

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111335 A1

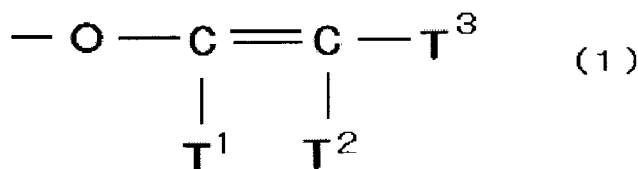
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 9/058 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001019
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-033460 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011) JP
特願 2011-082613 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011) 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 1 1 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 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 大高 剛史 (OTAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 若月 敦史 (WAKATSUKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 竹田 拓馬 (TAKEDA, Takuma) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 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 3 4 2-1 VOICE 21 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 PROTECTION FILM

(54) 発明の名称: 電極保護膜形成剤



(57) Abstract: Provided is an agent for forming an electrode protection film which has a high voltage and a high capacity and can increase the high temperature storage properties and the charge/discharge cycle properties of a lithium secondary battery or a lithium ion capacitor; also provided are an electrode and an electrolyte solution including the electrode protection film. The present invention is an agent (B) for forming an electrode protection film, said agent containing a compound (A), which has an alkenyl ether group (X) represented by general formula (1) and a group (L) having at least one kind of atom selected from oxygen, fluorine, silicon, phosphorous, and sulfur, and the compound has an ether group concentration of 0.1-9.0 mEq/g.

(57) 要約: 高電圧、高容量であり、リチウム二次電池又はリチウムイオンキャパシタの充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性を向上できる電極保護膜形成剤及びそれを含有する電極又は電解液を提供する。本発明は、一般式 (1) で表されるアルケニルエーテル基 (X) 及び酸素、フッ素、ケイ素、リン及び硫黄から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有する基 (L) を有し、エーテル基濃度が 0.1 ~ 9.0 ミリ当量/g である化合物 (A) を含有する電極保護膜形成剤 (B) である。



WO 2012/111335 A1

明 細 書

発明の名称：電極保護膜形成剤

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、電極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、現行の活物質（特に負極）の利用深度の向上、新規高容量の活物質の開発等が行われている。そして、現実的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4.2 V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4.3 Vまで充電すると充電容量が約155 mAh/gであるのに対し、4.50 Vまで充電すると約190 mAh/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。具体的に、特許文献1には、メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド等の芳香族スルフィドを添加することで、正極表面上で芳香族スルフィドが電解液より優先して酸化され、酸化生成物が負極に拡散及び還元されて、元のスルフィド体に戻るといった反応を繰り返すことにより、溶媒の酸化分解が抑制され、保存特性、充放電サイクル特性等を改善することが開示されている。

[0006] 特許文献2には、アリール基又は複素環基を置換基として有するスルフィド化合物を添加することで、正極表面上で発生する活性酸素等の強酸化性の化学種に、このスルフィド化合物が優先的に反応し、溶媒の酸化分解を抑制することで、充放電繰り返しによる放電容量の低下を抑制することが開示されている。さらに、酸化された一部は正極上に付着し、放電時に還元されて元に戻り、また一部は負極に拡散されることも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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

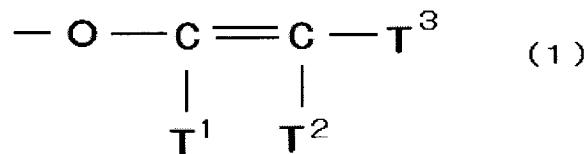
[0008] しかしながら、特許文献1、2のようなスルフィド化合物は、それ自体がラジカルに分解してしまい、電解液や電極との反応によってサイクル特性を低下させてしまうという課題があった。本発明は、高電圧、高容量であり、充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性に優れたリチウム二次電池用又はリチウムイオンキャパシタ用の電極又は電解液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の目的を達成す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、一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基

