及び下記一般式（４）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の非水電解液。

[0018]

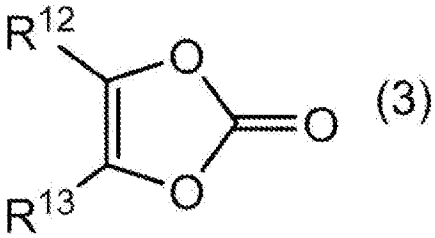
[化2]



(2)

[0019] 〔一般式（２）中、Ｒ[8]、Ｒ[9]、Ｒ[10]、及びＲ[11]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Ｒ[10]及びＲ[11]は、それぞれ、同一でも互いに異なっていてもよい。〕

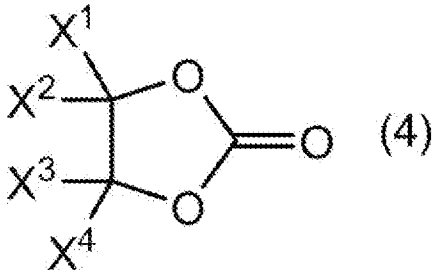
[0020] [化3]



(3)

[0021] 〔一般式（３）中、Ｒ[12]及びＲ[13]は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を示す。〕

[0022] [化4]



(4)

[0023] 〔一般式（４）中、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｘ[3]及びＸ[4]は、各々独立に、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、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を示す。ただし、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｘ[3]及びＸ[4]が同時に水素原子である場合は除く。〕

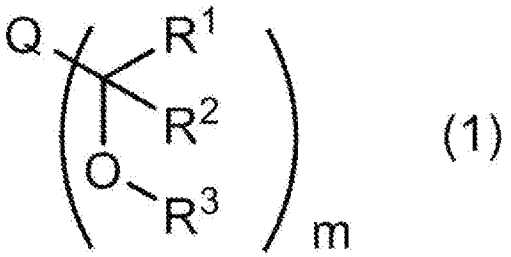
[0024] ＜８＞　前記一般式（３）で表される化合物の含有量が、０．００１質量%

～１０質量%である＜７＞に記載の非水電解液。

[0025] ＜９＞　前記一般式（４）で表される化合物の含有量が、０．００１質量%～１０質量%である＜７＞又は＜８＞に記載の非水電解液。

[0026] ＜１０＞　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。

[0027] [化5]



(1)

[0028] 〔一般式（１）中、R^1は、炭素数１～１２のハロアルキル基を表し、R^2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、または炭素数６～１４のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）を表す。R^1及びR^2は、互いに結合し、当該R^1及び当該R^2に結合する炭素原子と共に炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。

R^3は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、または－Ｓｉ$R^4R^5R^6$基（R^4、R^5、及びR^6は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）を表す。

Ｑは、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表す。当該芳香族複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。

mは、１，２または３を表す。mが２または３を表すとき、複数存在するR^1、R^2、及びR^3のそれぞれは、同一でも互いに異なっていてもよい。〕

[0029] ＜１１＞　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、リチウムとの合金化が可能な合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープ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＞～＜９＞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。

[0030] ＜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、リチウムとの合金化が可能な合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープ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＞～＜９＞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

[0031] 本発明によれば、電池抵抗の増大を抑制し、高温環境下における電池の保存特性を改善し、電池の長寿命化を実現できる非水電解液及びリチウム二次電池用添加剤、並びに前記非水電解液を用いたリチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明のリチウム二次電池の一例である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最良の形態

[0033] 本発明の非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、及びリチウム二次電池

について詳細に説明する。

[0034] ＜非水電解液＞

本発明の非水電解液は、添加剤として、下記一般式（１）で表される化合物を含有する。

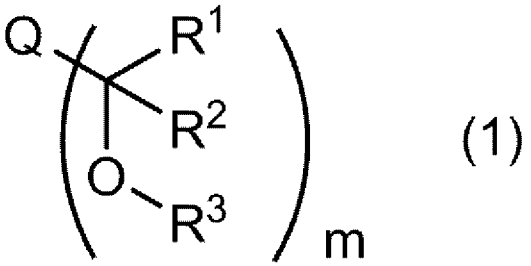
本発明の非水電解液は、電池（例えばリチウム二次電池）の非水電解液として用いたときに、電池抵抗の増大を抑制し、高温環境下における電池の保存特性を改善する。従って、本発明の非水電解液を用いることで、電池の長寿命化が実現される。

また、本発明の非水電解液は、添加剤として、更に、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、及び下記一般式（４）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有していてもよい。更に、必要に応じ、その他の成分を含んでいてもよい。

[0035] （複素環含有アルコール化合物又はその誘導体）

本発明の非水電解液は、添加剤として、下記一般式（１）で表される化合物（複素環含有アルコール化合物又は複素環含有アルコール化合物の誘導体）を含有する。

[0036] [化6]



(1)

[0037] 一般式（１）中、R^1は、炭素数１～１２のハロアルキル基を表し、R^2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、または炭素数６～１４のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）を表す。R^1及びR^2は、互いに結合し、当該R^1及び当該R^2に結合する炭素原子と共に炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。

R^3は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケ

ニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ^{4}Ｒ^{5}Ｒ^{6}基（Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、及びＲ^{6}は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）を表す。

Ｑは、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表す。当該芳香族複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。例えば、当該芳香族複素環は、下記Ａ群から選ばれる１個～３個の置換基により置換されてもよい。

Ａ群は、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルケニルオキシ基、炭素数１～１２のハロアルキル基、炭素数１～６のアルキルチオ基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数６～１４のアリールオキシ基（当該アリールオキシ基は、ハロゲン原子又は炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、イソシアナト基、イソチオシアナト基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、５員複素環基（当該５員複素環基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、６員複素環基（当該６員複素環基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、及び－ＳｉＲ^{14}Ｒ^{15}Ｒ^{16}基（Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、及びＲ^{16}は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）からなる群である。

mは、１，２または３を表す。mが２または３を表すとき、複数存在するR[1]、R[2]、及びR[3]は、それぞれ、同一でも互いに異なっていてもよい。

[0038] 前記一般式（１）で表される化合物は、非水電解液中で、使用する金属酸化物製の正極から溶出してくる金属イオンをトラップする働き（以下、「トラップ効果」という）をもっているものと考えられる。このトラップ効果は主に、負極上での金属析出をおさえ、また、負極上での非水溶媒の分解等を抑制しているものと推察できる。

従って、非水電解液に前記一般式（１）で表される化合物を含有することで、負極上での金属析出や、負極上での非水溶媒の分解等が抑制される結果、電池抵抗の増大が抑制され、高温環境下における保存特性が改善されるものと推測される。

但し、本発明は上記の推測によって限定されることはない。

以上のように、一般式（１）で表される化合物は、負極上の非水電解液の還元分解を抑制する効果が高く、高温保存試験の電池の容量低下を抑制する。また、高温保存試験やサイクル試験時の正極の界面インピーダンスの上昇を抑制して、負荷特性の劣化を抑制する。

[0039] 前記一般式（１）において「ハロゲン原子」とは、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0040] 前記一般式（１）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、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、２，２，２－トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロノニル、パーフルオロデシル、パーフルオロウンデカニル、パーフルオロドデカニル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロイソブチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル、ブロモメチル、ブロモエチル、ブロモプロピル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピルが挙げられる。

[0041] 前記一般式（１）において、「炭素数１～１２のアルキル基」とは、例え

ば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、２－メチルブチル、１－メチルペンチル、ネオペンチル、１－エチルプロピル、ヘキシル、３，３－ジメチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデカニル、ドデカニルが挙げられる。

[0042] 前記一般式（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のアルキル基で置換されてもよい）」とは、例えば、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、テトラメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニル、ブロモフェニル、ナフチル、メチルナフチル、エチルナフチル、アンスリルなどが挙げられる。好適には、フェニル、メチルフェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニルが挙げられる。

[0043] 前記一般式（１）において、R^1及びR^2が互いに結合し、当該R^1及び当該R^2に結合する炭素原子と共に形成してもよい「炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基」としては、例えば、パーフルオロシクロプロピル、パーフルオロシクロブチル、パーフルオロシクロペンチル、パーフルオロシクロヘキシル、パーフルオロシクロヘプチルが挙げられる。

[0044] 前記一般式（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、アリル、ブテニル、ブテン－３－イル、ペンテニル、ペンテン－４－イル、ヘキセニル、ヘキセン－５－イル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニルが挙げられる。

[0045] 前記一般式（１）において、「炭素数２～１２のアルキルカルボニル基」とは、例えば、アセチル、プロピオニル、プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、ブチルカルボニル、イソブチルカルボニル、ｓｅｃ－ブチルカルボニル、ｔｅｒｔ－ブチルカルボニル、ペンチルカルボニル、２－メチ

ルブチルカルボニル、１－メチルペンチルカルボニル、ネオペンチルカルボニル、１－エチルプロピルカルボニル、ヘキシルカルボニル、３，３－ジメチルブチルカルボニル、ヘプチルカルボニル、オクチルカルボニル、ノニルカルボニル、デシルカルボニル、ウンデカニルカルボニル、ドデカニルカルボニルが挙げられる。

「炭素数２～１２のアルキルカルボニル基」は、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。

[0046] 前記一般式（１）において、「炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基」とは、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、ｓｅｃ－ブチルオキシカルボニル、ｔｅｒｔ－ブチルオキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、２－メチルブチルオキシカルボニル、１－メチルペンチルオキシカルボニル、ネオペンチルオキシカルボニル、１－エチルプロピルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、３，３－ジメチルブチル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ウンデカニルオキシカルボニル、ドデカニルオキシカルボニルが挙げられる。

[0047] 前記一般式（１）において、「炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基」とは、例えば、ジメチルアミノカルボニル、ジエチルアミノカルボニル、ジプロピルアミノカルボニル、ジブチルアミノカルボニル、ジペンチルアミノカルボニル、メチルエチルアミノカルボニル、メチルプロピルアミノカルボニル、メチルブチルアミノカルボニル、メチルペンチルアミノカルボニル、メチルヘキシルアミノカルボニル、メチルヘプチルアミノカルボニル、メチルオクチルアミノカルボニル、メチルノニルアミノカルボニル、メチルデシルアミノカルボニル、ジイソプロピルアミノカルボニルが挙げられる。

[0048] 前記一般式（１）において、「炭素数１～１２のアルキルスルホニル基」とは、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル

、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、ｓｅｃ－ブチルスルホニル、ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、２－メチルブチルスルホニル、１－メチルペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、１－エチルプロピルスルホニル、ヘキシルスルホニル、３，３－ジメチルブチルスルホニル、ヘプチルスルホニル、オクチルスルホニル、ノニルスルホニル、デシルスルホニル、ウンデカニルスルホニル、ドデカニルスルホニルが挙げられる。

[0049] 前記一般式（１）において、「炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基」とは、例えば、ビニルスルホニル、プロペニルスルホニル、イソプロペニルスルホニル、ブテニルスルホニル、ペンテニルスルホニル、ヘキセニルスルホニル、ヘプテニルスルホニル、オクテニルスルホニル、ノネニルスルホニル、デセニルスルホニル、ウンデセニルスルホニル、ドデセニルスルホニルが挙げられる。

