(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 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129053 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001503

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 15 日(15.03.2011)

(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 2010-091199 2010 年 4 月 12 日(12.04.2010) JP
特願 2010-210634 2010 年 9 月 21 日(21.09.2010) JP
特願 2011-006753 2011 年 1 月 17 日(17.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田文平 (YOSHIDA, Bunpei) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 林博史(HAYASHI, Hiroshi); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町３４２－１ ＶＯＩＣＥ２１ビル ４０２号室林特許事務所 Kyoto (JP).

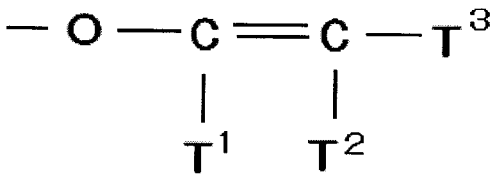
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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 (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)）

(54) **Title**: AGENT FOR FORMING ELECTRODE PROTECTIVE FILM AND ELECTROLYTE SOLUTION

(54) 発明の名称 : 電極保護膜形成剤及び電解液



（１）

(57) **Abstract**: Disclosed is a high-voltage, and high-capacity, electrolyte solution for a lithium secondary battery or electrolyte solution for a lithium-ion capacitor, with excellent charging and discharging cycle performance and high-temperature storage characteristics. The invention is an agent (F) for forming an electrode protective film, including at least one type of compound (A) or (B) selected from a group of (A1), (A2), (A3), (B1), and (B2). (A1): Aliphatic hydrocarbon including an alkynyloxy group (a) represented by the general formula (1); (A2): Polyvalent alcohol ether including (a); (A3): Polyoxyalylene ether including (a); (B1): Polyvalent alcohol ether having at least one type of substituent group (b) selected from a group composed of a substituent group represented by the general formula (2), a substituent group represented by a general formula (3), a (meth) acryloyloxyalkyl group, and a (meth) acryloyl alkyl; and (B2): a polyoxyalkylene ether including (b).

(57) 要約: 高電圧、高容量であり、充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性に優れたリチウム二次電池用電解液又はリチウムイオンキャパシタ用電解液を提供する。本発明は下記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する電極保護膜形成剤（Ｆ）である。（Ａ１）：下記一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する脂肪族炭化水素（Ａ２）：（ａ）を有する多価アルコールのエーテル（Ａ３）：（ａ）を有するポリオキシアルキレンエーテル（Ｂ１）：一般式（２）で表される置換基、一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

WO 2011/129053 A1

明　細　書

発明の名称 ： 電極保護膜形成剤及び電解液

技術分野

[0001] 本発明は、特にリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタに有用な電極保護膜形成剤及び電解液に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、高電圧、高エネルギー密度という特徴を持つことから、携帯情報機器分野等において広く利用され、その需要が急速に拡大しており、現在、携帯電話、ノート型パソコンを始めとするモバイル情報化機器用の標準電池としてのポジションが確立されている。当然ながら、携帯機器等の高性能化と多機能化に伴い、その電源としての非水電解液二次電池に対しても更なる高性能化（例えば、高容量化と高エネルギー密度化）が求められている。この要求に応えるために種々の方法、例えば、電極の充填率の向上による高密度化、新規高容量の活物質の開発等が行われている。そして、現実に非水電解液二次電池がこれらの方法によって確実に高容量化されている。

[0003] また、非水電解液二次電池の更なる高容量化を図るために、正極活物質の利用率の向上や高電圧材料の開発が求められている。この中で、特に充電電圧の上昇による正極活物質の利用深度の向上が注目されている。例えば、作動電圧が４．２Ｖ級の非水電解液二次電池の活物質であるコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）は、現在のＬｉ基準で４．３Ｖまで充電すると充電容量が約１５５ｍＡｈ／ｇであるのに対し、４．５Ｖまで充電すると約１９０ｍＡｈ／ｇ以上である。このように充電電圧の向上で正極活物質の利用率が大きくなる。

[0004] しかし、電池の高電圧化に伴って、電池の容量やエネルギー密度が向上する一方で、充放電サイクル特性の低下や、高温貯蔵時における膨れ等の問題が発生する。

[0005] 従来、電池の充放電サイクルの低下や電池の膨れ等の問題を解決する技術は種々提案されている。例えば特許文献１及び特許文献２では、電解液に添加剤として硫黄化合物を加えることが提案されている。これらの硫黄化合物が正極表面に吸着することにより電解液の酸化分解を抑制することが記載されているが、これらの硫黄化合物を用いても、充放電サイクル特性や高温貯蔵特性は十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平７－３２０７７９号公報

特許文献2：特開平１０－６４５９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 高電圧、高容量であり、充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性に優れた電極保護膜形成剤、これを含有する電解液（特に、リチウム二次電池用又はリチウムイオンキャパシタ用）、これらを用いたリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記の目的を達成するべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する電極保護膜形成剤（Ｆ）である。

（Ａ１）：下記一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する脂肪族炭化水素

（Ａ２）：（ａ）を有する多価アルコールのエーテル

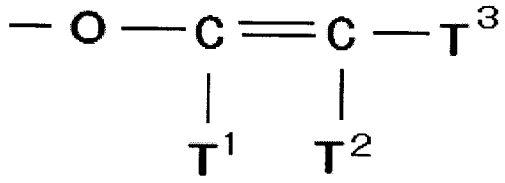
（Ａ３）：（ａ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

（Ｂ１）：下記一般式（２）で表される置換基、下記一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロ

イルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

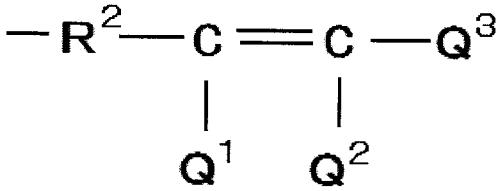
[化1]



（１）

［Ｔ[1]、Ｔ[2]及びＴ[3]は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基である。］

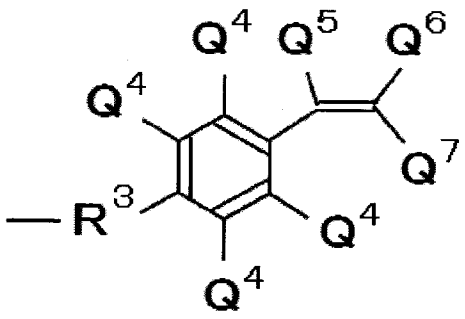
[化2]



（２）

［式中、Ｒ[2]は炭素数１～３のアルキレン基であり、Ｑ[1]、Ｑ[2]及びＱ[3]は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。］

[化3]



（３）

［式中、R^3は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^4は水素原子又はハロゲン原子であり、Q^5、Q^6及びQ^7は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。］

また、本発明は該電極保護膜形成剤（Ｆ）を含有する電解液；該電解液を含むリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタ；並びに該電極保護膜形成剤（Ｆ）で被覆された電極活物質を有するリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタである。

発明の効果

[0009] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）は、高電圧下の電極表面での電解液の分解を抑制し、充放電サイクル特性及び高温貯蔵特性を向上させることができる。

本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）を含有する電解液を使用することで、特に、高電圧、高容量のリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタが得られると共に、これらの高電圧下での充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）は電解液に含有させて使用する物であるが、その他にも電極中に混合する、直接電極表面にコーティングする等の方法で使用することもできる。

本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）は、下記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する。

（Ａ１）：一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する脂肪族炭化水素

（Ａ２）：（ａ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ａ３）：（ａ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

（Ｂ１）：一般式（２）で表される置換基、一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

[0011] 化合物（Ａ）は正極保護膜形成剤として機能し、化合物（Ｂ）は負極保護膜形成剤として機能する。即ち、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）は初回充電時に、それぞれ正極と負極で溶媒の分解を抑制する保護膜を形成する。この保護膜が、高電圧下の電極表面での電解液の分解を抑制し、充放電サイクル特性を向上させる。

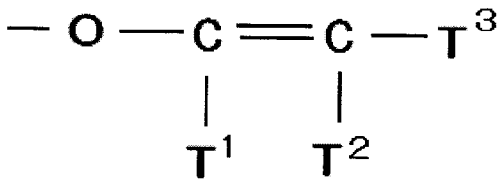
[0012] 化合物（Ａ）及び（Ｂ）のうち、好ましくは化合物（Ａ）である。

[0013] 化合物（Ａ）である（Ａ１）～（Ａ３）は、一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する。一般式（１）中、T^1、T^2及びT^3は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基である。

具体的には、ビニルオキシ基、１－プロペニルオキシ基、１－ブテニルオキシ基及び１－メチルプロペニルオキシ基等が挙げられる。

これらのうち、好ましくはビニルオキシ基及び１－プロペニルオキシ基である。

[0014] [化4]



（１）

[0015] （Ａ１）における脂肪族炭化水素としては、炭素数２～２０の直鎖又は分岐のアルカン（エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、オクタデカン及びエイコサン等）並びに炭素数２～２０の直鎖又は分岐のアルケン（

エチレン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、オクタデセン及びエイコセン等）が挙げられる。

（Ａ１）としては、上記アルカン又はアルケンから１つ以上の水素原子がアルケニルオキシ基（ａ）［好ましくはビニルオキシ基及び１－プロペニルオキシ基］で置換された化合物が挙げられる。

[0016] （Ａ２）における多価アルコールとしては、２～６価の多価アルコール、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、２－メチルグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びソルビトール等が挙げられる。

好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールである。

（Ａ２）としては、上記多価アルコールとアルケニルオキシ基（ａ）［好ましくはビニルオキシ基及び１－プロペニルオキシ基］を有する化合物から誘導されるエーテルが挙げられる。

[0017] （Ａ３）はアルケニルオキシ基（ａ）［好ましくはビニルオキシ基及び１－プロペニルオキシ基］を有する化合物から誘導されるポリオキシアルキレンエーテルである。

（Ａ３）はアルケニルオキシ基（ａ）を有する化合物にアルキレンオキサイド（以下ＡＯと略記する）を付加して得られる。

付加するＡＯとしては、炭素数が２～４のものが好ましく、具体的には、エチレンオキサイド（以下ＥＯと略記する）、プロピレンオキサイド（以下ＰＯと略記する）、１，２－、２，３－、１，３－又はｉｓｏ－ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、並びにこれらの２種以上の併用が挙げられる。

これらの中で好ましくはＥＯである。ＡＯの付加モル数は、好ましくは１～１０モル、更に好ましくは１～５モルである。

[0018] 化合物（Ａ）のうち、充放電サイクル特性の観点から好ましいのは、一般式（４）で表される化合物、一般式（５）で表される化合物及びビニルオキシ基若しくは１－プロペニルオキシ基を２つ以上有するシクロヘキサン誘導体である。

$R^4-CH=CH-O-(CH_2)_p-O-CH=CH-R^5$

（４）

[式中、R^4及びR^5はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、ｐは１～１０の整数である。]

$R^6-CH=CH-O-(C_2H_4O)_q-CH=CH-R^7$

（５）

[式中、R^6及びR^7はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、ｑは１～５の整数である。]