(X) 及び酸素、フッ素、ケイ素、リン及び硫黄から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有する基 (L) を有し、エーテル基濃度が 0.1 ～ 9.0 ミリ当量 / g である化合物 (A) を含有する電極保護膜形成剤 (B) ; 前記電極保護膜形成剤 (B) を含有する電極及び電解液 ; 前記電極又は電解液を有するリチウム二次電池及びリチウムイオンキャパシタ ; 電極保護膜形成剤 (B) を電極及び / 又は電解液に含有させた後、電圧を印加する工程を含む電極保護膜の製造方法である。

[化1]



[式 (1) 中、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である。]

発明の効果

[0010] 本発明の電極保護膜形成剤 (B) 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 (B) を含有する電極又は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

[0011] 本発明の電極保護膜形成剤 (B) は、一般式 (1) で表されるアルケニルエーテル基 (X) 及び酸素、フッ素、ケイ素、リン及び硫黄から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有する基 (L) を有し、エーテル基濃度が 0.1 ～ 9.0 ミリ当量 / g である化合物 (A) を含有することを特徴とする。

[0012] 一般式 (1) における T^1 、 T^2 及び T^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素

数 1～3 のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基）である。

[0013] アルケニルエーテル基（X）としては、ビニルエーテル基、1-プロペニルエーテル基及び2-メチル-1-プロペニルエーテル基等が挙げられる。これらの内、充放電サイクル特性の観点から好ましくは、ビニルエーテル基及び1-プロペニルエーテル基である。

化合物（A）が有するアルケニルエーテル基（X）の数としては、1～5であり、充放電サイクル特性の観点から、好ましくは2～4であり、更に好ましくは2又は3である。

[0014] 化合物（A）が有する基（L）は、酸素、フッ素、ケイ素、リン及び硫黄から選ばれる少なくとも1種の原子を有する基であり、好ましくは下記（a）～（g）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基及び炭素数1～20の炭化水素基を有する基である。

（a）：カーボネート基

（b）：炭素数1～20のフッ素化炭化水素基

（c）：スルフィノ基

（d）：スルホ基

（e）：リン酸エステル基

（f）：シロキサン基

（g）：シリレン基

[0015] 炭素数1～20のフッ素化炭化水素基（b）としては直鎖又は分岐鎖フッ素化炭化水素基〔パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロ2-メチルプロピル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロ2-メチルブチル基、パーフルオロ2,2-ジメチルプロピル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パーフルオロ

メチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基、パーフルオロブチレン基、パーフルオロペンチレン基、パーフルオロ2-メチルブチル基、パーフルオロ2,2-ジメチルプロピレン基、パーフルオロヘキシレン基等]；環状フッ素化炭化水素基[パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチレン基及びパーフルオロシクロヘキシレン基等]等が挙げられる。

[0016] リン酸エステル基(e)としてはアルキルリン酸エステル基が挙げられる。

(e)の具体例としてはメチルリン酸エステル基、エチルリン酸エステル基、ブチルリン酸エステル基及びヘキシルリン酸エステル基が挙げられる。

[0017] シロキサン基(f)としてはアルキルシロキサン基が挙げられる。アルキルシロキサン基の具体例としては、ジメチルシロキサン基、ジエチルシロキサン基、ジブチルシロキサン基及びジヘキシルシロキサン基が挙げられる。

[0018] シリレン基(g)としてはジアルキルシリレン基が挙げられる。ジアルキルシリレン基の例としてはジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジブチルシリレン基及びジヘキシルシリレン基が挙げられる。

[0019] 炭素数1~20の炭化水素基としては直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0020] 化合物(A)中に複数の(L)が存在する場合はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