[0050] 前記一般式（１）において、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）とは、例えば、フルオロフェニルスルホニル、ジフルオロフェニルスルホニル、トリフルオロフェニルスルホニル、ペンタフルオロフェニルスルホニル、クロロフェニルスルホニル、ジクロロフェニルスルホニル、トリクロロフェニルスルホニル、メチルフェニルスルホニル、ジメチルフェニルスルホニル、トリメチルフェニルスルホニル、エチルフェニルスルホニル、プロピルフェニルスルホニル、ブチルフェニルスルホニル、ペンチルフェニルスルホニル、ヘキシルフェニルスルホニルが挙げられる。

[0051] 前記一般式（１）において、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基とは、例えば、ジメトキシホスホリル、ジエトキシホスホリル、ジプロピルオキシホスホリル、ジブチルオキシホスホリル、ジペンチルオキシホスホリル、ジヘキシルオキシホスホリルが挙げられる。

[0052] 前記一般式（１）において、「炭素数１～１２のアルコキシ基」とは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソ

ブチル、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ペンチルオキシ、２－メチルブトキシ、１－メチルペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、１－エチルプロポキシ、ヘキシルオキシ、３，３－ジメチルブトキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデカニルオキシ、ドデカニルオキシが挙げられる。

[0053] 前記Ａ群において、「炭素数２～１２のアルケニルオキシ基」とは、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ、ブテニルオキシ、ブテン－３－イルオキシ、ペンテニルオキシ、ペンテン－４－イルオキシ、ヘキセニルオキシ、ヘキセン－５－イルオキシ、ヘプテニルオキシ、オクテニルオキシ、ノネニルオキシ、デセニルオキシ、ウンデセニルオキシ、ドデセニルオキシが挙げられる。

[0054] 前記Ａ群において、「炭素数１～６のアルキルチオ基」とは、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、ｓｅｃ－ブチルチオ、ｔｅｒｔ－ブチルチオ、ペンチルチオ、２－メチルブチルチオ、１－メチルペンチルチオ、ネオペンチルチオ、１－エチルプロピルチオ、ヘキシルチオ、３，３－ジメチルブチルチオが挙げられる。

[0055] 前記Ａ群において、「炭素数１～６のアルキルスルホニル基」とは、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、ｓｅｃ－ブチルスルホニル、ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、２－メチルブチルスルホニル、１－メチルペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、１－エチルプロピルスルホニル、ヘキシルスルホニル、３，３－ジメチルブチルスルホニルが挙げられる。

[0056] 前記Ａ群において、「炭素数６～１４のアリールオキシ基（当該アリールオキシ基は、ハロゲン原子又は炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）」とは、例えば、フルオロフェノキシ、ジフルオロフェノキシ、トリフルオロフェノキシ、ペンタフルオロフェノキシ、クロロフェノキシ、ジクロ

ロフェノキシ、トリクロロフェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、トリメチルフェノキシ、エチルフェノキシ、プロピルフェノキシ、ブチルフェノキシ、ペンチルフェノキシル、ヘキシルフェノキシ、ナフトキシ、メチルナフトキシ、エチルナフトキシ、アンスリルオキシなどが挙げられる。

[0057] 前記Ａ群において、「５員複素環基（当該５員複素環基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）」とは、例えば、前記ハロゲン原子または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよいフリル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、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、トリアゾリル基またはテトラゾリル基であり、好適には、ピロリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基またはテトラゾリル基が挙げられる。

[0058] 前記Ａ群において、「６員複素環基（当該６員複素環基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）」とは、例えば、前記ハロゲン原子または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよいピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基が挙げられる。

なお、Ａ群におけるその他の基およびハロゲン原子の具体例は前記と同様である。

[0059] 以下、高温環境下における保存特性をより向上させる観点からみた、前記一般式（１）中における、ｍ、R^1、R^2、R^3、Ｑ、及びＡ群の好ましい範囲について説明する。

ｍは、前述のとおり１、２、または３を表すが、好ましくは１または２である。

[0060] R^1は、前述のとおり炭素数１～１２のハロアルキル基を表すが、好ましくは、炭素数１～６フルオロアルキル基であり、より好ましくは、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基であり、最も

好ましくは、トリフルオロメチル基である。

[0061] R^2は、前述のとおり、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のアルキル基で置換されてもよい）を表すが、好ましくは、水素原子、炭素数１～１２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、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）であり、より好ましくは、水素原子、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基であり、さらに好ましくは、トリフルオロメチル基、メチル基、フェニル基であり、最も好ましくはトリフルオロメチル基である。

[0062] また、前述のとおり、R^1及びR^2は、当該R^1及び当該R^2に結合する炭素原子と共に互いに結合し炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。当該フルオロシクロアルキル基の炭素数としては５～７が好ましい。

また、当該フルオロシクロアルキル基としてはパーフルオロシクロアルキル基が好ましく、パーフルオロシクロペンチル基またはパーフルオロシクロヘキシル基がより好ましい。

[0063] R^3は、前述のとおり、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、－ＳｉＲ^{4}Ｒ^{5}Ｒ^{6}基（Ｒ^4、Ｒ^5、及びＲ^{6}は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１４のアリール基を

表す）を表すが、好ましくは、水素原子、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２～６のアルキルカルボニル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、炭素数３～７のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数２～６のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～８のジアルキルホスホリル基、－ＳｉＲ^{4}Ｒ^{5}Ｒ^{6}基（Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、及びＲ^{6}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、炭素数６～１４のアリール基を表す）であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、アリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、メチルスルホニル基、アリルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ジメチルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、ジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基である。

Ｒ^{3}として、更に好ましくは、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、ジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であり、特に好ましくは、水素原子、メチル基、エトキシカルボニル基、トリメチルシリル基である。

また、Ｒ^{3}としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、ジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であることも好ましい。

[0064] Ｑは、前述のとおり、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環（即ち、ベンゼン環と縮合してもよい芳香族５員複素環、または、ベンゼン環と縮合してもよい芳香族６員複素環）である。当該芳香族５員複素環または当該芳香族６員複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。例えば、当該芳香族５員複素環または当該芳香族６員複素環は、前記Ａ

群から選択される１個～３個の置換基により置換されていてもよい。

Ｑで表される芳香族複素環として、好ましくは、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、１，３，５－トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フタラジン環であり、より好ましくは、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、１，３，５－トリアジン環であり、特に好ましくは、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、またはピラジン環であり、最も好ましくは、ピリジン環である。

[0065] 前記Ａ群として、好ましくは、ハロゲン原子、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１～６のアルキルスルホニル基、炭素数２～６のアルキルカルボニル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、５員複素環基（当該５員複素環基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基で置換されてもよい）、６員複素環基（当該６員複素環基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基で置換されてもよい）、－ＳｉＲ^{14}Ｒ^{15}Ｒ^{16}基（Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、及びＲ^{16}は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数６～１４のアリール基を表す）からなる群である。

前記Ａ群として、より好ましくは、ハロゲン原子、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１～６のアルキルスルホニル基、炭素数２～６のアルキルカルボニル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、５員複素環基（当該５員複素環基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基で置換されてもよい）、６員複素環基（当該６員複素環基は、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基で置換されてもよい）、及び－ＳｉＲ^{14}Ｒ^{15}Ｒ^{16}基（Ｒ^{14}、Ｒ^{15}

、及びR^{16}は、それぞれ独立に、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数１～４のアルコキシ基、フェニル基を表す）からなる群であり、更に好ましくは、フッ素原子、メチル基、エチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、トリフルオロメチル基、メチルスルホニル基、トリフルオロアセチル基、メトキシカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、及びトリメチルシリル基からなる群であり、特に好ましくは、フッ素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、及びトリメチルシリル基からなる群である。

また、本発明による効果をより効果的に奏する観点からは、前記Ａ群として、ハロゲン原子及び炭素数１～６のアルキル基からなる群も好ましい。

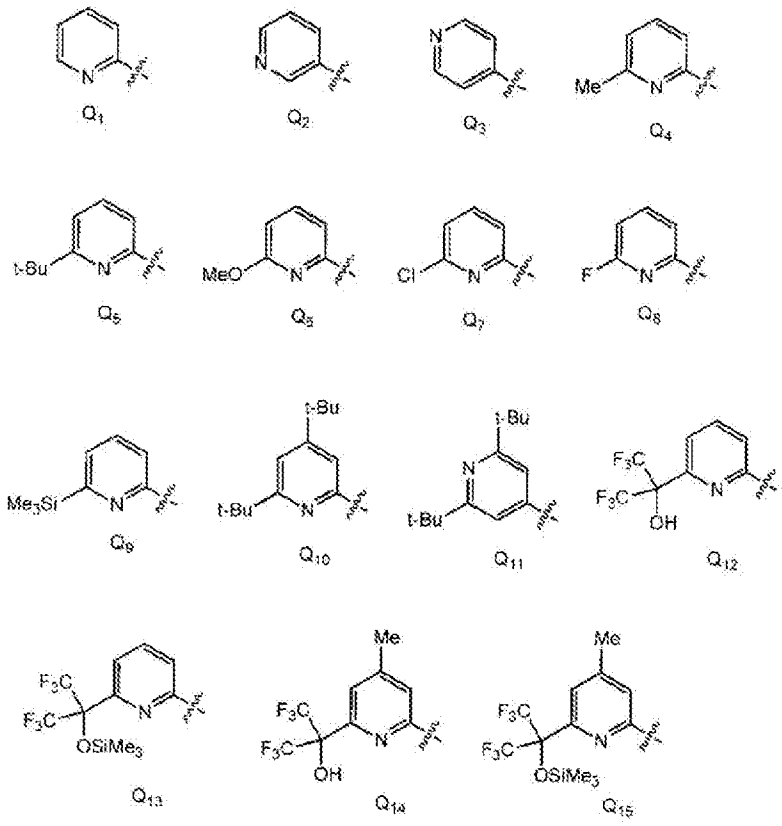
[0066] 以下、前記一般式（１）で表される化合物の具体例として、下記式（１ａ）で表される化合物（化合物番号１～１２７；以下、「例示化合物１～１２７」ともいう）を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

なお、化合物番号１～１２７（例示化合物１～１２７）において、「Ｍｅ」はメチル基を、「Ｅｔ」がエチル基を、「ｔ－Ｂｕ」はター－シャリブチル基を、「Ｐｈ」は、フェニル基をそれぞれ表わす。

また、化合物番号１～１２７（例示化合物１～１２７）において、Q_1～Q_{33}はそれぞれ以下の芳香族複素環基を表す。

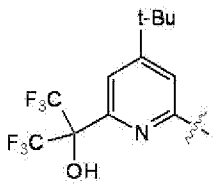
[0067]

[化7]

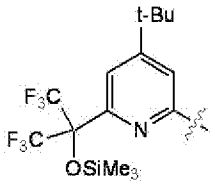

Q1
Q2
Q3
Me
Q4
t-Bu
Q5
MeO
Q6
Cl
Q7
F
Q8
Me3Si
Q9
t-Bu
t-Bu
Q10
t-Bu
t-Bu
Q11
F3C
F3C
OH
Q12
F3C
F3C
OSiMe3
Q13
Me
F3C
F3C
OH
Q14
Me
F3C
F3C
OSiMe3
Q15