[0019] 一般式（４）で示される化合物の具体例としては、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、１，５－ペンタンジオールジビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジビニルエーテル、１，７－ヘプタンジオールジビニルエーテル、１，８－オクタンジオールジビニルエーテル、１，９－ノナンジオールジビニルエーテル、１，１０－デカンジオールジビニルエーテル、１，４－ブタンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，５－ペンタンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，７－ヘプタンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，８－オクタンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，９－ノナンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，１０－デカンジオール（１－プロペニル）ビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジ（１－プロペニル）エーテル、１，５－ペンタジオールジ（１－プロペニル）エーテル、１，６－ヘキサンジオールジ（１－プロペニル）エーテル、１，７－ヘプタンジオールジ（１－プロペニル）エーテル、

１，８－オクタンジオールジ（１－プロペニル）エーテル、１，９－ノナンジオールジ（１－プロペニル）エーテル及び１，１０－デカンジオールジ（１－プロペニル）エーテルが挙げられる。これらは市販品を入手することができる。

[0020] これらの内、充放電サイクル特性の観点から好ましいのは、R^4及びR^5がそれぞれ水素原子でｐが６～８である化合物である。

[0021] 一般式（５）で示される化合物の具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコール（１－プロペニル）ビニルエーテル、ジエチレングリコール（１－プロペニル）ビニルエーテル、トリエチレングリコール（１－プロペニル）ビニルエーテル、テトラエチレングリコール（１－プロペニル）ビニルエーテル、ペンタエチレングリコール（１－プロペニル）ビニルエーテル、エチレングリコールジ（１－プロペニル）エーテル、ジエチレングリコールジ（１－プロペニル）エーテル、トリエチレングリコールジ（１－プロペニル）エーテル、テトラエチレングリコールジ（１－プロペニル）エーテル及びペンタエチレングリコールジ（１－プロペニル）エーテル等が挙げられる。これらは市販品を入手することができる。

[0022] これらの内、充放電サイクル特性の観点から好ましいのは、R^6及びR^7が水素原子かつｑが２又は３である化合物である。

[0023] ビニルオキシ基又は１－プロペニルオキシ基を２つ以上有するシクロヘキサン誘導体の具体例としては、１，２－ビス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン、１，３，５－トリス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン、１，２－ビス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン及び１，３，５－

トリス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。これらは市販品を入手することができる。

[0024] 化合物（Ｂ）としては、（Ｂ１）及び（Ｂ２）が挙げられる。

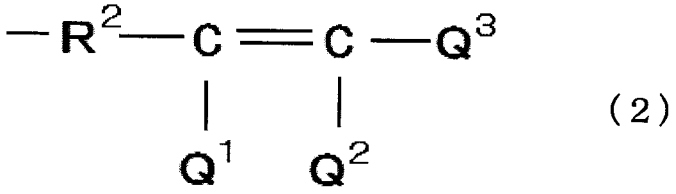
（Ｂ１）：上記一般式（２）で表される置換基、上記一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

[0025] （Ｂ１）及び（Ｂ２）は、一般式（２）で表される置換基、一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する。

置換基（ｂ）の内、負極保護膜の形成し易さの観点から好ましいのは、一般式（２）で示される置換基、一般式（３）で示される置換基及び（メタ）アクリロイルオキシアルキル基である。

[0026] [化5]



（２）

[0027] 一般式（２）におけるR^2は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^1、Q^2及びQ^3は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。

[0028] 炭素数１～３のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基及び１，３－プロピレン基が挙げられる。これらの内、充放

電サイクル特性の観点から好ましいのはメチレン基である。

[0029] 炭素数１～４のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基及びｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0030] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

炭素数１～２のフルオロアルキル基としては、メチル基又はエチル基上の水素原子の１～５個をフッ素原子に置換したものが挙げられ、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、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基及びペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

[0031] 炭素数１～３のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基及びイソプロポキシ基が挙げられる。

炭素数１～４のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ―プロポキシカルボニル基及びイソプロポキシカルボニル基等が挙げられる。

[0032] R^2、Q^1、Q^2及びQ^3の好ましい組み合わせとしては、以下の（１）～（６）が挙げられる。

（１）R^2=メチレン基、Q^1＝水素原子、Q^2＝水素原子、Q^3＝フェニル基

（２）R^2=メチレン基、Q^1＝水素原子、Q^2＝水素原子、Q^3＝アルコキシカルボニル基

（３）R^2=メチレン基、Q^1＝フェニル基、Q^2＝水素原子、Q^3＝フェニル基

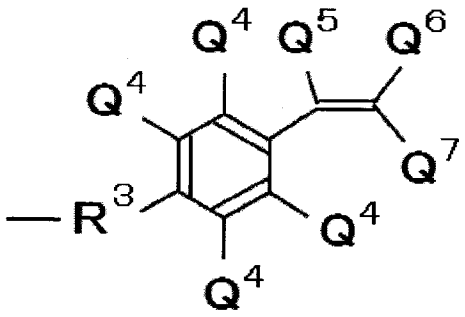
（４）R^2=メチレン基、Q^1＝フェニル基、Q^2＝水素原子、Q^3＝アルコキシカルボニル基

（５）R^2=メチレン基、Q^1＝アルコキシカルボニル基、Q^2＝水素原子、Q^3＝フェニル基

（６）R^2=メチレン基、Q^1＝アルコキシカルボニル基、Q^2＝水素原子、Q^3＝アルコキシカルボニル基

これらの組み合わせの内、更に好ましいのは（２）の組み合わせである。

[0033] [化6]



（3）

[0034] 一般式（３）におけるR^3は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^4は水素原子又はハロゲン原子であり、Q^5、Q^6及びQ^7は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。

[0035] 一般式（３）における炭素数１～３のアルキレン基、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１又は２のフルオロアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基及び炭素数１～４のアルコキシカルボニル基の具体例としては、一般式（２）において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0036] Q^4として、負極保護膜の形成し易さ及び一般式（３）で表される置換基の安定性の観点から好ましいのは水素原子、フッ素原子及び塩素原子であり、更に好ましいのは水素原子である。

Q^5として、負極保護膜の形成し易さの観点から好ましいのは水素原子、炭素数１～４のアルキル基及びハロゲン原子であり、更に好ましいのは水素原子及び炭素数１～４のアルキル基、特に好ましいのは水素原子である。

Q^6及びQ^7として、負極保護膜の形成し易さの観点から好ましいのは水素原子、炭素数１～４のアルキル基及びハロゲン原子であり、更に好ましいのは水素原子及び炭素数１～４のアルキル基、特に好ましいのは水素原子及びメチル基、最も好ましいのは水素原子である。

[0037] R^3、Q^4、Q^5、Q^6及びQ^7の好ましい組み合わせとしては、以下の（１）～（１２）が挙げられる。

（１）R^3=メチレン基、Q^4＝水素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝水素原子

（２）R^3=メチレン基、Q^4＝フッ素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝水素原子

（３）R^3=メチレン基、Q^4＝塩素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝水素原子

（４）R^3=メチレン基、Q^4＝水素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝水素原子

（５）R^3=メチレン基、Q^4＝フッ素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝水素原子

（６）R^3=メチレン基、Q^4＝塩素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝水素原子

（７）R^3=メチレン基、Q^4＝水素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝メチル基

（８）R^3=メチレン基、Q^4＝フッ素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝メチル基

（９）R^3=メチレン基、Q^4＝塩素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝水素原子、Q^7＝メチル基

（１０）R^3=メチレン基、Q^4＝水素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝メチル基

（１１）R^3=メチレン基、Q^4＝フッ素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝メチル基

（１２）R^3=メチレン基、Q^4＝塩素原子、Q^5＝水素原子、Q^6＝メチル基、Q^7＝メチル基

これらの組み合わせの内、更に好ましくは（１）の組み合わせである。

[0038] （メタ）アクリロイルオキシアルキル基としては、アクリロイルオキシメ

チル基、アクリロイルオキシエチル基、メタクリロイルオキシメチル基及びメタクリロイルオキシエチル基等のアルキルの炭素数１～２の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基が好ましい。

[0039] （メタ）アクリロイルアルキル基としては、アクリロイルメチル基、アクリロイルエチル基、メタクリロイルメチル基及びメタクリロイルエチル基等のアルキルの炭素数が１～２の（メタ）アクリロイルアルキル基が好ましい。

[0040] （Ｂ１）における多価アルコールとしては、（Ａ２）において例示したものと同様のものが挙げられる。好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールである。

（Ｂ１）は、多価アルコールと上記置換基（ｂ）を有する化合物から誘導されるエーテルである。

好ましくは一般式（６）で表される化合物である。

$$X-(O-R^1)_r-O-Y \qquad (6)$$

[0041] 一般式（６）におけるＸ及びＹは、それぞれ独立に一般式（２）で表される置換基、一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基又は（メタ）アクリロイルアルキル基である。

一般式（６）におけるR^1は炭素数１～３のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基及び１，３－プロピレン基が挙げられる。これらの内、出力特性の観点からエチレン基が好ましい。

一般式（６）におけるｒは１～５の整数であり、充放電サイクル特性の観点から好ましくは１～４の整数であり更に好ましくは２である。

[0042] （Ｂ１）の具体例としては、エチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル、ジエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル、トリエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル、テトラエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル、ペンタエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル、エチレングリコールジシンナミルエーテル、ジエチレングリコールジシンナミルエーテル、トリエチレングリコー

ルジシンナミルエーテル、テトラエチレングリコールジシンナミルエーテル、ペンタエチレングリコールジシンナミルエーテル、エチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル、ジエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル、トリエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル、テトラエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル、ペンタエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル、エチレングリコールジ（１－アクリロイルオキシエチル）エーテル、ジエチレングリコールジ（１－アクリロイルオキシエチル）エーテル、トリエチレングリコールジ（１－アクリロイルオキシエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジ（１－アクリロイルオキシエチル）エーテル、ペンタエチレングリコールジ（１－アクリロイルオキシエチル）エーテル、ジエチレングリコール（２－ペンテン酸エチル）エーテル、トリエチレングリコール（２－ペンテン酸エチル）エーテル等が挙げられる。

これらは市販品を入手するか公知の方法で合成することができる。

[0043] （Ｂ２）は、置換基（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテルであり、（ｂ）を有する化合物にアルキレンオキサイド（以下ＡＯと略記する）を付加して得られる。

付加するＡＯは、（Ａ３）において例示したものと同様のものが挙げられる。好ましくはＥＯである。ＡＯの付加モル数は、好ましくは１～１０モル、更に好ましくは１～５モルである。

[0044] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）は、上記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する。

[0045] 本発明の電解液は、電解質（Ｇ）、非水溶媒（Ｈ）及び電極保護膜形成剤（Ｆ）を必須として含有する。

電極保護膜形成剤（Ｆ）を電極や電解液に含有させて、電極に電圧を印加することにより（Ｆ）が活物質表面で重合し被膜を形成し保護膜となる。

リチウム二次電池やリチウムイオンキャパシタの電極又は電解質に電極保

護膜形成剤（Ｆ）を含有させた場合、初回充電時に上記保護膜が形成されるが、リチウム二次電池やリチウムイオンキャパシタの電極として、別途電極表面（活物質表面）に電極保護膜（Ｆ）の重合被膜を形成させた電極を使用することもできる。

[0046] 電解質（Ｇ）としては、通常の電解液に用いられているものが使用でき、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＡｓＦ$_6$及びＬｉＣｌＯ$_4$等の無機酸のリチウム塩、ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$、ＬｉＮ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$、ＬｉＣ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$等の有機酸のリチウム塩が挙げられる。これらの内、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましいのはＬｉＰＦ$_6$である。

[0047] 非水溶媒（Ｈ）としては、通常の電解液に用いられているものが使用でき、例えば、ラクトン化合物、環状又は鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン、スルホラン等及びこれらの混合物を用いることができる。

[0048] ラクトン化合物としては、５員環（γ－ブチロラクトン及びγ－バレロラクトン等）及び６員環のラクトン化合物（δ－バレロラクトン等）等を挙げることができる。

[0049] 環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びブチレンカーボネート等が挙げられる。

鎖状炭酸エステルとしては、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－ｎ－プロピルカーボネート、エチル－ｎ－プロピルカーボネート及びジ－ｎ－プロピルカーボネート等が挙げられる。

[0050] 鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及びプロピオン酸メチル等が挙げられる。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、１，３－ジオキソラン及び１，４－ジオキサン等が挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン及び１，２－ジメトキシエタン等が挙げられる。

[0051] リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）、２－エトキシー１，３，２－ジオキサホスホラン－２－オン、２－トリフルオロエトキシー１，３，２－ジオキサホスホラン－２－オン、２－メトキシエトキシー１，３，２－ジオキサホスホラン－２－オン等が挙げられる。

ニトリル化合物としては、アセトニトリル等が挙げられる。アミド化合物としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

非水溶媒（Ｈ）は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0052] 非水溶媒（Ｈ）の内、電池出力及び充放電リサイクル特性の観点から好ましいのは、ラクトン化合物、鎖状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル及びリン酸エステル、更に好ましいのはラクトン化合物及び鎖状炭酸エステル、特に好ましいのはラクトン化合物、最も好ましいのは５員環又は６員環のラクトン化合物、とりわけ好ましいのは５員環のラクトン化合物である。

[0053] ラクトン化合物は炭酸エステル化合物に比べ電位窓が狭いため、従来リチウム電池用途における非水溶媒としては使用できなかった。しかしながら、本発明の電解液は電極保護膜形成剤（Ｆ）による保護膜が存在するため、ラクトン化合物も非水溶媒として使用することができ、炭酸エステル化合物と比較して耐熱保存安定性に優れるため、高温貯蔵特性を向上させることができる。

[0054] 本発明の電解液は、更にルイス塩基（Ｃ）を含有することが好ましい。前記アルケニルオキシ基（ａ）を有する化合物（Ａ）は反応性が高く、例えば電解液中に微量に混在する水分とＬｉＰＦ$_6$等の電解質塩が反応して発生するＨＦ等の酸性化合物と容易に反応しやすい。電解液中にルイス塩基（Ｃ）を

添加することにより、（Ａ）の電解液中での安定性を増すことができる。また、（Ｃ）が後述のアザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）である場合、（Ｃ１）が負極保護膜を形成することから、充放電サイクル特性を更に向上させることができる。

[0055] ルイス塩基（Ｃ）としては、アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）及びトリアゾール誘導体（Ｃ２）等が挙げられる。これらのうち、サイクル特性の観点から好ましいのは（Ｃ１）である。

[0056] アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）としては、窒素原子を１～４個有する９員環～２４員環のクラウンエーテル骨格を有し、該骨格の窒素原子の１個以上に重合性不飽和二重結合を有する置換基が結合しているものが好ましい。

[0057] 窒素原子を１～４個有する９員環～２４員環のクラウンエーテル骨格としては、アザ－９－クラウン－３－エーテル（４－アザ－９－クラウン－３－エーテル及び４，７－ジアザ－９－クラウン－３－エーテル等）、アザ－１２－クラウン－４－エーテル（４－アザ－１２－クラウン－４－エーテル及び４，１０－ジアザ－１２－クラウン－４－エーテル等）、アザ－１４－クラウン－４－エーテル（４－アザ－１４－クラウン－４－エーテル及び４，１０－ジアザ－１４－クラウン４－エーテル等）、アザ－１５－クラウン－５－エーテル（４－アザ－１５－クラウン－５－エーテル、４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル、４，１４－ジアザ－１５－クラウン－５及び４，１０，１６－トリアザ－１５－クラウン－５－エーテル等）、アザ－１８－クラウン－６－エーテル（４－アザ－１８－クラウン６－エーテル、４，１０－ジアザ－１８－クラウン－６－エーテル及び４，１０，１６－トリアザ－１８－クラウン－６－エーテル等）、アザ－２１－クラウン－７－エーテル（４－アザ－２１－クラウン－７－エーテル、４，１０－ジアザ－２１－クラウン－７－エーテル及び４，１０，１６－トリアザ－２１－クラウン－７－エーテル等）及びアザ－２４－クラウン－８－エーテル（４－アザ－２４－クラウン－８－エーテル、４，１０－ジアザ－２４－クラウ

ン－８－エーテル及び４，１０，１６－トリアザ－２４－クラウン－８－エーテル等）等が挙げられる。

これらのうち、リチウムイオンとの配位力の観点から、好ましいのはアザ－１２－クラウン－４－エーテル、アザ－１４－クラウン－４－エーテル、アザ－１５－クラウン－５－エーテル及びアザ－１８－クラウン－６－エーテルであり、更に好ましいのは４－アザ－１２－クラウン－４－エーテル、４，１０－ジアザ－１２－クラウン－４－エーテル、４－アザ－１５－クラウン－５－エーテル及び４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５エーテルである。

[0058] アザクラウンエーテル骨格における窒素原子の数は、リチウムイオンに対する配位力の観点から好ましくは１～３個であり、更に好ましくは１又は２個である。

[0059] アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）が有する、重合性不飽和二重結合を有する置換基としては、例えば、前述の一般式（２）で表される置換基、一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基及び（メタ）アクリロイルアルキル基等が挙げられ、好ましいものも同様である。

[0060] アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）の具体例としては、Ｎ－（２－ブテン酸メチル）－４－アザ－１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジ－（２－ブテン酸メチル）－４，１０－ジアザ－１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ－（２－ブテン酸メチル）－４－アザ－１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジ－（２－ブテン酸メチル）－４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ－（シンナミル）－４－アザ－１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジ－（シンナミル）－４，１０－ジアザ－１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ－（シンナミル）－４－アザ－１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジ－（シンナミル）－４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ－（４－ビニルベンジル）－４－アザ－１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジ－（４－ビニルベンジル）－４，１０－ジア

ザー１２－クラウン－４－エーテル、Ｎ－（４－ビニルベンジル）－４－アザー１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジー（４－ビニルベンジル）－４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ，Ｎ－ジー（１－アクリロイルオキシエチル）－４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル、Ｎ－（１－アクリロイルオキシエチル）－４－アザー１４－クラウン－４－エーテル、Ｎ－（２－ペンテン酸エチル）－４－アザー１８－クラウン－６－エーテル及びＮ，Ｎ－ジー（２－ペンテン酸メチル）－４，１４－ジアザー１８－クラウン－６－エーテル等が挙げられる。

[0061] 本発明におけるアザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）は、通常の方法で製造することができる。例えば、有機溶媒中で、無触媒又は触媒の存在下、無置換のアザクラウンエーテルと、重合性不飽和二重結合を有するハロゲン化アルキルを反応させる方法が挙げられる。

有機溶媒としては、例えば、ニトリル系有機溶媒（アセトニトリル、プロピオノニトリル及びベンゾニトリル等）、ケトン系有機溶媒（アセトン及びメチルエチルケトン等）、アミド系有機溶媒（ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド等）、エーテル系有機溶媒（ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等）、エステル系有機溶媒（酢酸エチル及びマレイン酸ジエチル等）、硫黄含有有機溶剤（ジメチルスルホキシド及びスルホラン等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム及びジクロロメタン等）、炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、トルエン及びキシレン等）及びこれらの溶媒の二種以上の混合物が挙げられる。

触媒としては、アルカリ金属水酸化物（例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等）及びアルカリ金属水素化物（水素化ナトリウム及び水素化カリウム等）等が挙げられる。反応温度は通常１０～１５０℃、反応時間は通常０．５～２４時間である。反応終了後は、必要により触媒を中和し、吸着剤で処理して触媒を除去・精製することができる。

[0062] 重合性不飽和二重結合を有するハロゲン化アルキルとしては、例えば、４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル、４－クロロ－２－ブテン酸メチルエステル、１－ブロモ－４－シアノ－２－ブテン、１－クロロ－４－シアノ－２－ブテン、アクリル酸クロロメチルエステル、アクリル酸ブロモメチルエステル、アクリル酸－２－クロロエチルエステル、アクリル酸－２－ブロモエチルエステル、メタクリル酸クロロメチルエステル、メタクリル酸ブロモメチルエステル、メタクリル酸－２－クロロエチルエステル、メタクリル酸－２－ブロモエチルエステル、シンナミルクロリド、シンナミルブロミド、４－（クロロメチル）スチレン及び４－（ブロモメチル）スチレンが挙げられる。

[0063] トリアゾール誘導体（Ｃ２）としては、１，２，３－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１，２，３－ベンゾトリアゾール、５，６－ジメチル－１，２，３－ベンゾトリアゾール、１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－メチル－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－エチル－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－プロピル－１，２，４－トリアゾール及び３－アミノ－５－ブチル－１，２，４－トリアゾール等が挙げられる。これらは市販品を入手することが出来る。これらのうち、充放電サイクル特性の観点から好ましいのは、３－アミノ－１，２，４－トリアゾールである。

[0064] 本発明の電解液は、更に化合物（Ａ）及び（Ｂ）以外の負極保護膜形成剤（Ｄ）を含有することができる。電解液が（Ｄ）を含有することにより、負極保護膜の安定性が更に向上し充放電サイクル特性を更に向上させることができる。

[0065] （Ｄ）としては、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト及びα－ブロモ－γ－ブチロラクトン等が挙げられる。これらのうちサイクル特性の観点から好ましいのはビニレンカーボネートである。

[0066] 本発明の電解液における、電極保護膜形成剤（Ｆ）、ルイス塩基（Ｃ）、負極保護膜形成剤（Ｄ）、非水溶媒（Ｈ）及び電解質（Ｇ）のそれぞれ好ましい含有量又は濃度は以下の通りである。

[0067] 電極保護膜形成剤（Ｆ）としての化合物（Ａ）の含有量は、充放電サイクル特性、電池容量及び高貯蔵特性の観点から、電解液の重量に基づいて好ましくは０．０１～１０重量%、更に好ましくは０．０５～１重量%である。

電極保護膜形成剤（Ｆ）としての化合物（Ｂ）の含有量は、電池容量、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から、電解液の重量に基づいて好ましくは０．０１～１０重量%、更に好ましくは０．０１～１重量%である。

（Ｃ）の含有量は、電池容量、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から、電解液の重量に基づいて好ましくは０～１０重量%、より好ましくは０．０１～１０重量%、更に好ましくは０．０５～１重量%である。

（Ｄ）の含有量は、電池容量、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から、電解液の重量に基づいて好ましくは０～５重量%、より好ましくは０．０１～５重量%、更に好ましくは０．０１～３重量%である。

[0068] 非水溶媒（Ｈ）の含有量は、電解液の重量に基づいて、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましくは７０～９９重量%であり、更に好ましくは９３～９９重量%である。

電解液中の電解質（Ｇ）の濃度は、電解液の容量に基づいて、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましくは０．０１～３ｍｏｌ／Ｌであり、更に好ましくは０．０５～１．５ｍｏｌ／Ｌである。