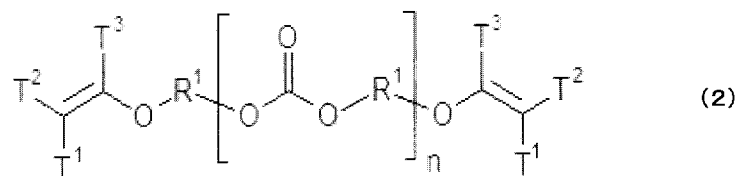
[0021] 化合物(A)のエーテル基濃度は0.1~9.0ミリ当量/gであり、好ましくは0.1~7.5ミリ当量/gである。エーテル基濃度が0.1~9.0ミリ当量/gであることにより、電極保護膜の酸化分解が抑制され、充放電サイクル特性及び高温貯蔵特性を向上させることができる。

エーテル基濃度が、9.0ミリ等量/gを超えると、酸化安定性が劣るため好ましくない。

[0022] 化合物(A)として好ましくは、一般式(2)で表される化合物(A1)及び一般式(3)で表される化合物(A2)である。

[0023]

[化2]



[式(2)中、R¹は直鎖若しくは分岐の炭素数1～6の脂肪族炭化水素基又は炭素数5～12の環状構造を有する脂肪族炭化水素基であり、複数個あるR¹はそれぞれ同一でも異なってもよく、T¹、T²及びT³はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、nは1～10の数である。]

[0024] Y (—K—X) _n (3)

[式(3)中、Xは一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基；Yは炭素数1～20の1～4価フッ素化炭化水素基；Kは、XとYの間に最短で介在する共有結合の数が2～5である、炭素数1～10の2価の直鎖又は分岐アルキレン基を表す；nは1～4の整数を表す。]

[0025] 一般式(2)において、炭素数1～6の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、エチリデン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-エチルエチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、エチルメチルメチレン基、プロピルメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルトリメチレン基、1, 3-ジメチルトリメチレン基、1-エチルトリメチレン基、1, 1, 2-トリメチルエチレン基、ジエチルメチレン基、1-プロピルエチレン基、ブチルメチレン基、ヘキサメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、1, 1-ジメチルテトラメチレン基、2, 2-ジメチルテトラメチレン基、1, 1, 3-トリメチルトリメチレン基、1, 1, 2-トリメチルトリメチレン基、1, 1, 2-テトラメチルエチレン基、1, 1-ジメチル-2-エチルエチレ

ン基、1, 1-ジエチルエチレン基、1-プロピルトリメチレン基、2-プロピルトリメチレン基、1-ブチルエチレン基、1-メチル-1-プロピルエチレン基、1-メチル-2-プロピルエチレン基、ペンチルメチレン基、ブチルメチルメチレン基及びエチルプロピルメチレン基等が挙げられる。

[0026] 一般式(2)において、炭素数5～12の環状構造を有する脂肪族炭化水素基としては、1, 2-シクロペンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた残基、1, 4-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた残基、1-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルシクロヘキサンから2個の水酸基を除いた残基、1-ヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサンから2個の水酸基を除いた残基、1, 4-シクロヘキサンジエタノールから2個の水酸基を除いた残基及び1, 4-シクロヘキサンジプロパノールから2個の水酸基を除いた残基等が挙げられる。

これらの内、サイクル特性の観点から好ましいのは炭素数5～12の環状構造を有する脂肪族炭化水素基であり、更に好ましいのは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた残基である。

[0027] 一般式(2)において、炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。

[0028] 一般式(2)におけるnは1～10の数であり、サイクル特性の観点から1～4が好ましい。

[0029] 一般式(3)で表される化合物(A2)としては、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状パーフルオロアルカンの1～4個のフッ素原子を除去したフッ素化炭化水素基が、炭素数1～10の2価の直鎖又は分岐のアルキレン基(K)を介在してアルケニルエーテル基(X)と結合した化合物であり、フッ素化炭化水素基とアルケニルエーテル基との間に最短で介在する共有結合の数が2～5である化合物が挙げられる。

[0030] 炭素数1～20の1～4価フッ素化炭化水素基(Y)とは、炭素数1～2

0の直鎖、分岐鎖又は環状パーフルオロアルカンの1～4個のフッ素原子を除去した基を表しており、充放電サイクル特性の観点から、好ましくは、1～3個のフッ素原子を除去した基、更に好ましくは、2～3個のフッ素原子を除去した基である。