[0068]

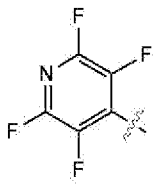
[化8]



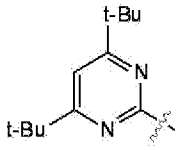
Q_{16}



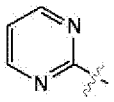
Q_{17}



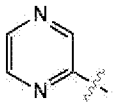
Q_{18}



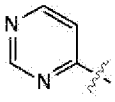
Q_{19}



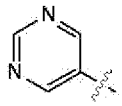
Q_{20}



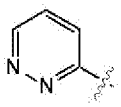
Q_{21}



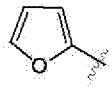
Q_{22}



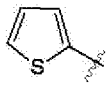
Q_{23}



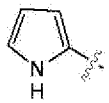
Q_{24}



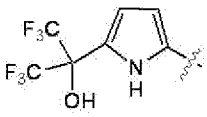
Q_{25}



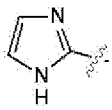
Q_{26}



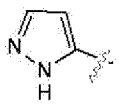
Q_{27}



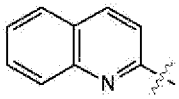
Q_{28}



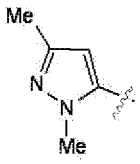
Q_{29}



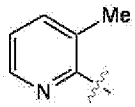
Q_{30}



Q_{31}



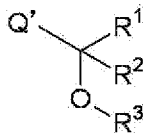
Q_{32}



Q_{33}

[0069]

[化9]

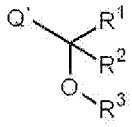


(1a)

化合物番号	Q'	R^1	R^2	R^3
1	Q_1	CF_3	CF_3	H
2	Q_1	CF_3	CF_3	C(O)Me
3	Q_1	CF_3	CF_3	C(O)Et
4	Q_1	CF_3	CF_3	CO_2Me
5	Q_1	CF_3	CF_3	CO_2Et
6	Q_1	CF_3	CF_3	$CONMe_2$
7	Q_1	CF_3	CF_3	SO_2Me
8	Q_1	CF_3	CF_3	SO_2Et
9	Q_1	CF_3	CF_3	SO_2Ph
10	Q_1	CF_3	CF_3	$P(O)(OMe)_2$
11	Q_1	CF_3	CF_3	$P(O)(OEt)_2$
12	Q_1	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
13	Q_1	CF_3	CF_3	$SiMe_2(tBu)$
14	Q_1	CF_3	CF_3	$SiEt_3$
15	Q_1	CF_3	CF_3	$Si(OMe)_3$
16	Q_1	CF_3	CF_3	$Si(OEt)_3$
17	Q_1	CF_3	H	H
18	Q_1	CF_3	Me	H
19	Q_1	CF_3	Ph	H
20	Q_1	CF_3	CHF_2	H
21	Q_1	CF_3	CF_2Cl	H
22	Q_1	CF_3	CCl_3	H
23	Q_1	CF_3	CF_2CF_3	H
24	Q_2	CF_3	CF_3	H
25	Q_2	CF_3	CF_3	C(O)Me
26	Q_2	CF_3	CF_3	C(O)Et
27	Q_2	CF_3	CF_3	CO_2Me
28	Q_2	CF_3	CF_3	CO_2Et
29	Q_2	CF_3	CF_3	$CONMe_2$
30	Q_2	CF_3	CF_3	SO_2Me

[0070]

[化10]

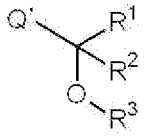


(1a)

化合物番号	Q'	R^1	R^2	R^3
31	Q_2	CF_3	CF_3	SO_2Et
32	Q_2	CF_3	CF_3	SO_2Ph
33	Q_2	CF_3	CF_3	$P(O)(OMe)_2$
34	Q_2	CF_3	CF_3	$P(O)(OEt)_2$
35	Q_2	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
36	Q_2	CF_3	CF_3	$SiMe_2(tBu)$
37	Q_2	CF_3	CF_3	$SiEt_3$
38	Q_2	CF_3	CF_3	$Si(OMe)_3$
39	Q_2	CF_3	CF_3	$Si(OEt)_3$
40	Q_2	CF_3	H	H
41	Q_2	CF_3	Me	H
42	Q_2	CF_3	Ph	H
43	Q_2	CF_3	CHF_2	H
44	Q_2	CF_3	CF_2Cl	H
45	Q_2	CF_3	CCl_3	H
46	Q_2	CF_3	CF_2CF_3	H
47	Q_3	CF_3	CF_3	H
48	Q_3	CF_3	CF_3	C(O)Me
49	Q_3	CF_3	CF_3	C(O)Et
50	Q_3	CF_3	CF_3	CO_2Me
51	Q_3	CF_3	CF_3	CO_2Et
52	Q_3	CF_3	CF_3	$CONMe_2$
53	Q_3	CF_3	CF_3	SO_2Me
54	Q_3	CF_3	CF_3	SO_2Et
55	Q_3	CF_3	CF_3	SO_2Ph
56	Q_3	CF_3	CF_3	$P(O)(OMe)_2$
57	Q_3	CF_3	CF_3	$P(O)(OEt)_2$
58	Q_3	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
59	Q_3	CF_3	CF_3	$SiMe_2(tBu)$
60	Q_3	CF_3	CF_3	$SiEt_3$

[0071]

[化11]

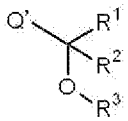


(1a)

化合物番号	Q'	R^1	R^2	R^3
61	Q_3	CF_3	CF_3	$Si(OMe)_3$
62	Q_3	CF_3	CF_3	$Si(OEt)_3$
63	Q_3	CF_3	H	$SiMe_3$
64	Q_3	CF_3	Me	$SiMe_3$
65	Q_3	CF_3	Ph	$SiMe_3$
66	Q_3	CF_3	CHF_2	$SiMe_3$
67	Q_3	CF_3	CF_2Cl	$SiMe_3$
68	Q_3	CF_3	CCl_3	$SiMe_3$
69	Q_3	CF_3	CF_2CF_3	$SiMe_3$
70	Q_4	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
71	Q_5	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
72	Q_6	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
73	Q_7	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
74	Q_8	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
75	Q_9	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
76	Q_{10}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
77	Q_{11}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
78	Q_{12}	CF_3	CF_3	H
79	Q_{13}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
80	Q_{14}	CF_3	CF_3	H
81	Q_{15}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
82	Q_{16}	CF_3	CF_3	H
83	Q_{17}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
84	Q_{18}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
85	Q_{19}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
86	Q_{20}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
87	Q_{21}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
88	Q_{22}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
89	Q_{23}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
90	Q_{24}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$

[0072]

[化12]

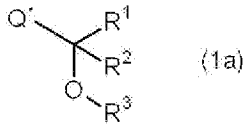


(1a)

化合物番号	Q'	R^1	R^2	R^3
91	Q_{25}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
92	Q_{26}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
93	Q_{27}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
94	Q_{28}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
95	Q_{29}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
96	Q_{30}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
97	Q_{31}	CF_3	CF_3	$SiMe_3$
98	Q_1	CF_3	H	$SiMe_3$
99	Q_1	CF_3	Me	$SiMe_3$
100	Q_1	CF_3	Ph	$SiMe_3$
101	Q_1	CF_3	CHF_2	$SiMe_3$
102	Q_1	CF_3	CF_2Cl	$SiMe_3$
103	Q_1	CF_3	CCl_3	$SiMe_3$
103	Q_1	CF_3	CF_2CF_3	$SiMe_3$
104	Q_2	CF_3	H	$SiMe_3$
105	Q_2	CF_3	Me	$SiMe_3$
106	Q_2	CF_3	Ph	$SiMe_3$
107	Q_2	CF_3	CHF_2	$SiMe_3$
108	Q_2	CF_3	CF_2Cl	$SiMe_3$
109	Q_2	CF_3	CCl_3	$SiMe_3$
110	Q_2	CF_3	CF_2CF_3	$SiMe_3$
111	Q_3	CF_3	H	$SiMe_3$
112	Q_3	CF_3	Me	$SiMe_3$
113	Q_3	CF_3	Ph	$SiMe_3$
114	Q_3	CF_3	CHF_2	$SiMe_3$
115	Q_3	CF_3	CF_2Cl	$SiMe_3$
116	Q_3	CF_3	CCl_3	$SiMe_3$
117	Q_3	CF_3	CF_2CF_3	$SiMe_3$
118	Q_1	$-CF_2CF_2-$		$SiMe_3$
119	Q_1	$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$		$SiMe_3$
120	Q_1	$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$		$SiMe_3$

[0073]

[化13]



(1a)

化合物番号	Q'	R^1	R^2	R^3
121	Q_{21}	CF_3	CF_3	H
122	Q_1	CF_3	CF_3	Me
123	Q_4	CF_3	CF_3	H
124	Q_7	CF_3	CF_3	H
125	Q_{32}	CF_3	CF_3	H
126	Q_{27}	CF_3	CF_3	H
127	Q_{33}	CF_3	CF_3	H

[0074] 本発明の非水電解液中における前記一般式（１）で表される化合物の含有量は、０．０００１質量%～３０質量%が好ましく、０．００１質量%～１０質量%がより好ましく、０．１質量%～７質量%が更に好ましく、０．２質量%～５質量%が更に好ましい。

非水電解液中における前記一般式（１）で表される化合物の含有量が上記範囲内にあると、高温環境下における保存特性がより改善し、更なる長寿命化が実現される。

[0075] 前記一般式（１）で表される化合物のうち、R^3が水素原子である化合物（アルコール化合物）は、例えば、Tetrahedron, 2005, 61, 1813-1820記載の方法、Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006, 16, 3484-3488記載の方法、或いは、Journal of Organic Chemistry, 1983, 48, 4156-4158記載の方法により製造される。

[0076] 前記一般式（１）で表される化合物のうち、R^3が水素原子以外である化合物は、例えば、一般式（１）においてR^3が水素原子である化合物を、溶媒中又は無溶媒で、塩基存在下、対応するR^3－Ｘ（Ｘはハロゲン原子をあらわす）で表される親電子試薬と反応させることにより製造することができる。

[0077] 本方法で用いられるR^3－Ｘとしては、例えば、ヨウ化アルキル、臭化アルキル、塩化アルキルなどのハロゲン化アルキル、アルキルカルボニルクロリド、クロロ炭酸アルキル、ジアルキルアミノカルボニルクロリド、アルキル

スルホニルクロリド、アリールスルホニルクロリド、ジアルキル燐酸クロリド、トリアルキルシリルクロリド、トリアルコキシシリルクロリドであり、好ましくは、ヨウ化メチル、アセチルクロリド、プロピオニルクロリド、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル、ジメチルアミノカルボニルクロリド、メタンスルホニルクロリド、エタンスルホニルクロリド、ベンゼンスルホニルクロリド、ジメチル燐酸クロリド、ジエチル燐酸クロリド、トリメチルシリルクロリド、ジメチル（ｔ－ブチル）シリルクロリド、ジエチルシリルクロリド、トリメトキシシリルクロリド、トリエトキシシリルクロリドである。