[0069] 本発明の電解液は、更に過充電防止剤、脱水剤及び容量安定化剤等の添加剤を含有してもよい。

[0070] 過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン及びｔ－アミルベンゼン等の芳香族化合物等が挙げられる。過充電防止剤の使用量は、電解液の全重量に基づいて、通常０～５重量%、好ましくは０～３重量%である。

[0071] 脱水剤としては、ゼオライト、シリカゲル及び酸化カルシウム等が挙げられる。脱水剤の使用量は、リチウム二次電池用電解液の全重量に基づいて、通常０～５重量%、好ましくは０～３重量%である。

[0072] 容量安定化剤としては、フルオロエチレンカーボネート、無水コハク酸、１－メチル－２－ピペリドン、ヘプタン及びフルオロベンゼン等が挙げられる。容量安定化剤の使用量は、電解液の全重量に基づいて、通常０～５重量%、好ましくは０～３重量%である。

[0073] 本発明の電解液は、特にリチウム二次電池用の電解液として有用である。

本発明の電解液を用いたリチウム二次電池は、正極、負極及びセパレータを収納した電池缶内に、本発明の電解液を注入し、電池缶を密封することで得られる。

[0074] リチウム二次電池における正極としては、正極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものを、正極用集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスしたもの等が使用できる。

[0075] 正極活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物（例えば$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$及び$LiMn_2O_4$等）、遷移金属酸化物（例えばMnO_2及びV_2O_5等）、遷移金属硫化物（例えばMoS_2及びTiS_2等）、及び導電性高分子（例えばポリアニリン、ポリフッ化ビニリデン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ－ｐ－フェニレン及びポリカルバゾール等）等が挙げられる。

[0076] 導電剤としては、黒鉛（例えば天然黒鉛及び人工黒鉛等）、カーボンブラック類（例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック及びサーマルブラック等）、金属粉末（例えばアルミニウム粉及びニッケル粉等）、導電性金属酸化物（例えば酸化亜鉛及び酸化チタン等）等が挙げられる。

[0077] 結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラ

フロオロエチレン、ポリエチレン及びポリプロピレン等の高分子化合物が挙げられる。

[0078] 溶媒としては、例えば１－メチル－２－ピロリドン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子及び導電性ガラス等が挙げられる。

[0079] リチウム二次電池において、正極の全重量に基づく正極活物質、導電剤及び結着剤のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

正極活物質の含有量は、好ましくは７０～９８重量%であり、更に好ましくは９０～９８重量%である。導電剤の含有量は、好ましくは１～２９重量%であり、更に好ましくは１～１０重量%である。結着剤の含有量は、好ましくは１～２９重量%であり、更に好ましくは１～１０重量%である。

[0080] 正極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量としては、正極活物質、導電剤及び結着剤の全重量に基づいて好ましくは２０～７０重量%であり、更に好ましくは３０～６０重量%である。

[0081] リチウム二次電池における負極としては、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものを負極用集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスしたもの等が使用できる。

[0082] 負極活物質としては、黒鉛、高分子化合物焼成体（例えばフェノール樹脂及びフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの）、コークス類（例えばピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークス等）、炭素繊維、導電性高分子（例えばポリアセチレン及びポリピロール等）、金属合金（例えばリチウムーアルミニウム合金、リチウムーアルミニウムーマンガン合金等）等が挙げられる。

導電剤、結着剤及び溶媒は、正極の製造に用いられるものと同様のものが使用できる。

負極用集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス及びアルミニウムーカドミウム合金等が挙げられる。

[0083] リチウム二次電池において、負極の全重量に基づく負極活物質、導電剤及び結着剤のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

負極活物質の含有量は、好ましくは７０～９８重量%であり、更に好ましくは９０～９８重量%である。導電剤及び結着剤の含有量は、正極の場合と同様である。

[0084] 負極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量としては、正極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量と同様である。

[0085] リチウム二次電池におけるセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン製フィルムの微多孔膜、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルム、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等からなる不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたものが挙げられる。

[0086] リチウム二次電池における電池缶としては、ステンレススチール、鉄、アルミニウム及びニッケルメッキスチール等の金属材料を用いることができるが、電池用途に応じてプラスチック材料を用いることもできる。また電池缶は、用途に応じて円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状にすることができる。

[0087] 本発明の電解液は、特にリチウムイオンキャパシタ用の電解液としても有用である。

本発明の電解液を用いたリチウムイオンキャパシタは、正極、負極及びセパレーターを収納したキャパシタ缶内に、本発明の電解液を注入し、キャパシタ缶を密封することで得られる。

[0088] リチウムイオンキャパシタにおける正極としては、活性炭（正極活物質）、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものを、正極用集電体

にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスしたもの等が使用できる。

[0089] 導電剤、結着剤、溶媒及び正極用集電体としては、リチウム二次電池の場合と同様のものが挙げられる。

[0090] リチウムイオンキャパシタにおいて、正極の全重量に基づく正極活物質、導電剤及び結着剤のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

正極活物質の含有量は、好ましくは７０～９８重量%であり、更に好ましくは９０～９８重量%である。導電剤の含有量は、好ましくは１～２９重量%であり、更に好ましくは１～１０重量%である。結着剤の含有量は、好ましくは１～２９重量%であり、更に好ましくは１～１０重量%である。

[0091] 正極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量としては、正極活物質、導電剤及び結着剤の全重量に基づいて好ましくは２０～７０重量%であり、更に好ましくは３０～６０重量%である。

[0092] リチウムイオンキャパシタにおける負極としては、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものを負極用集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスしたもの等が使用できる。

[0093] 負極活物質としては、アモルファス炭素、グラファイト、スズおよびその合金、シリコンおよびその合金等が挙げられる。

導電剤、結着剤及び溶媒は、正極の製造に用いられるものと同様のものが使用できる。

負極用集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス及びアルミニウムーカドミウム合金等が挙げられる。

[0094] リチウムイオンキャパシタにおいて、負極の全重量に基づく負極活物質、導電剤及び結着剤のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

負極活物質の含有量は、好ましくは７０～９８重量%であり、更に好ましくは９０～９８重量%である。導電剤及び結着剤の含有量は、正極の場合と

同様である。

[0095] 負極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量としては、正極活物質、導電剤及び結着剤のスラリー化における溶媒の使用量と同様である。

[0096] リチウムイオンキャパシタにおけるセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン製フィルムの微多孔膜、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルム、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等からなる不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたものが挙げられる。

[0097] リチウムイオンキャパシタにおける電池缶としては、ステンレススチール、鉄、アルミニウム及びニッケルメッキスチール等の金属材料を用いることができるが、電池用途に応じてプラスチック材料を用いることもできる。また電池缶は、用途に応じて円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状にすることができる。

[0098] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）は、リチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタの正極及び／又は負極に添加し、含有させて使用する事ができる。

[0099] 正極に添加する方法としては、正極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものに（Ｆ）を添加し、正極用集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスする方法等が挙げられる。

[0100] 負極に添加する方法としては、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に分散してスラリー化したものに（Ｆ）を添加し、負極用集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布し、乾燥して溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスする方法等が挙げられる。

[0101] 正極に添加する場合の（Ｆ）の添加量は充放電サイクル特性、電池容量及び高貯蔵特性の観点から正極活物質に基づいて好ましくは０．１～１０重量％、更に好ましくは０．５～５重量％である。

負極に添加する場合の（Ｆ）の添加量は充放電サイクル特性、電池容量及び高貯蔵特性の観点から負極活物質に基づいて好ましくは０．１～１０重量%、更に好ましくは０．５～５重量%である。

実施例

[0102] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下において部は重量部を示す。

[0103] ［ルイス塩基（Ｃ）の合成］

＜製造例１＞

Ｎ，Ｎ－ジー（２－ブテン酸メチル）－４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル（ＡＺ－１）の合成；

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル［東京化成工業（株）製］０．６１部（２．８ｍｍｏｌ部）、４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル［東京化成工業（株）製］１部（５．６ｍｍｏｌ部）及びアセトニトリル１０部を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、攪拌下室温で２４時間反応させた。アセトニトリルを減圧（１０ｍｍＨｇ）下に除去後、アセトンを溶剤としたアルミナカラム［１５０ｍｅｓｈ、Ｂｒｏｃｋｍａｎ１，ｓｔａｎｄａｒｄ ｇｒａｄｅ、アルドリッチ（株）製］によって反応物を精製し、Ｎ，Ｎ－ジー（２－ブテン酸メチル）－４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル（ＡＺ－１）０．８５部（２．０ｍｍｏｌ部）を得た（収率７１%）。（ＡＺ－１）は、一般式（２）において、R^2がメチレン基、Q^1及びQ^2が水素原子、Q^3がメトキシカルボニル基である重合性不飽和二重結合を有する置換基が窒素原子に結合したジアザクラウンエーテル化合物である。

[0104] ＜製造例２＞

Ｎ，Ｎ－ジー（１－アクリロイルオキシエチル）－４，１０－ジアザー１５－クラウン－５－エーテル（ＡＺ－２）の合成；

４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル１部の代わりにアクリル酸－２－クロロエチルエステル［東京化成工業（株）製］０．７６部（５．６ｍｍ

ｏｌ部）を使用したこと以外は製造例１と同様にしてＮ，Ｎ－ジー（１－アクリロイルオキシエチル）－４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル（ＡＺ－２）０．６０部（１．９ｍｍｏｌ部）を得た（収率６８％）。

尚、４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル１部をアクリル酸－２－クロロエチルエステル０．７６部に変更するに際して、反応成分のモル比及び非反応成分（溶剤等）の重量比が、製造例１における場合と同等となるように各原料の量を調整して操作を行った。以下の製造例３についても同様に行った。

（ＡＺ－２）は、重合性不飽和二重結合を有する置換基としてアクリロイルオキシエチル基が窒素原子に結合したジアザクラウンエーテル化合物である。

[0105] ＜製造例３＞

Ｎ，Ｎ－ジシンナミル－４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル（ＡＺ－３）の合成；

４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル１部の代わりにシンナミルクロリド［東京化成工業（株）製］０．８５部（５．６ｍｍｏｌ部）を使用したこと以外は製造例１と同様にしてＮ，Ｎ－ジシンナミル－４，１０－ジアザ－１５－クラウン－５－エーテル（Ｃ１－３）０．９２部（２．０ｍｍｏｌ部）を得た（収率７３％）。（ＡＺ－３）は、一般式（２）において、R^2がメチレン基、Q^1及びQ^2が水素原子、Q^3がフェニル基である重合性不飽和二重結合を有する置換基が窒素原子に結合したジアザクラウンエーテル化合物である。

[0106] ＜実施例１＞

ジエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル（Ｂ－１）の合成；

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、ジエチレングリコール［東京化成工業（株）製］７．２６部（６８．４ｍｍｏｌ部）、４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル［東京化成工業（株）製］２６．９部（１