[0031] 炭素数1～20の1～4価フッ素化炭化水素基(Y)とは、直鎖又は分岐鎖フッ素化炭化水素基(Y1) [パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロ2-メチルプロピル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロ2-メチルブチル基、パーフルオロ2, 2-ジメチルプロピル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パーフルオロメチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基、パーフルオロブチレン基、パーフルオロペンチレン基、パーフルオロ2-メチルブチル基、パーフルオロ2, 2-ジメチルプロピレン基、パーフルオロヘキシレン基等] ; 環状フッ素化炭化水素基(Y2) [パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチレン基及びパーフルオロシクロヘキシレン基等] 等が挙げられる。

[0032] 炭素数1～10の2価の直鎖又は分岐アルキレン基(K)としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、2-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基、ブチレン基、シクロペンチレン、シクロヘキシレン基及び2-メチルブチレン基等が挙げられる。

[0033] 化合物(A)としては、直鎖又は分岐鎖フッ素化炭化水素基(Y1)がアルキレン基(K)を介してアルケニルエーテル基(X)と結合した化合物(A21)及び環状フッ素化炭化水素基(Y2)がアルキレン基(K)を介してアルケニルエーテル基(X)と結合した化合物(A22)等が挙げられる。これらの内、サイクル特性の観点から好ましいのは直鎖フッ素化炭化水素基が炭素数1～3の直鎖アルキレン基を介して結合した化合物である。

[0034] (A 2 1) としては、モノアルケニルエーテル基を有する化合物、ジアルケニルエーテル基を有する化合物及びトリアルケニルエーテル基を有する化合物等が挙げられる。

[0035] 化合物 (A 2 1) としては、モノビニルエーテル [3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタノールビニルエーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタノールビニルエーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノールビニルエーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプタノールビニルエーテル、及び4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノールビニルエーテル等] ; モノ (1-プロペニル) エーテル [3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタノール (1-プロペニル) エーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタノール (1-プロペニル) エーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサノール (1-プロペニル) エーテル、及び4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタノールビニルエーテル等] ; ジビニルエーテル [3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1, 7-ヘプタンジオールジビニルエーテル、及び4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロ-1, 10-デカンジオールジビニルエーテル等] ; (1-プロペニル) ビニルエーテル [3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサンジオール (1-プロペニル) ビニルエーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1, 7-ヘプタンジオール (1-プロペニル) ビニルエーテル、及び4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロ-1, 12-ドデカンジオール (1-プロペニル) ビニルエーテル等] ; ジ (1-プロペニル) エーテル [2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールジ (1-プロペニル) エーテル、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジ (1-プロペニル) エーテル、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1, 7-ヘプタンジ

オールジ（１－プロペニル）エーテル、及び４，４，５，５，６，６，７，
７，８，８，９，９－ドデカフルオロ－１，１２－ドデカンジオールジ（１
－プロペニル）エーテル等]；トリビニルエーテル[４－（１，１－ジフル
オロ－３－ビニロキシプロピル）－３，３，４，５，５－ペンタフルオロ－
１，７－ヘプタンジオールジビニルエーテル、５－（１，１－ジフルオロ－
４－ビニロキシプロピル）－４，４，５，６，６－ペンタフルオロ－１，９
－ノナンジオールジビニルエーテル等]；トリ（１－プロペニル）エーテル
[４－（１，１－ジフルオロ－３－（１－プロペノキシ）プロピル）－３，
３，４，５，５－ペンタフルオロ－１，７－ヘプタンジオールジ（１－プロ
ペニル）エーテル、５－（１，１－ジフルオロ－４－（１－プロペノキシ）
プロピル）－４，４，５，６，６－ペンタフルオロ－１，９－ノナンジオー
ルジ（１－プロペニル）エーテル等]等が挙げられる。