[0078] 本方法で用いられるＲ^3－Ｘの使用量は、一般式（１）でＲ^{3}が水素原子である化合物１モルに対し、０．９～１０モルであり、好ましくは１．０～３．０モルである。

[0079] 本方法で使用される溶媒としては、反応に不活性であれば特に限定はされないが、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、Ｎ，Ｎ，－ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキド類、酢酸エチル、ジメチルカーボネート等のエステル類、又はこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、トルエン、塩化メチレン、酢酸エチルである。

[0080] 前記溶媒の使用量は、一般式（１）でＲ^{3}が水素原子である化合物１質量部に対して、０～３０質量部であり、好ましくは１～１５質量部である。

[0081] 本方法で使用される塩基としては、無機塩基及び有機塩基のいずれを使用することができる。またこれらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。使用される無機塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムが挙げられる。使用される有機塩基としては、直鎖又は分岐した脂肪族3級アミン及び含窒素芳香族化合物であり、好ましくは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ルチジンである

。

[0082] 前記塩基の使用量は、一般式（１）でR^3が水素原子である化合物１．０モルに対して、１．０～５．０モルであり、好ましくは１．０～３．０モルである。

[0083] 反応温度は、－２０℃～８０℃であり、好ましくは、－１０℃～６０℃である。

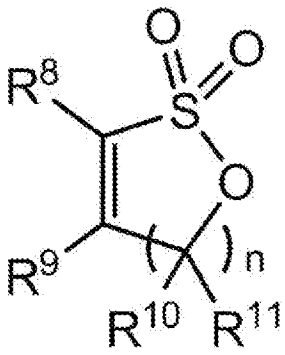
[0084] 反応時間は、前記反応温度やスケールによるが、反応時間が短すぎると未反応物が残り、逆に反応時間が長すぎると生成物の分解や副反応の恐れが生じるため、好ましくは０．１～１２時間であり、好ましくは０．２～６．０時間である。

[0085] 前記一般式（１）で表される化合物（複素環含有アルコール化合物又はその誘導体）は、単独で用いてもよいが、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、及び下記（４）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（より好ましくは、下記一般式（３）で表される化合物及び下記（４）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）と組み合わせて用いることで、本発明の効果をより効果的に得ることができ、更に、電池の高温サイクル特性を向上させることができると考えられる。

[0086] （不飽和スルトン化合物）

本発明の非水電解液は、不飽和スルトン化合物である、下記一般式（２）で表される化合物を含有することが好適である。

[0087] [化14]



(2)

[0088] 前記一般式（２）中、R^8、R^9、R^{10}、及びR^{11}は、各々独立に、フッ素を含んでもよい炭素数１～１２の炭化水素基、水素原子、又はフッ素原子であり、ｎは０～３の整数を示す。ｎが２または３であるときは、複数存在するR^{10}及びR^{11}のそれぞれは、同一でも互いに異なっていてもよい。

つまり、前記一般式（２）で表される化合物は、環状スルホン酸エステルであって環内に炭素－炭素不飽和結合を有するスルトン化合物である。

[0089] 前記一般式（２）で表される化合物は、非水電解液用添加剤として有効であり、電解液中において負極で還元分解し、硫黄化合物が正極側で皮膜をつくることが考えられる。

詳細には、一般式（２）で表される化合物中の不飽和結合が負極上で反応し、負極上に結合して安定的な皮膜を形成する一方、負極上の皮膜を形成しなかった不飽和スルトンは、スルトン基が負極上で還元分解することで一般式（２）で表される化合物自体が分解し、この分解で生成した硫黄化合物が正極上で酸化反応を行い、正極上にも皮膜を生成することが考えられる。すなわち、一般式（２）で表される化合物は、正極、負極共に、皮膜を作ることが可能な化合物であると考えられる。

すなわち、前記一般式（２）で表される化合物は、正極を構成するマンガンなどの溶出による、正極、負極へのサイクル特性の低下を抑制することができると考えられる。

[0090] 本発明の非水電解液が、既述の一般式（１）で表される化合物に加え、前記一般式（２）で表される化合物を含有することにより、本発明の効果がより効果的に奏される。

この原因は以下のように推測されるが、本発明は以下の原因によって制限されることはない。

即ち、一般式（１）で表される化合物により、正極から溶出した金属イオンがトラップされ、一般式（２）で表される化合物による皮膜の形成がより適切なものとなり、正極及び負極での副反応が相乗的に抑制されるものと推測される。その結果、電池抵抗の増大がより抑制され、高温環境下における

保存特性がより改善され、電池の更なる長寿命化が実現されるものと推測される。

[0091] 前記一般式（２）中、R^8、R^9、R^{10}、及びR^{11}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数１～１２のフッ素を含んでもよい炭化水素基であり、R^8、R^9、R^{10}及びR^{11}は、互いに同一でも異なってもよい。ｎは０～３の整数を示す。

[0092] 前記一般式（２）中、R^8、R^9、R^{10}、及びR^{11}で表されるフッ素原子を含んでもよい炭素数１～１２の炭化水素基は、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－メチレンプロピル基、１－メチル－２－プロペニル基、１，２－ジメチルビニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、ペンチル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１－メチル－２－メチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、エチニルフェニル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ジフルオロメチル基、モノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、テトラ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、パーフルオロシクロヘキシル基、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シル基、パーフルオロドデシル基、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、パーフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが例示される。

[0093] 以上例示した中でも、R^8、R^9、R^{10}、及びR^{11}で表される炭化水素基は

、炭素数が４以下であることが望ましく、より望ましくは２以下である。

[0094] 前記一般式（２）において、特に望ましくはR^8、R^9、R^{10}、及びR^{11}の全てが水素原子の場合である。

[0095] 前記一般式（２）中、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R^{10}は同一でも互いに異なっていてもよく、同様に、複数存在するR^{11}は同一でも互いに異なっていてもよい。

ｎ＝１又は２であることが好ましく、更にはｎ＝１であることが好ましい。

[0096] 本発明に係る前記一般式（２）で表される化合物のうち最も望ましい化合物は、１，３－プロパー１－エンスルトンである。

この化合物は、以下の文献に記載される方法などで合成することができる。

Angew. Chem. /70. Jahrg. 1958 / Nr.16、 Ger. Pat. 1146870 (1963) (Ca 59, 11259 (1963))、Can. J. Chem., 48, 3704 (1970)、 Synlett, 1411 (1988)、 Chem. Commun., 611 (1997)、Tetrahedron 55, 2245 (1999)。

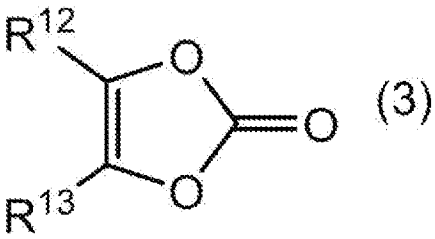
[0097] 本発明の非水電解液が前記一般式（２）で表される化合物を含む場合、本発明の非水電解液中における前記一般式（２）で表される化合物の含有量は、０．０００１質量%～３０質量%が好ましく、０．００１質量%～１０質量%がより好ましく、０．１質量%～７質量%が更に好ましく、０．２質量%～５質量%が更に好ましい。

不飽和スルトンの非水電解液への添加量が上記範囲内にあると、本発明の効果がより効果的に奏され、且つ負極の界面インピーダンスの上昇が抑えられる。

[0098] （ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネート誘導体）

本発明の非水電解液は、本発明の効果をより効果的に奏する観点より、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネート誘導体である、下記一般式（３）で表される化合物を含有することが好適である。

[0099] [化15]



(3)

[0100] 一般式（３）中、Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を表す。Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、互いに同一でも異なってもよい。

つまり、上記一般式（３）で表される化合物は、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネート誘導体である。

[0101] 一般式（３）で表される化合物の添加は、電池の保存特性及びサイクル特性を改善する点で好ましい。

[0102] また、一般式（３）で表される化合物は、負極側にて表面皮膜を作り、負極の安定化に寄与する。

従って、本発明の非水電解液が、既述の一般式（１）で表される化合物に加え、前記一般式（３）で表される化合物を含有することにより、本発明の効果がより効果的に奏される。この原因は以下のように推測されるが、本発明は以下の原因によって制限されることはない。

即ち、一般式（１）で表される化合物により、正極から溶出した金属イオンがトラップされ、一般式（３）で表される化合物による皮膜の形成がより適切なものとなり、正極及び負極での副反応が相乗的に抑制されるものと推測される。その結果、電池抵抗の増大がより抑制され、高温環境下における保存特性がより改善され、電池の更なる長寿命化が実現されるものと推測される。

[0103] 一般式（３）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。

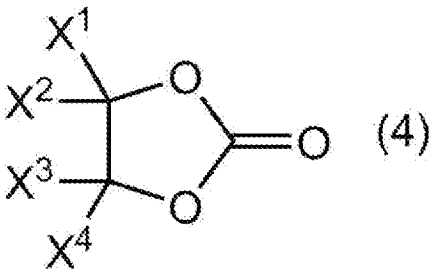
[0104] これらのうち一般式（３）で表される化合物としては、Ｒ^{12}及びＲ^{13}が水素原子の場合、すなわちビニレンカーボネートが最も好ましい。

[0105] 本発明の非水電解液が前記一般式（３）で表される化合物を含む場合、本発明の非水電解液中における前記一般式（３）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、０．１質量%～３質量%であることが更に好ましい。

[0106] （ハロゲン化環状カーボネート誘導体）

本発明の非水電解液は、本発明の効果をより効果的に奏する観点より、ハロゲン化環状カーボネート誘導体である、下記一般式（４）で表される化合物を含有することが好適である。

[0107] [化16]



(4)

[0108] 一般式（４）中、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}及びＸ^{4}は、各々独立に、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、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を示す。ただし、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}及びＸ^{4}が同時に水素原子である場合は除く。

つまり、上記一般式（４）で表される化合物は、ハロゲン化環状カーボネート誘導体である。

[0109] 一般式（４）で表される化合物の添加は、電池の保存特性及びサイクル特性を改善する点で好ましい。

[0110] また、一般式（４）で表される化合物は、負極側にて表面皮膜を作り、負極の安定化に寄与する。

従って、本発明の非水電解液が、既述の一般式（１）で表される化合物に加え、前記一般式（４）で表される化合物を含有することにより、本発明の効果がより効果的に奏される。この原因は以下のように推測されるが、本発

明は以下の原因によって制限されることはない。

即ち、一般式（１）で表される化合物により、正極から溶出した金属イオンがトラップされ、一般式（４）で表される化合物による皮膜の形成がより適切なものとなり、正極及び負極での副反応が相乗的に抑制されるものと推測される。その結果、電池抵抗の増大がより抑制され、高温環境下における保存特性がより改善され、電池の更なる長寿命化が実現されるものと推測される。

[0111] 一般式（４）で表されるハロゲン化環状カーボネート誘導体としては、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－クロロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、テトラフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－フルオロ－５－クロロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ジクロロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、テトラクロロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ビストリフルオロメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－トリフルオロメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ジフルオロ－４，５－ジメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－メチル－５，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－エチル－５，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンなどが例示される。

[0112] これらのうち一般式（４）で表される化合物としては、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、或いは、４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンが最も好ましい。