５０．３ｍｍｏｌ部）、水酸化ナトリウム６．００部（１５０ｍｍｏｌ部）及びトルエン１００部を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、室温で１５分間撹拌後、テトラブチルアンモニウムブロマイド１．３２部（４．１ｍｍｏｌ部）を加えた。６５℃まで昇温した後、４時間攪拌して、エーテル化反応を行った。放冷後、水２００部を加え、水層を分離した。更に有機層を水２００部で洗浄した。トルエンを減圧（１０ｍｍＨｇ）によって除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム［１５０ｍｅｓｈ、Ｂｒｏｃｋｍａｎ１，ｓｔａｎｄａｒｄ　ｇｒａｄｅ、アルドリッチ（株）製］によって反応物を精製し、ジエチレングリコールジ（２－ブテン酸メチル）エーテル（Ｂ－１）１５．５部（５１．３ｍｍｏｌ部）を得た（収率７５％）

[0107] ＜実施例２＞

ジエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル（Ｂ－２）の合成；

４－ブロモ－２－ブテン酸メチルエステル２６．９部（１５０．３ｍｍｏｌ部）の代わりに４－ビニルベンジルクロライド［東京化成工業（株）製］２２．９部（１５０．３ｍｍｏｌ部）を使用したこと以外は実施例１と同様にしてジエチレングリコールジ（４－ビニルベンジル）エーテル（Ｂ－２）１６．９部（４９．９ｍｍｏｌ部）を得た（収率７３％）。

[0108] ＜実施例３＞

１，４－ビス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン（Ａ－１）の合成；

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、１，４－シクロヘキサンジメタノール［東京化成工業（株）製］９．８６部（６８．４ｍｍｏｌ部）、塩化アリル［東京化成工業（株）製］１１．５１部（１５０．３ｍｍｏｌ部）、水酸化ナトリウム６．００部（１５０ｍｍｏｌ部）及びトルエン１００部を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、室温で１５分間撹拌後、テトラブチルアンモニウムブロマイド１．３２部（４．１ｍｍｏｌ部）を加えた。２時間かけて６５℃まで昇温し更に４時間攪拌して、エーテル化

反応及び転位反応を行った。放冷後、水２００部を加え水層を分離した。更に有機層を水２００部で洗浄した。トルエンを減圧（１０ｍｍＨｇ）によって除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム［１５０ｍｅｓｈ、Ｂｒｏｃｋｍａｎ１，ｓｔａｎｄａｒｄ　ｇｒａｄｅ、アルドリッチ（株）製］によって反応物を精製し、１，４－ビス（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン（Ａ－１）１０．９部（４８．６ｍｍｏｌ部）を得た（収率７１％）。

尚、表１～３に記載の化合物（Ａ）における１，４－ビス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル及びトリエチレングリコールジビニルエーテルは、市販品［日本カーバイド工業（株）製］を使用した。

[0109] ［電解液の調製］

＜実施例４～３５＞

表１～３に示した重量割合で化合物（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）及び非水溶媒（Ｈ）を配合し、そこに１ｍｏｌ／Ｌの濃度になるように$LiPF_6$を溶解させ実施例４～３５の電解液を調整した。

[0110] ＜比較例１＞

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比率３：７）に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた後、ビニレンカーボネートを２重量%の割合で混合して比較例１の電解液を調整した。

[0111] ＜比較例２＞

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比率１：２）に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた後、ジメチルスルホンを０．１ｍｏｌ／Ｌとなるように混合し、比較例２の電解液を調整した。

[0112] ＜比較例３＞

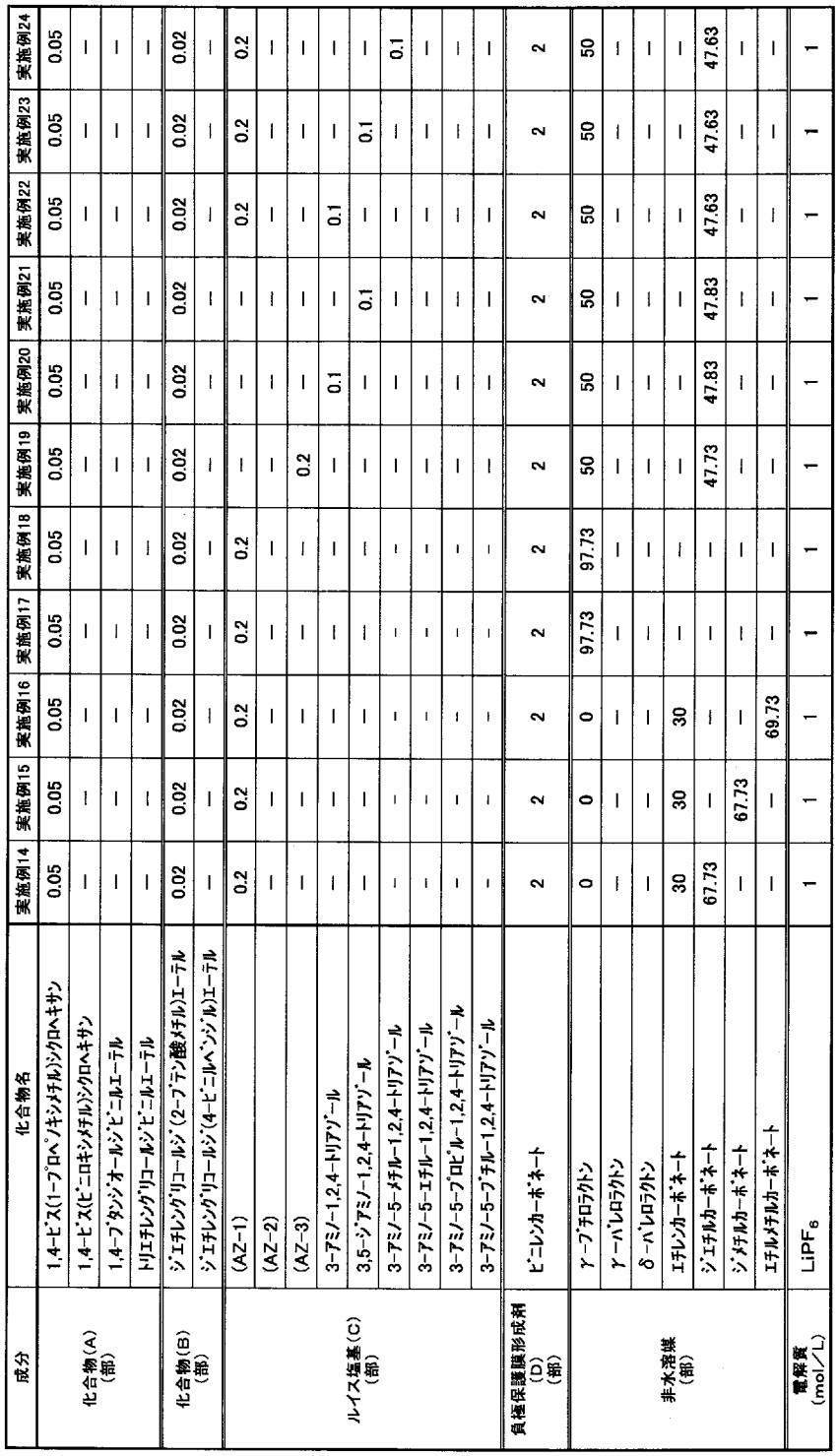
エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比率１：１）に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた後、１，３－プロパンスルトンを５重量%の割合で混合し、比較例３の電解液を調整した。

[0113] [表1]

成分	化合物名	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-プロペノキシメチル)シクロヘキサン	0.05	—	—	—	—	0.05	0.03	1	0.05	0.05
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-プテン酸メチル)エーテル	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
負極保護膜形成剤(D)(部)	ビニレンカーボネート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
非水溶媒(部)	γ-ブチロラクトン	50	50	50	50	50	50	50	50	—	—
	γ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
	δ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
	エチレンカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチルカーボネート	47.73	47.73	47.73	47.73	47.78	47.93	47.75	46.78	47.73	47.73
	ジメチルカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチルメチルカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電解質(mol/L)	$LiPF_6$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0114]

[表2]



成分	化合物名	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-ブロペノキシメチル)シクロヘキサン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-ブテン酸メチル)エーテル	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	0.2	0.2	0.2
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.1	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.1	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
負極保護膜形成剤(D)(部)	ビニレンカーボネート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
非水溶媒(部)	γ-ブチロラクトン	0	0	0	97.73	97.73	50	50	50	50	50	50
	γ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	δ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレンカーボネート	30	30	30	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチルカーボネート	67.73	—	—	—	—	47.73	47.83	47.83	47.63	47.63	47.63
	ジメチルカーボネート	—	67.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチルメチルカーボネート	—	—	69.73	—	—	—	—	—	—	—	—
電解質(mol/L)	$LiPF_6$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0115]

[表3]

成分	化合物名	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-プロペノキシメチル)シクロヘキサン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコール(2-ブテン酸メチル)エーテル	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—	—	0.2	0.02	—
	ジエチレングリコール(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	0.02
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	0.2	0.2	0.2	0.05	0.1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
負極保護膜形成剤(D)(部)	ビニレンカーボネート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—
非水溶媒(部)	γ-ブチロラクトン	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	γ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	δ-バレロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレンカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチルカーボネート	47.63	47.63	47.63	47.88	47.83	46.93	47.73	47.75	47.55	49.73	49.73
	ジメチルカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチルメチルカーボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電解質(mol/L)	$LiPF_6$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0116] [リチウムイオン電池用正極の作成]

表４～７に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加した正極を以下の方法で作成した。

ＬｉＣｏＯ２粉末９０．０部、ケチェンブラック［アルドリッチ社製］５部、ポリフッ化ビニリデン［アルドリッチ社製］５部、及び表４～７に示した重量の（Ｆ）を乳鉢で十分に混合した後、１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］７０．０部、を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ２０μｍのアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾燥させた後、更に減圧下（１０ｍｍＨｇ）、８０℃で５分間乾燥して、１５．９５ｍｍφに打ち抜き、実施例３６～６７のリチウムイオン電池用正極を作製した。

[0117] ［リチウムイオン電池用負極の作成］

表４～７に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加した負極を以下の方法で作成した。

平均粒子径約８～１２μｍの黒鉛粉末９２．５部、ポリフッ化ビニリデン７．５部、１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］２００部及び表４～７に示した重量の（Ｆ）を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ２０μｍの銅箔の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、１６．１５ｍｍφに打ち抜き、プレス機で厚さ３０μｍにして実施例３６～６７のリチウムイオン電池用負極を作製した。

[0118] ［リチウムイオンキャパシタ用正極の作成］

表７に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加した正極を以下の方法で作成した。

活性炭粉末９０．０部、ケチェンブラック［アルドリッチ社製］５．０部、ポリフッ化ビニリデン［アルドリッチ社製］５．０部、及び表４～７に示した重量の（Ｆ）を乳鉢で十分に混合した後、１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］７０．０部、を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ２０μｍのアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾

燥させた後、更に減圧下（１０ｍｍＨｇ）、８０℃で５分間乾燥して、１５．９５ｍｍφに打ち抜き、実施例６８～７１のリチウムイオンキャパシタ用正極を作製した。

[0119] ［リチウムイオンキャパシタ用負極の作成］

表７に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加した負極を以下の方法で作成した。

平均粒子径約８～１２μｍの黒鉛粉末９２．５部、ポリフッ化ビニリデン７．５部、１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］２００部及び表４～７に示した重量の（Ｆ）を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ２０μｍの銅箔の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、１６．１５ｍｍφに打ち抜き、プレス機で厚さ３０μｍにした。得られた電極と、リチウム金属箔を、セパレータ（ポリプロピレン製不織布）で挟んでビーカーセルにセットし、負極理論容量の約７５%のリチウムイオンを約１０時間かけて負極に吸蔵させ、実施例６８～７１のリチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