[0036] 化合物（Ａ２２）としては、モノアルケニルエーテル基を有する化合物、
ジアルケニルエーテル基を有する化合物及びトリアルケニルエーテル基を有
する化合物等が挙げられる。

[0037] 化合物（Ａ２２）としては、モノビニルエーテル[１，２，２，３，３，４
，４，５，５，６，６－デカフルオロ－１－ビニロキシメチルシクロヘキサ
ン、１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－デカフルオロ－１－ビ
ニロキシエチルシクロヘキサンの、及び１，２，２，３，３，４，４，５，５
，６，６－デカフルオロ－１－ビニロキシプロピルシクロヘキサン等]；１
－プロペニルエーテル[１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－デ
カフルオロ－１－（１－プロペノキシメチル）シクロヘキサン、１，２，２
，３，３，４，４，５，５，６，６－デカフルオロ－１－（１－プロペノキ
シエチル）シクロヘキサン、及び１，２，２，３，３，４，４，５，５，６
，６－ウンデカフルオロ－１－（１－プロペノキシプロピル）シクロヘキサ
ン等]；ジビニルエーテル[１，２，３，３，４，４，５，５，６，６－デ
カフルオロ－１，２－ビス（ビニロキシメチル）シクロヘキサン、１，２，
２，３，４，４，５，５，６，６－デカフルオロ－１，３－ビス（ビニロキ

シメチル) シクロヘキサン、及び1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 4-ビス(ビニロキシプロピル) シクロヘキサン等]; (1-プロペニル) ビニルエーテル[1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(1-プロペノキシメチル)-2-(ビニロキシメチル) シクロヘキサン、1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(1-プロペノキシメチル)-3-(ビニロキシメチル) シクロヘキサン、及び1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(1-プロペノキシプロピル)-4-(ビニロキシプロピル) シクロヘキサン等]; ジ(1-プロペニル) エーテル[1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 2-ビス(1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン、1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 4-ビス(1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン、及び1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 4-ビス(1-プロペノキシプロピル) シクロヘキサン等]; トリビニルエーテル[1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-トリス(ビニロキシメチル) シクロヘキサン、及び1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-トリス(ビニロキシエチル) シクロヘキサン等]; トリ(1-プロペニル) エーテル[1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-トリス(1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン及び1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-トリス(1-プロペノキシエチル) シクロヘキサン等]等が挙げられる。

[0038] 化合物(A)は正極保護膜形成剤として機能する。即ち、化合物(A)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化合物(A)が正極活物質表面で重合し被膜を形成する。この被膜が、高電圧下の電極表面での電解液の分解を抑制する保護膜となり、充放電サイクル特性を向上させる。

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化合物

(A) 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（正極活物質表面）に化合物（A）の重合被膜を形成させた電極を使用することもできる。

[0039] 本発明における化合物（A）は、通常の方法より合成することができる。例えば、一般式（2）で表される化合物の場合、塩基性触媒存在下、アルケニルオキシ基を有するモノアルコール及び上記 R¹ を有するジオールと、鎖状カーボネートとのエステル交換反応により合成することができる。一般式（3）で表される化合物の場合、塩基性触媒存在下、対応するアルコールと塩化アリルを反応させることでアリルエーテルとし、続けてこのアリルエーテルをプロペニル転移反応させることで合成することができる。

[0040] 塩基性触媒としては、金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシド、金属カリウム、水酸化カリウム、カリウムメトキシド及びカリウム *tert*-ブトキシド等が挙げられる。

アルケニルオキシ基を有するモノアルコールとしては、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノプロペニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノプロペニルエーテル、1-ヒドロキシメチル-4-（ビニルオキシメチル）シクロヘキサン及び1-ヒドロキシメチル-4-（プロペニルオキシメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