[0113] 本発明の非水電解液が前記一般式（４）で表される化合物を含む場合、本発明の非水電解液中における前記一般式（４）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、０．１質量％～３質量％であることが更に好ましい。

[0114] （非水溶媒）

本発明の非水電解液は、非水溶媒を含有する。

前記非水溶媒は、種々公知のものを適宜選択することができるが、特には

、環状の非プロトン性溶媒及び／又は鎖状の非プロトン性溶媒とからなることが好ましい。

環状の非プロトン性溶媒は、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、使用することが好ましい。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。また、環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒とを混合して使用してもよい。

[0115] －環状の非プロトン性溶媒－

環状の非プロトン性溶媒としては、エチレンカーボネートのような環状カーボネート、γ－ブチロラクトンのような環状カルボン酸エステル、スルホランのような環状スルホン、ジオキソランのような環状エーテルが例示される。

[0116] 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。特に、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、特にエチレンカーボネートが好ましい。また、これら環状カーボネートは２種類以上混合して使用してもよい。

[0117] 環状カルボン酸エステルとして、具体的にはγ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、あるいはメチルγ－ブチロラクトン、エチルγ－ブチロラクトン、エチルδ－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。

[0118] 環状カルボン酸エステルは、蒸気圧が低く、粘度が低く、かつ誘電率が高い。このため、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。環状カルボン酸エステルの中でも、特にγ－ブチロラクトンが最も望ましい。

[0119] 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の混合物にするのが好ましい。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／又は鎖状カーボネートとの混合物にすることが考えられる。

[0120] 環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び／又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、γ－ブチロラクトンとエチレンカーボネート、γ－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、γ－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、γ－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、γ－ブチロラクトンとプロピレンカーボネート、γ－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、γ－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、γ－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、γ－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、γ－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、γ－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、γ－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、γ－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とメチルエチルカーボネート、γ－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とジエチルカーボネート、γ－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とジエチルカーボネート、γ－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とメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、γ－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、γ－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

ートとジエチルカーボネート、γー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、γー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、γーブチロラクトンとスルホラン、γーブチロラクトンとエチレンカーボネートとスルホラン、γー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、γー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、γー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。

[0121] 環状カルボン酸エステル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ことができる。

[0122] 環状スルホンの例としては、スルホラン、２ーメチルスルホラン、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。

[0123] ー鎖状の非プロトン性溶媒ー

本発明の鎖状の非プロトン性溶媒としては、ジメチルカーボネートのような鎖状カーボネート、ピバリン酸メチルのような鎖状カルボン酸エステル、ジメトキシエタンのような鎖状エーテル、リン酸トリメチルのような鎖状のリン酸エステルが例示される。

[0124] 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種類以上混合して使用してもよい。

[0125] 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。

鎖状の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。

[0126] －溶媒の組み合わせ－

本発明に係る非水溶媒は、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種類又は複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを１種類又は複数種類用いても、又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。

[0127] これらの中でも、電池の負荷特性、低温特性の向上を特に意図した場合は、非水溶媒を環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒との組み合わせにすることが望ましい。さらに、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／又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。

[0128] 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。

[0129] 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、常温又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。

[0130] －その他の溶媒－

本発明の非水電解液は、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、及び下記の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ことができる。

$HO(CH_2CH_2O)_aH$

$HO[CH_2CH(CH_3)O]_bH$

$CH_3O(CH_2CH_2O)_cH$

$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_dH$

$CH_3O(CH_2CH_2O)_eCH_3$

$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_fCH_3$

$C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_g[CH(CH_3)O]_hCH_3$

（Phはフェニル基）

$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_iCO[OCH(CH_3)CH_2]_jOCH_3$

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。

[0131] （電解質）

本発明の非水電解液は、電解質を含有する。

前記電解質としては、種々公知の電解質を使用することができ、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。電解質は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

電解質の具体例としては、$(C_2H_5)_4NPF_6$、$(C_2H_5)_4NBF_4$、$(C_2H_5)_4NClO_4$、$(C_2H_5)_4NAsF_6$、$(C_2H_5)_4N_2SiF_6$、$(C_2H_5)_4NOSO_2C_kF_{(2k+1)}$（k＝１～８の整数）、$(C_2H_5)_4NP F_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$（n＝１～５、k＝１～８の整数）などのテトラアルキルアンモニウム塩、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、Li_2SiF_6、$LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$（k＝１～８の整数）、$LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$（n＝１～５、k＝１～８の整数）などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で表されるリチウム塩も使用することができる。

[0132] $LiC(SO_2R^7)(SO_2R^8)(SO_2R^9)$、$LiN(SO_2OR^{10})$

（SO_2OR^{11}）、$LiN(SO_2R^{12})(SO_2R^{13})$（ここで$R^7$～$R^{13}$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）。これらの電解質は単独で使用してもよく、また２種類以上を混合してもよい。

[0133] これらのうち、特にリチウム塩が望ましく、さらには、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$（ｋ＝１～８の整数）、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiNSO_2[C_kF_{(2k+1)}]_2$（ｋ＝１～８の整数）、$LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$（ｎ＝１～５、ｋ＝１～８の整数）が好ましい。

[0134] 本発明における電解質は、本発明の非水電解液中に、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／リットルの濃度で含まれることが好ましい。

[0135] 本発明の非水電解液において、非水溶媒として、γ－ブチロラクトンなどの環状カルボン酸エステルを併用する場合には、特に$LiPF_6$を含有することが望ましい。$LiPF_6$は、解離度が高いため、電解液の伝導度を高めることができ、さらに負極上での電解液の還元分解反応を抑制する作用がある。$LiPF_6$は単独で使用してもよいし、$LiPF_6$とそれ以外の電解質を使用してもよい。それ以外の電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができるが、前述のリチウム塩の具体例のうち$LiPF_6$以外のリチウム塩が好ましい。

具体例としては、$LiPF_6$と$LiBF_4$、$LiPF_6$と$LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]_2$（ｋ＝１～８の整数）、$LiPF_6$と$LiBF_4$と$LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]$（ｋ＝１～８の整数）などが例示される。

[0136] リチウム塩中に占める$LiPF_6$の比率は、１質量%～１００質量%、好ましくは１０質量%～１００質量%、さらに好ましくは５０質量%～１００質量%が望ましい。このような電解質は、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／リットルの濃度で非水電解液中に含まれることが好ましい。

[0137] 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。

[0138] ＜リチウム二次電池用添加剤＞

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む。

本発明のリチウム二次電池用添加剤は、リチウム二次電池の非水電解液に添加する添加剤として用いたときに、電池抵抗の増大を抑制し、電池の高温環境下における保存特性を改善する。従って、本発明のリチウム二次電池用添加剤を含む非水電解液を用いることで、リチウム二次電池の長寿命化が実現される。

[0139] 本発明のリチウム二次電池用添加剤は、前記一般式（１）で表される化合物単体であってもよいし、必要に応じ、一般式（１）で表される化合物以外のその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、例えば、上記効果をより効果的に得る観点より、前記一般式（２）で表される化合物、前記一般式（３）で表される化合物、及び前記一般式（４）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。

[0140] ＜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。

[0141] （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、リチウムとの合金化が可能な合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料から選ばれる少なくとも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またはリチウムとの合金化が可能な合金としては、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。

負極活物質としては、上記の中でもリチウムイオンをドープ・脱ドープ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としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（例えば、人造黒鉛、天然黒鉛等）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。

また、前記炭素材料の形態は、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。

[0142] 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）、メソペーズビッチカーボンファイバー（ＭＣＦ）などが例示される。

また、前記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などが例示される。

前記人造黒鉛としては、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、ホウ素を含有する黒鉛材料なども用いることができる。

また、前記炭素材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆した黒鉛材料や、非晶質炭素で被覆した黒鉛材料、を用いることもできる。

また、前記炭素材料としては、非晶質炭素材料と黒鉛材料との混合物も使用することができる。

[0143] 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い。

また、前記炭素材料としては、真密度が１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上である黒鉛又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。

以上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。

[0144] （正極）

本発明における正極を構成する正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な遷移金属を含有する物質であり、当該遷移金属の少なくとも一部としてマンガンを含有する物質が用いられる。マンガンは安価で入手が容易であり、かつ安全性が高いことから、正極活物質として好ましい。

具体的には、本発明における正極活物質としては、含有される遷移金属のうち３５モル%以上がマンガンである複合酸化物を用いることが好ましい。即ち、本発明における正極活物質としては、遷移金属を含有する複合酸化物であって、前記遷移金属中におけるマンガンの含有率が３５モル%以上である複合酸化物を用いることが好ましい。

前記遷移金属中におけるマンガンの含有率は、より好ましくは５０モル%以上であり、最も好ましくは８０モル%以上である。このように正極活物質中の遷移金属に占めるマンガンの割合が多い場合には、経済的に低コストである点で好ましい。

さらに、前記複合酸化物はリチウムを含有することが好ましい。即ち、前記複合酸化物は、マンガンを３５モル%以上含む遷移金属と、リチウムと、を含有する複合酸化物であることが好ましい。

[0145] 上記のマンガンを含有する正極活物質に特に制限はないが、例えば、下記の組成式（６）で表される複合酸化物が好ましい。

$$Li_xMn_{(1-y)}M^1{}_yO_2 \qquad \text{組成式（６）}$$

[0146] 組成式（６）中、ｘは０＜ｘ≦１．２を満たす数を示し、ｙは０≦ｙ≦０．６５を満たす数を示し、M^1はＮｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＮｂからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。

組成式（６）において、M^1はＮｉ、Ｃｏ、Ｆｅであることが特に好ましい。

また、組成式（６）において、ｘは０．２≦ｘ≦１．１５であることが特

に好ましい。

また、組成式（６）において、ｙは０≦ｙ≦０．５であることが特に好ましく、ｙは０≦ｙ≦０．２であることが最も好ましい。

[0147] また、下記の組成式（７）で表される複合酸化物も好ましい。

$$Li_xMn_{(2-y)}M^2_yO_4 \qquad \text{組成式（７）}$$

[0148] 組成式（７）中、ｘは０＜ｘ≦１．２を満たす数を示し、ｙは０≦ｙ≦１．３を満たす数を示し、M^2はＮｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃｒ、Ｇａ、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＮｂからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。

組成式（７）において、M^2はＮｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇであることが特に好ましい。

また、組成式（７）において、ｘは０．０５≦ｘ≦１．１５であることが特に好ましい。

また、組成式（７）において、ｙは０≦ｙ≦１であることが特に好ましく、ｙは０≦ｙ≦０．４であることが最も好ましい。

[0149] 組成式（７）で表される複合酸化物の具体例としては、例えば、$LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$等を挙げることができる。

[0150] 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。

正極活物質は導電性が不充分である場合には、導電性助剤とともに使用して正極を構成することができる。

前記導電性助剤としては、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。

[0151] （セパレータの説明）

本発明におけるセパレータは、正極と負極とを電気的に絶縁し、且つ、リチウムイオンを透過する膜であって、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。

前記多孔性膜としては、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、又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。

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。

[0152] （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。 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。

[0153] 本発明のリチウム二次電池の一例として、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と封口板４との間に収容される。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。