[0120] ＜比較例４＞

電極保護膜形成剤（Ｆ）のかわりにメチルスルホン１．５部を添加すること以外、実施例３６～６７と同様の方法で比較例４のリチウムイオン電池用正極を作成した。

電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加しないこと以外、実施例３６～６７と同様の方法で比較例４のリチウムイオン電池用負極を作成した。

[0121] ＜比較例５＞

電極保護膜形成剤（Ｆ）のかわりに１，３－プロパンスルトン１．５部を添加すること以外、実施例３６～６７と同様の方法で比較例５のリチウムイオン電池用正極を作成した。

電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加しないこと以外、実施例３６～６７と同様の方法で比較例５のリチウムイオン電池用負極を作成した。

[0122] ＜比較例６＞

電極保護膜形成剤（Ｆ）のかわりにジメチルスルホン１．５部を添加すること以外、実施例６８～７１と同様の方法で比較例６のリチウムイオンキャパシタ用正極を作成した。

電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加しないこと以外、実施例６８～７１と同様の方法で比較例６のリチウムイオンキャパシタ用負極を作成した。

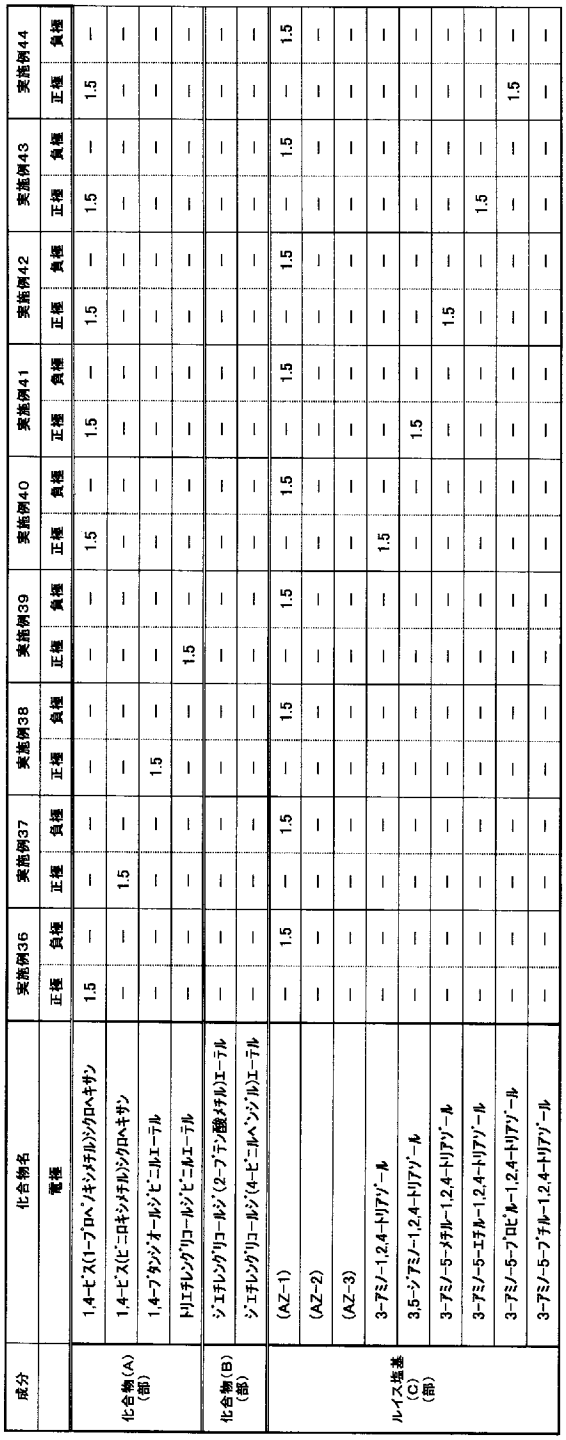
[0123] ＜比較例７＞

電極保護膜形成剤（Ｆ）のかわりに１，３－プロパンスルトン１．５部を添加すること以外、実施例６８～７１と同様の方法で比較例７のリチウムイオンキャパシタ用正極を作成した。

電極保護膜形成剤（Ｆ）を添加しないこと以外、実施例６８～７１と同様の方法で比較例７のリチウムイオンキャパシタ用負極を作成した。

[0124]

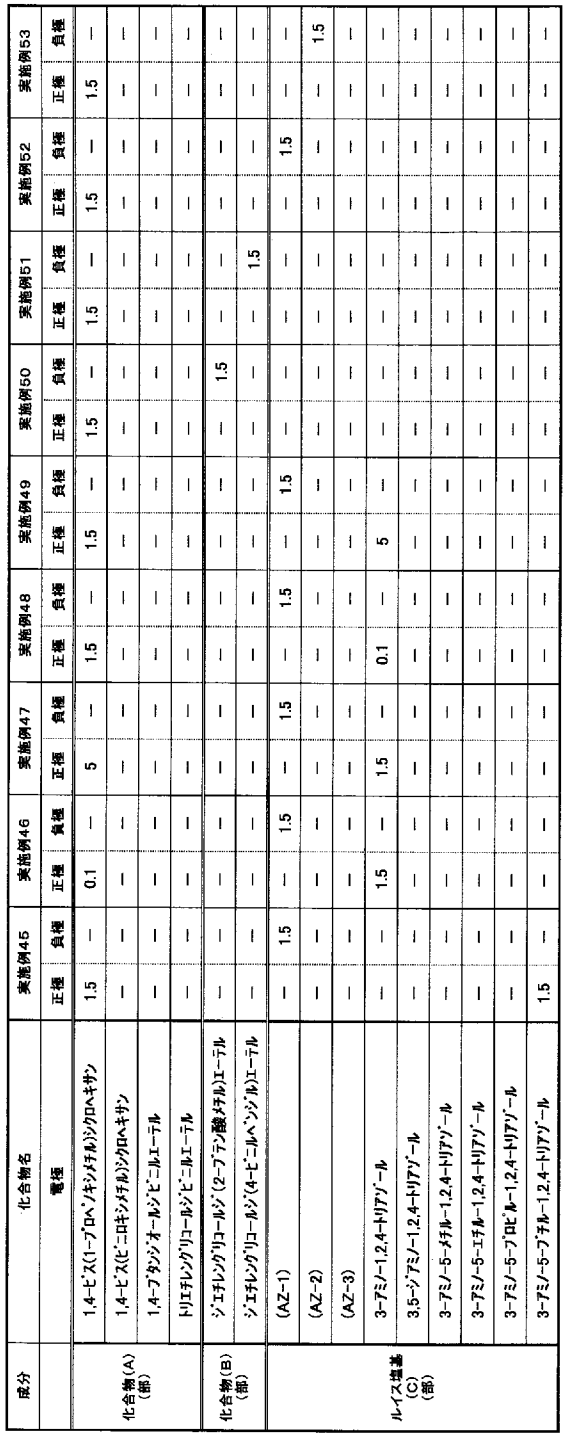
[表4]



成分	化合物名	実施例36		実施例37		実施例38		実施例39		実施例40		実施例41		実施例42		実施例43		実施例44	
	電極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-ブロペノキシメチル)シクロヘキサン	1.5	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-プテン酸メチル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0125]

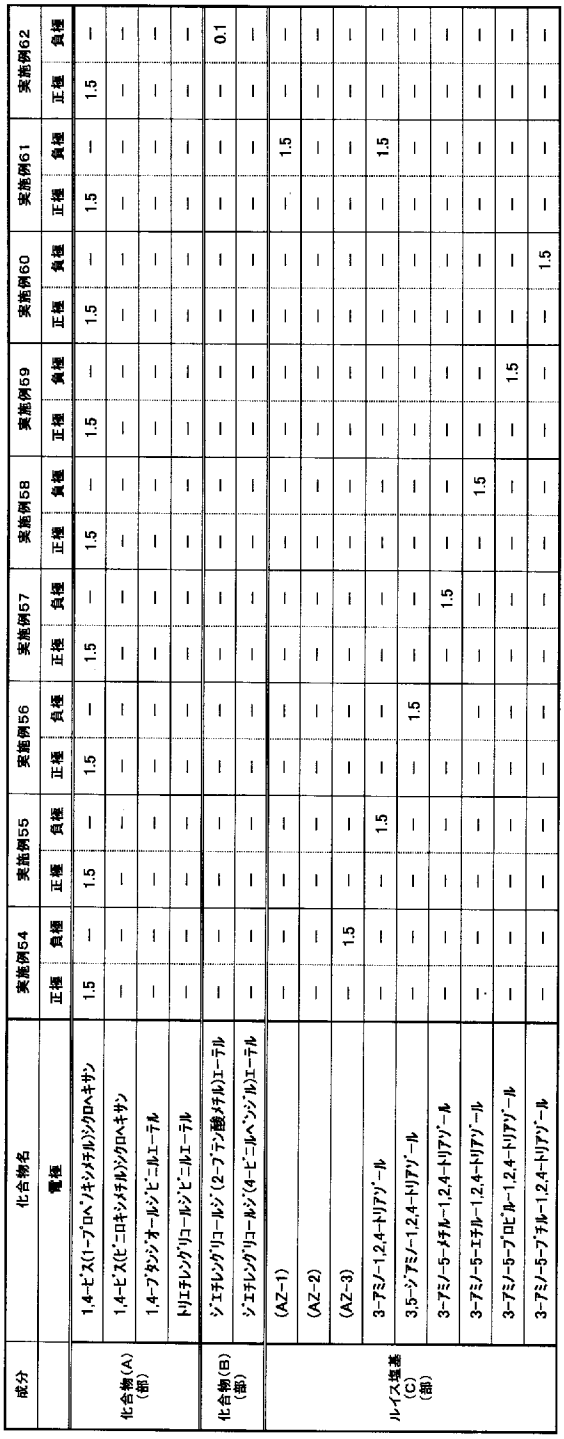
[表5]



成分	化合物名	実施例45		実施例46		実施例47		実施例48		実施例49		実施例50		実施例51		実施例52		実施例53	
	電極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-ブロペノキシメチル)シクロヘキサン	1.5	—	0.1	—	5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-ブテン酸メチル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	—	—	—	—	1.5	—	—
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	1.5	—	1.5	—	0.1	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0126]

[表6]



成分	化合物名	実施例54		実施例55		実施例56		実施例57		実施例58		実施例59		実施例60		実施例61		実施例62	
	電極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-ブロモノキシメチル)シクロヘキサン	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-ブテン酸メチル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—		—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—

[0127]

[表7]

成分	化合物名	実施例63		実施例64		実施例65		実施例66		実施例67		実施例68		実施例69		実施例70		実施例71	
	電極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極
化合物(A)(部)	1,4-ビス(1-ブロモノキシメチル)シクロヘキサン	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	0.1	—	5	—
	1,4-ビス(ビニロキシメチル)シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールジビニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(B)(部)	ジエチレングリコールジ(2-ブテン酸メチル)エーテル	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチレングリコールジ(4-ビニルベンジル)エーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ルイス塩基(C)(部)	(AZ-1)	—	—	—	0.1	—	5	—	—	—	—	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—	1.5
	(AZ-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(AZ-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	5	—	—	1.5	—	1.5	—	1.5	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-エチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-プロピル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-アミノ-5-ブチル-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0128] [リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタの作成]