上記 R¹ を有するジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール及び1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0041] 本発明の電極保護膜形成剤（B）は、更に負極保護膜形成剤（C）を含有することができる。（C）を含有することにより、負極保護膜の安定性が向

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。

[0042] 負極保護膜形成剤（C）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。これらの内、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。

[0043] 電極保護膜形成剤（B）における化合物（A）の含有量は、（B）の重量を基準として、10～100重量%であることが好ましく、更に好ましくは50～100重量%である。

電極保護膜形成剤（B）における負極保護膜形成剤（C）の含有量は、（B）の重量を基準として、0～90重量%であることが好ましく、更に好ましくは0～50重量%である。

[0044] 本発明の電極は、電極保護膜形成剤（B）、活物質（D）及び結着剤（E）を含有する。

[0045] 活物質（D）としては負極活物質（D1）、リチウム二次電池用正極活物質（D2）及びリチウムイオンキャパシタ用正極活物質（D3）が挙げられる。

負極活物質（D1）としては、黒鉛、アモルファス炭素、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）、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）、スズ、シリコン、及び金属合金（例えばリチウムスズ合金、リチウムシリコン合金、リチウムアルミニウム合金及びリチウムアルミニウムマンガン合金等）等が挙げられる。

リチウム二次電池用正極活物質（D2）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 ）、遷移金属酸化物（例えば MnO_2 及び V_2O_5 ）、遷移金属硫化物（例えば MoS_2 及び TiS_2 ）、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）等が挙げられる。

リチウムイオンキャパシタ用正極活物質（D3）としては活性炭、炭素繊維及び導電性高分子（例えばポリアセチレン及びポリピロール）等が挙げられる。

[0046] 結着剤（E）としてはデンプン、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、テトラフルオロエチレン、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。

[0047] 本発明の電極は、更にルイス塩基（F）を含有することができる。（F）を含有することにより、化合物（A）の保存安定性が向上する。

ルイス塩基（F）としては、例えばトリアゾール誘導体（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。これらの内、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。

[0048] 本発明の電極は更に導電助剤（G）を含有することができる。

導電助剤（G）としては黒鉛（例えば天然黒鉛及び人工黒鉛）、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）及び金属粉末（例えばアルミニウム粉及びニッケル粉）、導電性金属酸化物（例えば酸化亜鉛及び酸化チタン）等が挙げられる。

[0049] 本発明の電極における、電極の全重量に基づく電極保護膜形成剤（B）、

活物質（D）、結着剤（E）、ルイス塩基（F）及び導電助剤（G）のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

電極保護膜形成剤（B）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、好ましくは0.5～5重量%であり、更に好ましくは1～3重量%である。

活物質（D）の含有量は、充放電サイクル特性の観点から、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。

結着剤（E）の含有量は、充放電サイクル特性の観点から、好ましくは0.5～29重量%であり、更に好ましくは1～10重量%である。

ルイス塩基（F）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、好ましくは0～7.5重量%であり、更に好ましくは0.5～3重量%である。

導電助剤（G）の含有量は、電池出力の観点から、好ましくは0～29重量%であり、更に好ましくは0～10重量%である。

[0050] 本発明の電極は、例えば電極保護膜形成剤（B）、活物質（D）、結着剤（E）並びに必要によりルイス塩基（F）及び導電助剤（G）を、水又は溶媒に30～60重量%の濃度で分散してスラリー化したものを、集電体にバーコーター等の塗工装置で塗布後、乾燥して溶媒を除去して、必要によりプレス機でプレスすることにより得られる。

ここで、活物質（D）としてリチウム二次電池用正極活物質（D2）を用いることによりリチウム二次電池用の正極が得られ、活物質（D）としてリチウムイオンキャパシタ用正極活物質（D3）を用いることによりリチウムイオンキャパシタ用の正極が得られる。また、活物質（D）として負極用活物質（D1）を用いることによりリチウム二次電池用の負極が得られ、リチウム二次電池用負極にリチウムをドーピングすることによりリチウムイオンキャパシタ用負極が得られる。