[0154] なお、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含むリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

即ち、本発明のリチウム二次電池は、まず、負極と、正極と、前記本発明

の非水電解液と、を含む充放電前のリチウム二次電池を作製し、次いで、該充放電前のリチウム二次電池を１回以上充放電させることによって作製されたリチウム二次電池（充放電されたリチウム二次電池）であってもよい。

[0155] 本発明の非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、及び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。

本発明の非水電解液、リチウム二次電池用添加剤、及びリチウム二次電池は、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、カメラ等に広く利用可能なものである。

実施例

[0156] 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。また、特に断りのない限り、「%」は質量%を表し、室温は「２５℃」を表す。

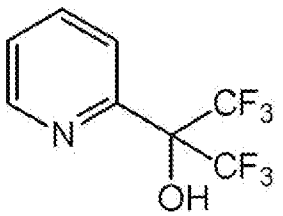
[0157] ＜一般式（１）で表される化合物の合成＞

以下、一般式（１）で表される化合物（複素環含有アルコール化合物又はその誘導体）の合成例を示す。

〔合成例１〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１）の合成＞

[0158] [化17]



例示化合物１

[0159] ２－ピリジンカルボン酸（１０．００ｇ，８１．２ｍｍｏｌ）、及びパーフルオロフェノール（１４．９５ｇ，８１．２ｍｍｏｌ）を、１，４－ジオ

キサン（２００ｍｌ）に溶かし、２５℃で、ジシクロヘキシルカルボジイミド（１７．５９ｇ，８５．３ｍｍｏｌ）を加え、２４時間撹拌した。生じたスラリーをセライトにてろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、得られた組成生物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝１／５）にて精製し、２－ピリジンカルボン酸パーフルオロフェニルエステルを（２３．０８ｇ，収率９８．３％）を得た。

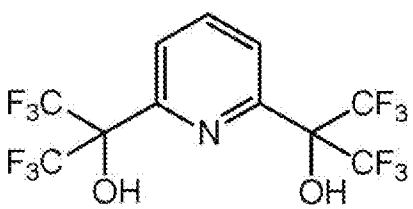
上記で得た、２－ピリジンカルボン酸パーフルオロフェニルエステル（２３．０８ｇ，７９．８ｍｍｏｌ）を、１，２－ジメトキシエタンに溶かし、０℃に冷却下、トリフルオロメチルトリメチルシラン（２６．０ｍｌ，１７６ｍｍｏｌ）及びテトラメチルアンモニウムフロリド（１６．３５ｇ、１７６ｍｍｏｌ）を加えた後、温度を徐々に室温まで上げ、６時間攪拌した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を、希釈したアンモニア水及び飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝６／１）にて精製し、例示化合物１（１５．２８ｇ，収率７８．１％）を得た。例示化合物１のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0160] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．６８（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝４．９Ｈｚ），７．９６－７．９０（１Ｈ，ｍ），７．８４－７．７５（１Ｈ，ｍ），７．５６－７．５２（１Ｈ，ｍ），７．２５（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ）．

[0161] 〔合成例２〕

＜２，２’－（ピリジン－２，６－ジイル）ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－２－オール）（例示化合物７８）の合成＞

[0162] [化18]



例示化合物７８

[0163] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を２，６－ピリジンジカルボ

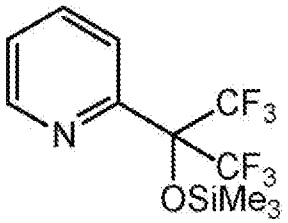
ン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により、例示化合物７８（１．３５ｇ、６７．１%）を得た。例示化合物７８のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0164] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．１７－８．１１（１Ｈ，ｍ），８．０２－７．９８（２Ｈ，ｍ），５．８３（２Ｈ，ｂｒｓ．ｓ）．

[0165] 〔合成例３〕

＜２－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（トリメチルシリルオキシ）プロパン－２－イル）ピリジン（例示化合物１２）の合成＞

[0166] [化19]



例示化合物１２

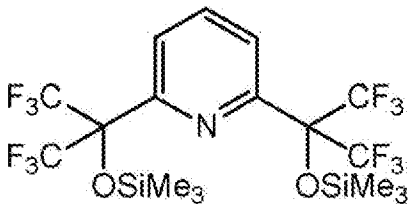
[0167] １，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１）（１．００ｇ，４．０８ｍｍｏｌ）を、ジクロロメタン（１５ｍｌ）に溶かし、０℃に冷却下、トリエチルアミン（１．７ｍｌ，１２．２ｍｍｏｌ）及び、トリメチルシリルクロリド（０．８ｍｌ、６．１２ｍｍｏｌ）を加えた後、温度を徐々に室温まで上げ、４時間攪拌した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝２０／１）にて精製し、例示化合物１２（０．８１ｇ，収率６２．５%）を得た。例示化合物１２のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0168] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．６７－８．６４（１Ｈ，ｍ），７．８１（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１．６，８．２Ｈｚ），７．６９（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ），７．４０（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．０，４．６，７．２Ｈｚ），０．２３（９Ｈ，ｓ）．

[0169] 〔合成例４〕

＜２，６－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（トリメチルシリルオキシ）プロパン－２－イル）ピリジン（例示化合物７９）の合成＞

[0170] [化20]



例示化合物７９

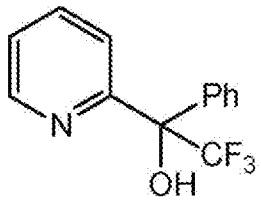
[0171] 合成例３において、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１）を、２，２’－（ピリジン－２，６－ジイル）ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－２－オール）（例示化合物７８）に変更したこと以外は合成例３と同様の方法により例示化合物７９（３２４．２ｍｇ、５２．１%）を得た。例示化合物７９のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0172] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：７．９７－７．９１（１Ｈ，ｍ），７．７６（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ），０．２２（１８Ｈ，ｓ）．

[0173] 〔合成例５〕

＜２，２，２－トリフルオロ－１－フェニル－１－（ピリジン－２－イル）エタノール（例示化合物１９）の合成＞

[0174] [化21]



例示化合物１９

[0175] １．６Ｍ ｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液（３．９４ｍｌ，６．３ｍｍｏｌ）を－７８℃に冷却したＴＨＦ（１２ｍｌ）に加えた。２－ブロモピリジン（０．９５ｇ，６．０ｍｍｏｌ、ＴＨＦ ６ｍｌに溶解）を同温度に

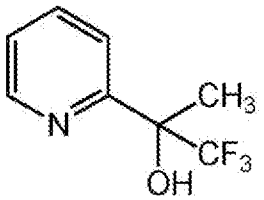
て１０分で滴下し、２０分間撹拌した。さらに２，２，２－トリフルオロアセトフェノン（１．１０ｇ，６．０ｍｍｏｌ、ＴＨＦ　６ｍｌに溶解）を同温度にて１０分で滴下し、３０分間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液（２ｍｌ）を加え、温度を徐々に室温まで上げた。反応溶液に酢酸エチルを加え、飽和食塩水で洗浄した。抽出液を、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝４／１）にて精製し、例示化合物１９（０．８４ｇ，収率５５．３％）を得た。例示化合物１９のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0176] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．６１－８．５８（１Ｈ，ｍ），７．７３（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１．７，７．６Ｈｚ），７．６７－７．６４（２Ｈ，ｍ），７．５０－７．４６（１Ｈ，ｍ），７．４１－７．３１（４Ｈ，ｍ），７．０１（１Ｈ，ｓ）．

[0177] 〔合成例６〕

＜１，１，１－トリフルオロ－２－（ピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１８）の合成＞

[0178] [化22]



例示化合物１８

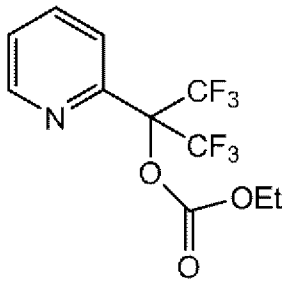
[0179] 合成例５において、２，２，２－トリフルオロアセトフェノンを、１，１，１－トリフルオロアセトン（０．７６ｇ，６．０ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は合成例５と同様の方法により例示化合物１８（０．６０ｇ，収率５２．３％）を得た。例示化合物１８のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0180] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．５９（１Ｈ，ｄｑ，Ｊ＝１．０，４．９Ｈｚ），７．８１（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１．７，７．６Ｈｚ），７．５２（１Ｈ，ｄｑ，Ｊ＝１．０，７．９Ｈｚ），７．３７（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．０，４．９，７．６Ｈｚ），６．３３（１Ｈ，ｓ），１．７３（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝１．０Ｈｚ）．

[0181] 〔合成例７〕

＜エチル　１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピリジン－２－イル）プロパン－２－イル　カーボネート（例示化合物５）の合成＞

[0182] [化23]



例示化合物５

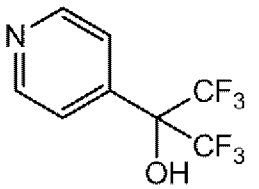
[0183] 合成例３において、トリメチルシリルクロリドをクロロ炭酸エチルに変更したこと以外は合成例３と同様の方法を行い、例示化合物５（４５２．６ｍｇ，収率７０．２%）を得た。例示化合物５のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0184] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．６９（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．０，１．６，４．６Ｈｚ），７．８３（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１．６，８．２Ｈｚ），７．５３（１Ｈ，ｂｒｄ．ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），７．４１（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．０，４．６，７．６Ｈｚ），４．２７（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝７．３Ｈｚ），１．３７（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ）．

[0185] 〔合成例８〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピリジン－４－イル）プロパン－２－オール（例示化合物４７）の合成＞

[0186] [化24]



例示化合物４７

[0187] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を４－ピリジンカルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物４７（１．１２ｇ、５７．１%）を得た。例示化合物４７のＮＭＲ測定の結果を以下に示す

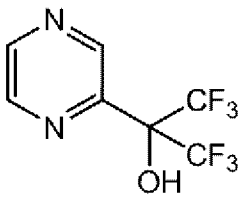
。

[0188] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：６．６８（２Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝２．０，５．９Ｈｚ），８．６２（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ），７．７１（２Ｈ，ｂｒｄ．ｄ，Ｈ＝５．９）．

[0189] 〔合成例９〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（ピラジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１２１）の合成＞

[0190] [化25]



例示化合物１２１

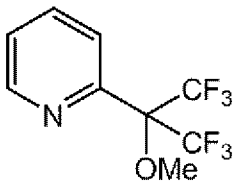
[0191] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を２－ピラジンカルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物１２１（１．１４ｇ、４９．４％）を得た。例示化合物１２１のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0192] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：９．１０（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ），８．８８（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．３Ｈｚ），８．６９（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１．６，２．３Ｈｚ），６．４８（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ）．

[0193] 〔合成例１０〕

＜２－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－メトキシプロパン－２－イル）ピリジン（例示化合物１２２）の合成＞

[0194] [化26]