（１）リチウムイオン電池の作成

（１－１）正極の作製

ＬｉＣｏＯ２粉末９．０部、ケチェンブラック［アルドリッチ社製］０．

５部及びポリフッ化ビニリデン［アルドリッチ社製］０．５部を乳鉢で十分に混合した後、１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］７．０部を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ２０μｍのアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾燥させた後、更に減圧下（１０ｍｍＨｇ）、８０℃で５分間乾燥して、１５．９５ｍｍφに打ち抜き、膜厚３０μｍのリチウムイオン電池用の正極を作製した。

[0129] （１－２）負極の作製

平均粒子径約８～１２μｍの黒鉛粉末９２．５部、ポリフッ化ビニリデン７．５部及び１－メチルー２－ピロリドン［東京化成工業（株）製］２００部を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ２０μｍの銅箔の片面に塗布し、１００℃で１５分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、１６．１５ｍｍφに打ち抜き、プレス機で厚さ３０μｍにしてリチウムイオン電池用の負極を作製した。

[0130] （１－３）二次電池用セルの作製

２０３２型コインセル内の両端に、上記正極及び負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置して二次電池用セルを作製した。

[0131] （２）リチウムイオンキャパシタの作成

（２－１）正極の作製

正極活物質として、アルカリ賦活法によって得られた比表面積が約２２００ｍ２／ｇである活性炭を用いた。活性炭粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデンを、それぞれ重量比８０：１０：１０の割合となるように混合し、この混合物を、溶媒であるＮ－メチルピロリドン中に添加し、攪拌混合してスラリーを得た。このスラリーを、厚さ３０μｍのアルミニウム箔の上にドクターブレード法で塗布し、仮乾燥した後、電極サイズが２０ｍｍ×３０ｍｍとなるように切り取った。電極の厚みは約５０μｍであった。セルの組み立て前には、真空中で１２０℃、１０時間乾燥しリチウムイオンキャパシタ用の正極を作成した。

[0132] （２－２）負極の作製

平均粒子径約８～１２μｍの黒鉛粉末８０部、アセチレンブラック１０部、及びポリフッ化ビニリデン１０部を混合し、この混合物を溶媒であるＮ－メチルピロリドンに添加して攪拌混合し、スラリーを得た。このスラリーを、厚さ１８μｍの銅箔の上にドクターブレード法で塗布し、仮乾燥した後、電極サイズが２０ｍｍ×３０ｍｍとなるように切り取った。電極の厚みは、約５０μｍであった。セルの組み立て前に、真空中で１２０℃、５時間乾燥しリチウムイオンキャパシタ用の負極を作成した。

[0133] （２－３）負極へのリチウムのドーピング

上記のようにして得られた負極に、以下のようにしてリチウムをドーピングさせた。負極と、リチウム金属箔を、セパレータ（ポリプロピレン製不織布）で挟んでビーカーセルにセットし、所定量のリチウムイオンを約１０時間かけて負極に吸蔵させた。リチウムのドープ量は、負極理論容量の約７５％とした。

[0134] （２－４）キャパシタセルの組み立て

上記のようにして得られた正極と負極の間に、セパレータ（ポリプロピレン製不織布）を挿入し、これに電解液を含浸させ、ラミネートフィルムからなる収納ケースに入れて密封しリチウムイオンキャパシタを作成した。

[0135] ［評価］

電解液の評価

実施例４～３５及び比較例１～３で調整した電解液を、それぞれ上記二次電池用セルに注液後密封し、以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果と、キャパシタセルに注液後密封し、以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表８に示す。

[0136]

[表8]

	リチウムイオン電池		リチウムイオンキャパシタ	
項目	高電圧サイクル特性（%）	高温保存特性（%）	高電圧サイクル特性（%）	高温保存特性（%）
実施例4	92.0	96.7	88.5	94.2
実施例5	89.3	94.9	86.6	93.0
実施例6	89.0	94.7	88.2	90.3
実施例7	89.6	94.3	86.1	92.0
実施例8	87.1	93.6	86.1	90.9
実施例9	91.5	94.6	89.0	89.6
実施例10	87.9	92.6	83.7	87.7
実施例11	90.5	95.6	86.3	90.6
実施例12	87.8	92.5	83.2	88.0
実施例13	86.9	91.1	85.4	91.0
実施例14	90.6	85.4	86.2	83.8
実施例15	89.7	84.2	85.1	83.7
実施例16	89.4	84.4	87.3	80.0
実施例17	88.8	93.6	83.9	89.0
実施例18	87.8	92.2	85.5	88.0
実施例19	87.7	92.5	83.1	91.8
実施例20	86.8	91.2	83.0	89.8
実施例21	86.9	91.7	83.1	90.6
実施例22	90.8	96.2	90.3	95.4
実施例23	90.1	96.5	85.9	91.9
実施例24	90.2	96.2	89.9	93.4
実施例25	90.1	96.3	85.6	95.3
実施例26	90.3	96.1	88.3	93.0
実施例27	90.2	96.4	87.2	94.3
実施例28	86.9	86.5	83.2	85.8
実施例29	86.9	91.8	84.9	88.9
実施例30	86.9	91.1	84.2	90.3
実施例31	89.4	94.2	85.7	90.9
実施例32	89.7	94.7	85.5	93.2
実施例33	90.1	95.4	88.9	93.6
実施例34	89.5	93.2	88.2	89.1
実施例35	88.9	91.9	84.4	89.8
比較例1	50.2	55.9	46.2	53.6
比較例2	71.3	76.7	67.8	75.6
比較例3	76.3	81.6	72.1	78.9

[0137] 電極の評価

（１）リチウム二次電池の作成

２０３２型コインセル内の両端に、実施例３６～６７及び比較例４，５の正極及び負極をそれぞれの塗布面が向き合うように配置して二次電池用セルを作製した。エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比率１：１）に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた電解液を作成したセルに注液密封し、以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表９に示す。

（２）リチウムイオンキャパシタの作成

ラミネートフィルムからなる収納ケースに、実施例６８～７１及び比較例６，７の正極及び負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置してキャパシタ用セルを作製した。エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比率１：１）に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた電解液を作成したセルに注液密封し、以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表９に示す。

[0138]

[表9]

正極	セルの類※	高電圧サイクル特性（%）	高温保存特性（%）
実施例36	LIB	88.9	91.5
実施例37	LIB	88.2	91.1
実施例38	LIB	89.6	92.9
実施例39	LIB	89.2	91.5
実施例40	LIB	88.4	92.2
実施例41	LIB	88.6	91.5
実施例42	LIB	89.5	91.5
実施例43	LIB	89.3	91.4
実施例44	LIB	89.3	91.6
実施例45	LIB	88.9	91.2
実施例46	LIB	83.3	89.7
実施例47	LIB	84.7	88.8
実施例48	LIB	84.1	90.0
実施例49	LIB	84.7	88.9
実施例50	LIB	89.0	92.0
実施例51	LIB	88.7	92.9
実施例52	LIB	89.3	91.5
実施例53	LIB	88.1	91.6
実施例54	LIB	88.0	92.8
実施例55	LIB	89.4	91.4
実施例56	LIB	88.5	91.3
実施例57	LIB	88.1	91.8
実施例58	LIB	89.2	91.6
実施例59	LIB	88.9	91.1
実施例60	LIB	89.0	92.9
実施例61	LIB	91.1	93.2
実施例62	LIB	84.1	89.2
実施例63	LIB	83.4	88.4
実施例64	LIB	84.5	89.8
実施例65	LIB	83.3	88.8
実施例66	LIB	84.9	89.7
実施例67	LIB	83.9	89.0
実施例68	LIC	88.8	91.4
実施例69	LIC	87.2	90.0
実施例70	LIC	83.2	89.5
実施例71	LIC	83.8	89.9
比較例4	LIB	49.3	55.1
比較例5	LIB	70.9	76.0
比較例6	LIC	45.4	53.1
比較例7	LIC	46.0	53.2

※：LIB（リチウムイオン電池）、LIC（リチウムイオンキャパシタ）

[0139] ＜高電圧充放電サイクル特性の評価＞

充放電測定装置「バッテリーアナライザー１４７０型」［東陽テクニカ（株）製］を用いて、０．１Ｃの電流で電圧４．５Ｖまで充電し、１０分間の休止後、０．１Ｃの電流で電池電圧を３．５Ｖまで放電し、この充放電を繰

り返した。この時の初回充電時の電池容量と５０サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記式から充放電サイクル特性を算出する。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

高電圧充放電サイクル特性（%）＝（５０サイクル目充電時の電池容量／初回充電時の電池容量）×１００

[0140] ＜高温保存特性の評価＞

充放電測定装置「バッテリーアナライザー１４７０型」［東陽テクニカ（株）製］を用いて、０．１Ｃの電流で電圧４．５Ｖまで充電し、１０分間の休止後、０．１Ｃの電流で電圧３．５Ｖまで放電し容量を測定する（初回電池容量）。更に０．１Ｃの電流で電圧４．５Ｖまで充電し、８５℃で７日間保存後、０．１Ｃの電流で３．５Ｖまで放電を行い電池容量を測定する（高温保存後電池容量）。下記式から高温保存特性を算出する。数値が大きいほど、高温保存特性が良好であることを示す。

高温保存特性（%）＝（高温保存後電池容量／初回電池容量）×１００

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｆ）を使用した電解液は高電圧下でのサイクル特性及び高温貯蔵安定性が優れているため、特にリチウム二次電池用電解液又はリチウムイオンキャパシタ用電解液として有用であり、電気自動車用として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する電極保護膜形成剤（Ｆ）。

（Ａ１）：下記一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する脂肪族炭化水素

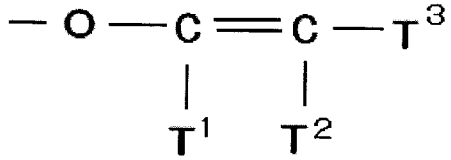
（Ａ２）：（ａ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ａ３）：（ａ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

（Ｂ１）：下記一般式（２）で表される置換基、下記一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

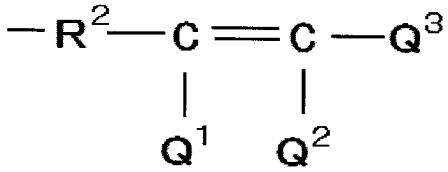
[化1]



（１）

[Ｔ[1]、Ｔ[2]及びＴ[3]は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基である。]

[化2]

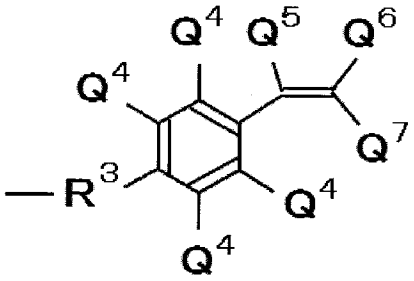


（２）

[式中、Ｒ[2]は炭素数１～３のアルキレン基であり、Ｑ[1]、Ｑ[2]及びＱ[3]は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアル

キル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。]

[化3]



（３）

[式中、R^3は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^4は水素原子又はハロゲン原子であり、Q^5、Q^6及びQ^7は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。]