[0051] 溶媒としては、例えば1-メチルー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。

集電体としては、銅、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。

[0052] 本発明の電解液は、電極保護膜形成剤（B）、電解質（H）及び非水溶媒（I）を含有し、特にリチウム二次電池用及びリチウムイオンキャパシタ用の電解液として有用である。

[0053] 電解質（H）としては、通常の電解液に用いられているもの等が使用でき、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、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

[0054] 非水溶媒（I）としては、通常の電解液に用いられているもの等が使用でき、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。

[0055] 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。

[0056] 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、メチルー n -プロピルカーボネート、エチルー n -プロピルカーボネート及びジエー n -プロピルカーボネート等が挙げられる。

[0057] 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-ジオキサソ等が挙げられる。

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。

[0058] 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-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-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン及び2-メトキシエトキシ-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。スルホンとしては、ジメチルスルホン及びジエチルスルホン等が挙げられる。

非水溶媒（I）は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0059] 非水溶媒（I）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、とりわけ好ましいのは5員環又は6員環のラクトン化合物、最も好ましいのは5員環のラクトン化合物である。

[0060] 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では使用できなかったラクトン化合物も本発明においては保護膜形成剤による保護膜が存在するため溶媒として使用することができ、ラクトン化合物は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。

[0061] 本発明の電解液は、更に前記ルイス塩基（F）を含有することができる。（F）を含有することにより、化合物（A）の保存安定性が向上する。

[0062] 本発明の電解液における電極保護膜形成剤（Ｂ）、電解質（Ｈ）、非水溶媒（Ｉ）及びルイス塩基（Ｆ）、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。

[0063] （Ｂ）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。

（Ｆ）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％、更に好ましくは０．０１～１０重量％、特に好ましくは０．０５～１重量％である。

電解液中の電解質（Ｈ）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。

非水溶媒（Ｉ）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。

[0064] 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。

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。

[0065] 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、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。

[0066] 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－メチルー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。

[0067] 本発明の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電解液を注入して電池缶を密封する際に、正極又は負極として本発明の電極（正極はリチウム二次電池用の正極）を用いるか、電解液に本発明の電解液を用いるか、又はこれらの併用により得られる。

[0068] リチウム二次電池におけるセパレータとしては、ポリエチレン又は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、アラミド繊維及びガラス繊維等からなる不織布並びにこれらの表面にシリカ、アルミナ及び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。

[0069] 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、角型又はその他任意の形状にすることができる。

[0070] 本発明のリチウムイオンキャパシタは、本発明のリチウム二次電池の基本構成において、正極をリチウムイオンキャパシタ用の正極に代え、電池缶をキャパシタ缶に代えることにより得られる。キャパシタ缶の材質及び形状としては、電池缶で例示したものと同様のものが挙げられる。

実施例

[0071] 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、特に定めない限り、％は重量％、部は重量部を示す。

[0072] <製造例1>

1-ヒドロキシメチル-4-(プロペニルオキシメチル)シクロヘキサンの合成；

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〕5.76部(75.2mmol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分間攪拌後、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(2.5kPa)下に除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム〔150mesh、Brockman 1, standard grade、シグマアルドリッチ社製〕によって反応物を精製し、1-ヒドロキシメチル-4-(プロペニルオキシメチル)シクロヘキサン9.0部(48.6mmol部)を得た(収率71%)。

[0073] <製造例2>

ビス〔{4-(プロペニルオキシメチル)シクロヘキシル}メチル〕カーボネート(A-1)〔一般式(2)でR¹が1,4-シクロヘキサジメタノールから2個の水酸基を除いた基であり、T¹及びT³が水素原子、T²がメチル基であり、nが1の化合物)〕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、上記1-ヒドロキシメチル-4-(プロペニルオキシメチル)シクロヘキサン736部(4mol部)、ジエチルカーボネート〔東京化成工業(株)製〕118部(1.0mol部)、ナトリウム0.3部(13mmol部)を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、100℃まで加熱し生成するエタノールを留去しながら5時間反応させた。残留したエタノールを減圧(2.5kPa)下に除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム〔150mesh、Brockman 1, standard grade、シグマアルドリッチ社製〕によって反応物を精製し、ビス〔{4-(プロペニルオキシメチル)シクロヘキシル}メチル〕カーボネート(A-1)352部(893mmol部)を得た(収率89%、エーテル基濃度:5.4ミリ当量/g)。