例示化合物１２２

[0195] 合成例３において、トリメチルシリルクロリドをヨウ化メチルに、トリエチルアミンをカリウム tert-ブトキシドに、ジクロロメタンをＮ，Ｎ－ジメ

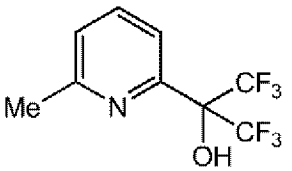
チルホルムアミドに変更したこと以外は合成例３と同様の方法により例示化合物１２２（４１９．４ｍｇ、７９．３%）を得た。例示化合物１２２のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0196] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．７６（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．０，２．０，４．９Ｈｚ），７．５８（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝２．０，７．６Ｈｚ），７．７０（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ），７．４１（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１．３，４．９，７．６Ｈｚ），３．４５（３Ｈ，ｍ）．

[0197] 〔合成例１１〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（６－メチルピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１２３）の合成＞

[0198] [化27]



例示化合物１２３

[0199] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を６－メチル－２－ピリジンカルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物１２３（１．３２ｇ、７２．８%）を得た。例示化合物１２３のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

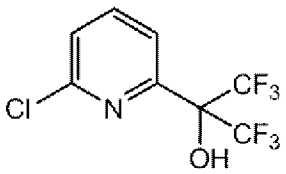
[0200] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：７．７９（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），７．５６（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），７．４３（１Ｈ，ｓ），７．３６（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），２．６４（３Ｈ，ｓ）．

[0201] 〔合成例１２〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（６－クロロピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１２４）の合成＞

[0202]

[化28]



例示化合物１２４

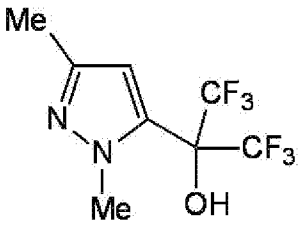
[0203] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を６－クロロ－２－ピリジンカルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物１２４（１．１５ｇ、６８．６%）を得た。例示化合物１２４のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0204] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：７．９０（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．９Ｈｚ），７．７２－７．６８（１Ｈ，ｍ），７．５６（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝０．７，７．９Ｈｚ），６．４８（１Ｈ，ｓ）．

[0205] 〔合成例１３〕

＜２－（１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－５－イル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－２－オール（例示化合物１２５）の合成＞

[0206] [化29]



例示化合物１２５

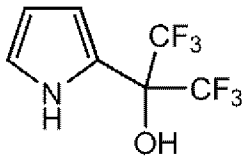
[0207] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を１，３－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－５－カルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物１２５（０．９０ｇ、４２．９%）を得た。例示化合物１２５のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0208] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：６．９２（１Ｈ，ｓ），６．２９（１Ｈ，ｓ），３．９４（３Ｈ，ｓ），２．１７（３Ｈ，ｓ）．

[0209] 〔合成例１４〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（１Ｈ－ピロール－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１２６）の合成＞

[0210] [化30]



例示化合物１２６

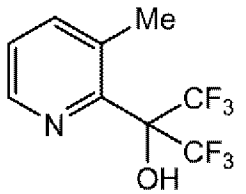
[0211] ピロール（０．５０ｇ，７．４５ｍｍｏｌ）を、トルエン（１５ｍｌ）に溶かし、室温で、ヘキサフルオロアセトン・１．５水和物（１．５８ｇ，８．２０ｍｍｏｌ）を加え、温度で３０分、６０℃で３時間攪拌した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）にて精製し、例示化合物１２６（１．５１ｇ，収率８７．１%）を得た。例示化合物１２６のＮＭＲ測定の結果を以下に示す。

[0212] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．７０（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ），６．９１－６．８８（１Ｈ，ｍ），６．４９（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ），６．２９－６．２５（１Ｈ，ｍ），３．７２（１Ｈ，ｂｒｄ．ｓ）．

[0213] 〔合成例１５〕

＜１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－（３－メチルピリジン－２－イル）プロパン－２－オール（例示化合物１２７）の合成＞

[0214] [化31]



例示化合物１２７

[0215] 合成例１において、２－ピリジンカルボン酸を３－メチル－２－ピリジンカルボン酸に変更したこと以外は合成例１と同様の方法により例示化合物１２７（１．６８ｇ、８１．０%）を得た。例示化合物１２７のＮＭＲ測定の

結果を以下に示す。

[0216] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：８．５３－８．４９（２Ｈ，ｍ），７．７７－７．７３（１Ｈ，ｍ），７．４３（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝４．９，７．９Ｈｚ），２．５５（３Ｈ，ｓ）．

[0217] 以上、一般式（１）で表される化合物の合成例として、例示化合物１、例示化合物５、例示化合物１２、例示化合物１８、例示化合物１９、例示化合物４７、例示化合物７８、例示化合物７９、例示化合物１２１、例示化合物１２２、例示化合物１２３、例示化合物１２４、例示化合物１２５、例示化合物１２６、例示化合物１２７の合成例を説明したがその他の一般式（１）で表される化合物についても上記合成例と同様の方法により合成できる。

[0218] 〔実施例１〕

＜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錬してペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

次に、この負極合剤スラリーを厚さ１８μｍ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と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１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、充填密度は１．５ｇ／ｍｌであった。

[0219] ＜正極の作製＞

ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$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５質量部を、Ｎ－メチルピロリジノンを溶媒として混錬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２０μｍ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３０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、充填密度は２．５ｇ／ｍｌであった。

[0220] ＜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）の割合で混合した。

得られた混合溶媒中に、電解質である$LiPF_6$を、最終的に調製される非水電解液全量中における電解質濃度が１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、一般的な添加剤としてビニレンカーボネートを、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した。

上記ビニレンカーボネート添加後の溶液に対し、添加剤として上記で合成された例示化合物１を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加し、非水電解液を得た。

[0221] ＜コイン型電池の作製＞

上述の負極を直径１４ｍｍで、上述の正極を直径１３ｍｍで、それぞれ円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極（負極及び正極）を得た。また、厚さ２０μｍの微多孔性ポリエチレンフィルムを直径１７ｍｍ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、上記で得られた非水電解液２０μｌ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１．２ｍｍ、直径１６ｍｍ）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２０ｍｍ、高さ３．２ｍｍのコイン型電池（試験用電池）を作製した。

[0222] ＜評価＞

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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0223] （電池の初期特性評価）

試験用電池を、１ｍＡ定電流かつ４．２Ｖ定電圧で充電し、１ｍＡ定電流で２．８５Ｖまで放電を１０サイクル行った。

その際、１サイクル目の充電容量［ｍＡｈ］及び放電容量［ｍＡｈ]から、初回の充放電効率を下記式にて計算を行った。

[0224] 初回の充放電効率［％］

＝１サイクル目の放電容量［ｍＡｈ］／１サイクル目の充電容量［ｍＡｈ］×１００［％］

[0225] 更に、定電圧４．０Ｖ充電し、Ｓｏｌａｒｔｒｏｎを用いて、恒温槽内で電池を－１０℃に冷却し、インピーダンス測定を行い、０．２Ｈｚでの抵抗値[Ω]を電池抵抗とした。電池抵抗の測定結果を下記表１に示す。

[0226] （電池の高温保存試験）

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１ｍＡ定電流かつ４．２Ｖ定電圧で充電し、この２５℃の恒温槽中で、１ｍＡ定電流で２．８５Ｖ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１ｍＡ定電流かつ４．２Ｖ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１ｍＡ定電流で２．８５Ｖ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。

高温保存後の放電容量及び高温保存前後の容量維持率を下記表１に示す。

[0227] 高温保存前後の容量維持率［％］

＝（高温保存後の放電容量［ｍＡｈ］／高温保存前の放電容量［ｍＡｈ］）×１００［％］

[0228] 〔実施例２〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２を、最終的に調製される非水電解液

全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0229] 〔実施例３〕

例示化合物１に代えて例示化合物１８を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0230] 〔実施例４〕

例示化合物１に代えて例示化合物１９を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0231] 〔実施例５〕

例示化合物１に代えて例示化合物７８を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0232] 〔実施例６〕

例示化合物１に代えて例示化合物７９を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0233] 〔実施例７〕

例示化合物１に代えて例示化合物５を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0234] 〔実施例８〕

例示化合物１に代えて例示化合物４７を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0235] 〔実施例９〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２１を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0236] 〔実施例１０〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２２を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0237] 〔実施例１１〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２３を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0238] 〔実施例１２〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２４を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0239] 〔実施例１３〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２５を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0240] 〔実施例１４〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２６を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0241] 〔実施例１５〕

例示化合物１に代えて例示化合物１２７を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0242] 〔実施例１６〕

一般的な添加剤であるビニレンカーボネートの代わりにフルオロエチレン

カーボネート（ＦＥＣ）を最終的に調整される非水電解液全量中における含有量が２．０質量%となるように添加したこと、及び、例示化合物１に代えて例示化合物１２を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が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試験を実施した。評価結果を下記表１に示す。

[0243] 〔比較例１〕

非水電解液中に例示化合物１を含有させなかったこと以外は実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表２に示す。

[0244] 〔比較例２〕

例示化合物１に代えて、ピリジン（比較化合物Ａ）を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表２に示す。

[0245] 〔比較例３〕

例示化合物１に代えて、ビピリジン（比較化合物Ｂ）を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様に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試験を実施した。評価結果を下記表２に示す。

[0246] 〔比較例４〕

例示化合物１に代えて、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルピリジン（比較化合物Ｃ）を、最終的に調製される非水電解液全量中における含有量が０．５質量%となるように添加した以外は、実施例１と同様にしてコ

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試験を実施した。評価及び試験の結果を下記表２に示す。

[0247] [表1]

	添加剤		電池抵抗 [Ω]	高温保存後の放電容量 [mAh]	高温保存前後の容量維持率 [%]
実施例1	例示化合物 1 0.5質量%	VC 0.5質量%	95	3.3	82
実施例2	例示化合物 12 0.5質量%	VC 0.5質量%	94	3.3	82
実施例3	例示化合物 18 0.5質量%	VC 0.5質量%	85	3.3	82
実施例4	例示化合物 19 0.5質量%	VC 0.5質量%	89	3.4	85
実施例5	例示化合物 78 0.5質量%	VC 0.5質量%	88	3.3	81
実施例6	例示化合物 79 0.5質量%	VC 0.5質量%	105	3.5	83
実施例7	例示化合物5 0.5質量%	VC 0.5質量%	85	3.2	81
実施例8	例示化合物47 0.5質量%	VC 0.5質量%	97	3.4	82
実施例9	例示化合物 121 0.5質量%	VC 0.5質量%	78	3.4	81
実施例10	例示化合物 122 0.5質量%	VC 0.5質量%	106	3.3	82
実施例11	例示化合物 123 0.5質量%	VC 0.5質量%	105	3.3	80
実施例12	例示化合物 124 0.5質量%	VC 0.5質量%	107	3.4	82
実施例13	例示化合物 125 0.5質量%	VC 0.5質量%	92	3.4	81
実施例14	例示化合物 126 0.5質量%	VC 0.5質量%	110	3.6	84
実施例15	例示化合物 127 0.5質量%	VC 0.5質量%	98	3.4	82
実施例16	例示化合物 12 0.5質量%	FEC 2.0質量%	63	3.4	83

[0248] [表2]

	添加剤		電池抵抗 [Ω]	高温保存後の放電容量 [mAh]	高温保存前後の容量維持率 [%]
比較例1	—	VC 0.5質量%	130	2.8	76
比較例2	比較化合物 A 0.5質量%	VC 0.5質量%	150	3.0	77
比較例3	比較化合物 B 0.5質量%	VC 0.5質量%	160	2.9	78
比較例4	比較化合物 C 0.5質量%	VC 0.5質量%	120	2.9	77