[請求項2] アルケニルオキシ基（ａ）が、ビニルオキシ基又は１－プロペニルオキシ基である請求項１に記載の電極保護膜形成剤（Ｆ）。

[請求項3] （Ａ１）、（Ａ２）及び（Ａ３）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）を含有してなり、化合物（Ａ）が一般式（４）で表される化合物、一般式（５）で表される化合物又はビニルオキシ基若しくは１－プロペニルオキシ基を２つ以上有するシクロヘキサン誘導体である請求項１又は２に記載の電極保護膜形成剤（Ｆ）。

$R^4-CH=CH-O-(CH_2)_p-O-CH=CH-R^5$

（４）

[式中、R^4及びR^5はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、ｐは１～１０の整数である。]

$R^6-CH=CH-O-(C_2H_4O)_q-CH=CH-R^7$

（５）

［式中、R^6及びR^7はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、ｑは１～５の整数である。］

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の電極保護膜形成剤（Ｆ）を含有する電解液。

[請求項5] 更に、ルイス塩基（Ｃ）を含有する請求項４に記載の電解液。

[請求項6] 前記ルイス塩基（Ｃ）が、アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）及び／又はトリアゾール誘導体（Ｃ２）である請求項５に記載の電解液。

[請求項7] 前記アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）が、アザクラウンエーテル環における窒素原子の１個以上に重合性不飽和二重結合を有する置換基を結合してなる誘導体である請求項６に記載の電解液。

[請求項8] 前記重合性不飽和二重結合を有する置換基が、置換基（ｂ）である請求項７に記載の電解液。

[請求項9] 前記アザクラウンエーテル誘導体（Ｃ１）のアザクラウンエーテル骨格が、アザ－１２－クラウン－４－エーテル、アザ－１４－クラウン－４－エーテル、アザ－１５－クラウン－５－エーテル又はアザ－１８－クラウン－６－エーテルである請求項６～８のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項10] 前記トリアゾール誘導体（Ｃ２）が、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－メチル－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－エチル－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－プロピル－１，２，４－トリアゾール又は３－アミノ－５－ブチル－１，２，４－トリアゾールである請求項６に記載の電解液。

[請求項11] 更に、溶媒として、５員環又は６員環のラクトン化合物を含む請求項４～１０のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項12] リチウム二次電池用又はリチウムイオンキャパシタ用である請求項４

～１１のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項13] 請求項１２に記載の電解液を含むリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタ。

[請求項14] 請求項１～３のいずれか１項に記載の電極保護膜形成剤（Ｆ）が反応してできた膜（ｆ）で被覆された電極活物質を有するリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタ。

[請求項15] 正極及び／又は負極に、請求項１～３のいずれか１項に記載の電極保護膜形成剤（Ｆ）を含有するリチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタ。

[請求項16] 下記（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）及び（Ｂ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物（Ａ）又は（Ｂ）を含有する電極保護膜形成剤（Ｆ）を含有する電解液に充電することにより、電極表面に膜を形成する電極保護膜形成方法。

（Ａ１）：下記一般式（１）で表されるアルケニルオキシ基（ａ）を有する脂肪族炭化水素

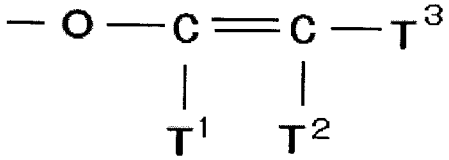
（Ａ２）：（ａ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ａ３）：（ａ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

（Ｂ１）：下記一般式（２）で表される置換基、下記一般式（３）で表される置換基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、及び（メタ）アクリロイルアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基（ｂ）を有する多価アルコールのエーテル

（Ｂ２）：（ｂ）を有するポリオキシアルキレンエーテル

[化4]

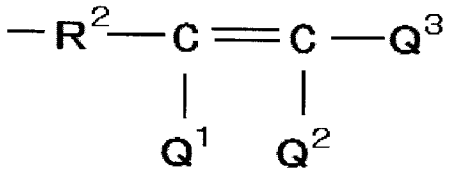


（１）

[Ｔ[1]、Ｔ[2]及びＴ[3]は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基である

。]

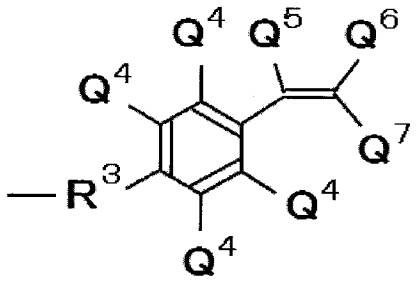
[化5]



(2)

[式中、R^2は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^1、Q^2及びQ^3は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。]

[化6]



(3)

[式中、R^3は炭素数１～３のアルキレン基であり、Q^4は水素原子又はハロゲン原子であり、Q^5、Q^6及びQ^7は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１若しくは２のフルオロアルキル基、フェニル基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～３のアルコキシ基又は炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/001503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, *H01G9/038*(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0569*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0567, H01G9/038, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0569

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
P,X	JP 2010-86954 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims (Family: none)	1-9,12-14,16
X Y	JP 2002-50398 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 February 2002 (15.02.2002), paragraphs [0020] to [0021], [0066]; examples 2, 5; paragraph [0102] (Family: none)	1-4,11-14,16 5,6,10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 May, 2011 (18.05.11)	31 May, 2011 (31.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/001503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-251677 A (NEC Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), abstract; claims; paragraphs [0020], [0025] to [0026]; examples (Family: none)	1,2,4,11-14, 16 5,6,10
X Y	JP 2005-174945 A (Ube Industries, Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), abstract; claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1-4,11-16 5,6,10
Y	JP 2001-148257 A (Denso Corp.), 29 May 2001 (29.05.2001), abstract; claims; examples (Family: none)	5,6,10
Y	JP 9-251860 A (Fujitsu Ltd.), 22 September 1997 (22.09.1997), abstract; claims; examples (Family: none)	5,6,10
A	JP 2002-518796 A (Moltech Corp.), 25 June 2002 (25.06.2002), abstract; claims; paragraphs [0040] to [0057]; examples & US 6482545 B1 & EP 1095420 A & WO 1999/065101 A1 & AU 4326499 A & CN 1338130 A	1-16
A	US 6120941 A (Brookhaven Science Associates), 19 September 2000 (19.09.2000), claims & US 5789585 A & US 5705689 A & US 5705689 A	7-9
A	JP 11-329492 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 November 1999 (30.11.1999), abstract; claims; examples (Family: none)	7-9
A	JP 6-168739 A (Canon Inc.), 14 June 1994 (14.06.1994), claim 3; paragraphs [0013] to [0036] & US 5824434 A & US 6207326 B1 & US 2002/0031701 A1 & US 6391492 B1 & US 6395423 B1 & US 2007/0180688 A1 & EP 600718 A3 & EP 809314 A2 & DE 69328469 D & DE 69334239 D & AU 5200393 A & AU 2613397 A & CA 2331602 A & AU 715180 B & CA 2110097 A1	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/001503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-500725 A (California Institute of Technology), 07 January 2010 (07.01.2010), abstract; claims; examples & JP 2009-527441 A & JP 2009-527875 A & JP 2009-529222 A & JP 2009-512133 A & JP 2009-515813 A & US 2009/0029237 A1 & US 2007/0231697 A1 & US 2007/0218364 A1 & US 2007/0077495 A1 & US 2007/0077493 A1 & US 2007/0231696 A1 & US 2008/0171268 A1 & US 2010/0221603 A & US 2009/0258294 A1 & EP 2054961 A & EP 1993953 A & EP 1999812 A & EP 1992028 A & EP 1976792 A & WO 2008/105916 A2 & WO 2007/098369 A2 & WO 2007/143240 A2 & WO 2007/146453 A2 & WO 2007/098478 A2 & WO 2007/040547 A1 & WO 2007/126436 A2 & CA 2660449 A & KR 10-2009-0064382 A & CN 101523644 A & KR 10-2008-0108267 A & KR 10-2008-0095909 A & CN 101467287 A & KR 10-2008-0111011 A & CN 101385168 A & KR 10-2008-0066685 A & KR 10-2008-0073751 A & CN 101390234 A & CN 101309855 A	7-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／００１５０３

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, H01G9/038(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567, H01G9/038, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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
P,X	JP 2010-86954 A (三洋化成工業株式会社) 2010.04.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9,12-14,16
X Y	JP 2002-50398 A (松下電器産業株式会社) 2002.02.15, [0020]-[0021], [0066], 実施例2, 実施例5, [0102]（ファミリーなし）	1-4,11-14,16 5,6,10
X Y	JP 2005-251677 A (日本電気株式会社) 2005.09.15, 要約, 特許請求の範囲, [0020], [0025]-[0026], 実施例（ファミリーなし）	1,2,4,11-14,16 5,6,10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 １８．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 ３１．０５．２０１１
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　３８３９ 土橋　敬介 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
X Y	JP 2005-174945 A (宇部興産株式会社) 2005.06.30, 要約, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 (ファミリーなし)	1-4,11-16 5,6,10
Y	JP 2001-148257 A (株式会社デンソー) 2001.05.29, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	5,6,10
Y	JP 9-251860 A (富士通株式会社) 1997.09.22, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	5,6,10
A	JP 2002-518796 A (モルテック・コーポレーション) 2002.06.25, 要約, 特許請求の範囲, [0040]-[0057], 実施例 & US 6482545 B1 & EP 1095420 A & WO 1999/065101 A1 & AU 4326499 A & CN 1338130 A	1-16
A	US 6120941 A (Brookhaven Science Associates) 2000.09.19, Claims, & US 5789585 A & US 5705689 A & US 5705689 A	7-9
A	JP 11-329492 A (旭硝子株式会社) 1999.11.30, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	7-9
A	JP 6-168739 A (キヤノン株式会社) 1994.06.14, 請求項3, [0013]-[0036] & US 5824434 A & US 6207326 B1 & US 2002/0031701 A1 & US 6391492 B1 & US 6395423 B1 & US 2007/0180688 A1 & EP 600718 A3 & EP 809314 A2 & DE 69328469 D & DE 69334239 D & AU 5200393 A & AU 2613397 A & CA 2331602 A & AU 715180 B & CA 2110097 A1	7-9
A	JP 2010-500725 A (カリフォルニア　インスティテュート　オブ　テクノロジー) 2010.01.07, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2009-527441 A & JP 2009-527875 A & JP 2009-529222 A & JP 2009-512133 A & JP 2009-515813 A & US 2009/0029237 A1 & US 2007/0231697 A1 & US 2007/0218364 A1 & US 2007/0077495 A1 & US 2007/0077493 A1 & US 2007/0231696 A1 & US 2008/0171268 A1 & US 2010/0221603 A & US 2009/0258294 A1 & EP 2054961 A & EP 1993953 A & EP 1999812 A & EP 1992028 A & EP 1976792 A & WO 2008/105916 A2 & WO 2007/098369 A2 & WO 2007/143240 A2 & WO 2007/146453 A2 & WO 2007/098478 A2 & WO 2007/040547 A1 & WO 2007/126436 A2 & CA 2660449 A & KR 10-2009-0064382 A & CN 101523644 A & KR 10-2008-0108267 A & KR 10-2008-0095909 A & CN 101467287 A & KR 10-2008-0111011 A & CN 101385168 A & KR 10-2008-0066685 A & KR 10-2008-0073751 A & CN 101390234 A & CN 101309855 A	7-9