[0249] ～表１及び表２の説明～

・添加剤の各欄に示した「０．５質量%」などの表記は、最終的に調製された非水電解液の全量中における各添加剤の含有量を示している。

・ＶＣはビニレンカーボネートを示す。

・ＦＥＣはフルオロエチレンカーボネートを示す。

[0250] 表１及び表２に示すように、リチウム二次電池の非水電解液中に添加剤として一般式（１）で表される化合物を添加した実施例１～１６では、電池抵抗が低減され、高温保存特性が向上されていた。

特に、実施例１～１５と比較例１とを比較すると、リチウム二次電池の非水電解液中に添加剤として一般式（１）で表される化合物を添加することにより、電池抵抗を低減できると共に、高温保存特性を向上させることができることがわかる。

更に、実施例１～１５と比較例２～４とを比較すると、添加剤として一般式（１）で表される化合物を添加することにより、ピリジン骨格持つ他の添加剤を添加した場合と比べて、電池抵抗を低減できると共に、高温保存特性を向上させることができることがわかる。

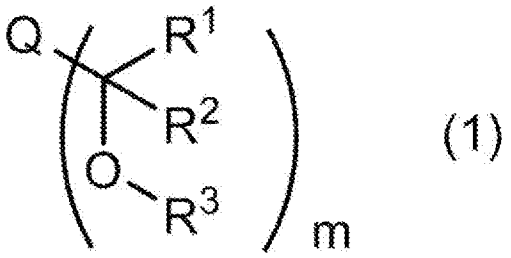
[0251] 日本出願２００９－２３５７８１の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物を含有する非水電解液。

[化1]



(1)

〔一般式（１）中、Ｒ[1]は、炭素数１～１２のハロアルキル基を表し、Ｒ[2]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、または炭素数６～１４のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）を表す。Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共に炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。

Ｒ[3]は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ[4]Ｒ[5]Ｒ[6]基（Ｒ[4]、Ｒ[5]、及びＲ[6]は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）を表す。

Ｑは、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表す。当該芳香族複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。

mは、１，２または３を表す。mが２または３を表すとき、複数存在するＲ[1]、Ｒ[2]、及びＲ[3]のそれぞれは、同一でも互いに異なっていてもよい。］

［請求項2］ 前記Ｒ[1]が、炭素数１～６のフルオロアルキル基であり、かつ、前記Ｒ[2]が、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～６のフルオロアルキル基、若しくは炭素数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のアルキル基で置換されてもよい）であるか、または、前記Ｒ[1]及び前記Ｒ[2]が、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共に炭素数５～７のフルオロシクロアルキル基を形成し、

前記Ｒ[3]が、水素原子、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２～６のアルキルカルボニル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、炭素数３～７のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～６のアルキルスルホニル基、炭素数２～６のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～８のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ[4]Ｒ[5]Ｒ[6]基（Ｒ[4]、Ｒ[5]、及びＲ[6]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、または炭素数６～１４のアリール基を表す）であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても置換されていてもよい、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、１，３，５－トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、またはフタラジン環であり、

前記mが１又は２である請求項１に記載の非水電解液。

[請求項3] 前記Ｒ[1]が、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、若しくはパーフルオロプロピル基であり、かつ、前記Ｒ[2]が、水素原子、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、若しくはフェニル基であるか、または、前記Ｒ[1]及び前記Ｒ[2]が、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共にパーフルオロシクロペンチル基若しくはパーフルオロシクロヘキシル基を形成し、

前記Ｒ[3]が、水素原子、メチル基、エチル基、アリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、メチルスルホニル基、アリルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ジメチルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、またはジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても置換されていてもよい、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、または１，３，５－トリアジン環であり、

前記ｍが１又は２である請求項１に記載の非水電解液。

[請求項4] 前記Ｒ[1]が、トリフルオロメチル基であり、

前記Ｒ[2]が、トリフルオロメチル基、メチル基、またはフェニル基であり、

前記Ｒ[3]が、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルスルホニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、またはジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基であり、

前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても炭素数１～６

のアルキル基若しくはハロゲン原子によって置換されていてもよい、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、またはピラジン環であり、

前記ｍが１又は２である請求項１に記載の非水電解液。

[請求項5] 前記Ｒ[1]が、トリフルオロメチル基であり、

前記Ｒ[2]が、トリフルオロメチル基、メチル基、またはフェニル基であり、

前記Ｒ[3]が、水素原子、メチル基、エトキシカルボニル基、またはトリメチルシリル基であり、

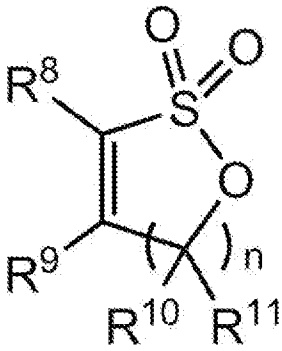
前記Ｑで表される芳香族複素環が、無置換であっても炭素数１～６のアルキル基若しくはハロゲン原子によって置換されていてもよい、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環、またはピラジン環であり、

前記ｍが１又は２である請求項１に記載の非水電解液。

[請求項6] 前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、０．００１質量%～１０質量%である請求項１に記載の非水電解液。

[請求項7] 更に、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物及び下記一般式（４）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する請求項１に記載の非水電解液。

[化2]

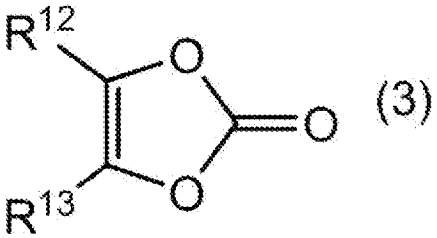


(2)

〔一般式（２）中、Ｒ[8]、Ｒ[9]、Ｒ[10]、及びＲ[11]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Ｒ[10]及びＲ[11]のそれぞれは、同一でも互い

に異なっていてもよい。〕

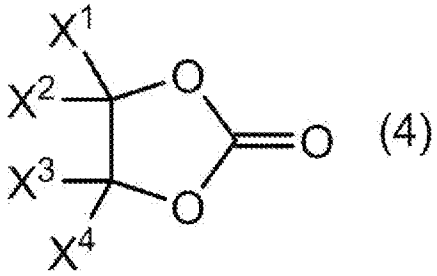
[化3]



(3)

〔一般式（３）中、Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基を示す。〕

[化4]



(4)

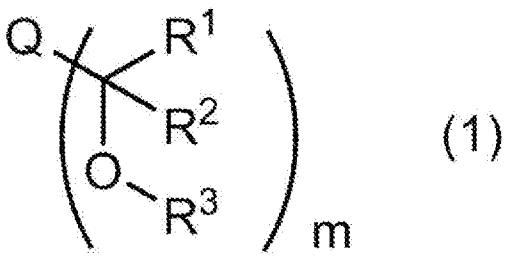
〔一般式（４）中、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}及びＸ^{4}は、各々独立に、フッ素原子により置換されてもよい炭素数１～３のアルキル基、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子を示す。ただし、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}及びＸ^{4}が同時に水素原子である場合は除く。〕

[請求項8] 前記一般式（３）で表される化合物の含有量が、０．００１質量%～１０質量%である請求項７に記載の非水電解液。

[請求項9] 前記一般式（４）で表される化合物の含有量が、０．００１質量%～１０質量%である請求項７に記載の非水電解液。

[請求項10] 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5]



(1)

〔一般式（１）中、Ｒ[1]は、炭素数１～１２のハロアルキル基を表し、Ｒ[2]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、または炭素数６～１４のアリール基（当該アリール基は、ハロゲン原子、または炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）を表す。Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに結合し、当該Ｒ[1]及び当該Ｒ[2]に結合する炭素原子と共に炭素数３～７のフルオロシクロアルキル基を形成してもよい。

Ｒ[3]は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、炭素数３～１２のジアルキルアミノカルボニル基、炭素数１～１２のアルキルスルホニル基、炭素数２～１２のアルケニルスルホニル基、フェニルスルホニル基（当該フェニルスルホニル基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基で置換されてもよい）、炭素数２～１２のジアルキルホスホリル基、または－ＳｉＲ[4]Ｒ[5]Ｒ[6]基（Ｒ[4]、Ｒ[5]、及びＲ[6]は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、または炭素数６～１４のアリール基を表す）を表す。

Ｑは、ベンゼン環と縮合してもよい５員または６員の芳香族複素環を表す。当該芳香族複素環は、無置換であっても置換されていてもよい。

ｍは、１，２または３を表す。ｍが２または３を表すとき、複数存在するＲ[1]、Ｒ[2]、及びＲ[3]のそれぞれは、同一でも互いに異なっていてもよい。〕

［請求項11］ 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、リチウムとの合金化が可能な合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な

遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープ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に記載の非水電解液と、

を有するリチウム二次電池。

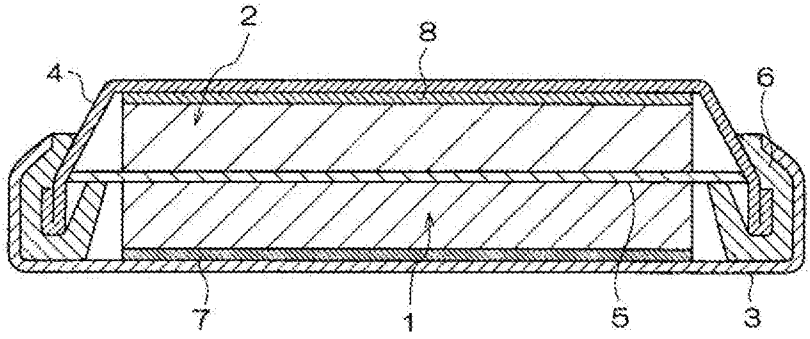
[請求項12] 正極と、

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、リチウムとの合金化が可能な合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープ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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/067599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0567, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-226606 A (Denso Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), (Family: none)	1-12
A	JP 2006-172775 A (Hitachi, Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), & US 2006/0124973 A1	1-12
A	JP 2007-504619 A (LG Chem, Ltd.), 01 March 2007 (01.03.2007), & CA 2538605 A1 & KR 2005/0028895 A	1-12
A	JP 2003-123834 A (NEC Tokin Corp.), 25 April 2003 (25.04.2003), & US 2003/0091905 A1 & US 2005/0135045 A1 & EP 1309028 A2 & KR 2003/0032863 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 October, 2010 (28.10.10)	09 November, 2010 (09.11.10)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６７５９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-226606 A (株式会社デンソー) 2008.09.25, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-172775 A (株式会社日立製作所) 2006.06.29, & US 2006/0124973 A1	1-12
A	JP 2007-504619 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007.03.01, & CA 2538605 A1 & KR 2005/0028895 A	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２８．１０．２０１０	国際調査報告の発送日 ０９．１１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３９５１ 山下　裕久 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-123834 A (エヌイーシートーキン株式会社) 2003.04.25, & US 2003/0091905 A1 & US 2005/0135045 A1 & EP 1309028 A2 & KR 2003/0032863 A	1-12