[0074] <製造例3>

化合物（A-2）〔一般式（2）でR¹が1，4-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた基であり、T¹及びT³が水素原子、T²がメチル基であり、nが2.2の化合物〕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、上記1-ヒドロキシメチルー4-（プロペニルオキシメチル）シクロヘキサン369部（2mol部）、1，4-シクロヘキサンジメタノール288部〔東京化成工業（株）製〕（2mol部）、ジエチルカーボネート〔東京化成工業（株）製〕118部（1.0mol部）、ナトリウム0.3部（13mmol部）を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、100℃まで加熱し生成するエタノールを留去しながら5時間反応させた。残留したエタノールを減圧（2.5kPa）下に除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム〔150mesh、Brockman1，standard grade、シグマアルドリッチ社製〕によって反応物を精製し、化合物（A-2）144部（0.24mol部）を得た（収率24%、エーテル基濃度：3.3ミリ当量/g）。

化合物（A-2）の¹H-NMR測定により算出されたnの値は2.2であった。

[0075] <製造例4>

化合物（A-3）〔一般式（2）でR¹が1，4-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた基とエチレン基であり、T¹及びT³が水素原子、T²がメチル基であり、nが2.4の化合物〕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、上記1-ヒドロキシメチルー4-（プロペニルオキシメチル）シクロヘキサン369部（2mol部）、エチレングリコール124部〔東京化成工業（株）製〕（2mol部）、ジエチルカーボネート〔東京化成工業（株）製〕118部（1.0mol部）、ナトリウム0.3部（13mmol部）を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、100℃まで加熱し生成するエタノールを留去しながら5時間反応させた。残留したエタノールを減圧（2.5kPa）下に除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラム〔150mesh、Brockman

an 1, standard grade、シグマアルドリッチ社製] によって反応物を精製し、化合物 (A-3) 109部 (0.21mol部) を得た (収率21%、エーテル基濃度: 3.8ミリ当量/g)。

化合物 (A-3) の¹H-NMR測定により算出されたnの値は2.4であった。

[0076] <製造例5>

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール [東京化成工業 (株) 製] 14.51部 (68.4mmol)、塩化アリル [東京化成工業 (株) 製] 11.51部 (150.3mmol)、水酸化ナトリウム6.00部 (150mmol) 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分間攪拌後、テトラブチルアンモニウムブロマイド1.32部 (4.1mmol) 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 (2.5kPa) 80℃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、Brockman 1, standard grade、シグマアルドリッチ社製] によって反応物を精製し、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールジ (1-プロペニル) エーテル (A-4) 14.2部 (48.6mmol) を得た (収率71%、エーテル基濃度: 6.8ミリ当量/g)。

[0077] <製造例6>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 4-シクロヘキサンジメタノール [シグマアルドリッチ社製] 22.17部 (68.4mmol) を使用したこと以外は、製造例1と同様にして1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1, 4-ビス (1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン (A-5) 14.37部 (35.6mmol)

1) を得た (収率 52%、エーテル基濃度: 5.0 ミリ当量/g)。

[0078] <製造例 7>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサジオール [東京化成 (株) 製] 13.01 部 (68.4 mmol) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様にして 3, 3, 4, 4-テトラフルオロ-1, 6-ヘキサジオールジ (1-プロペニル) エーテル (A-6) 12.74 部 (47.2 mmol)、エーテル基濃度: 7.4 ミリ当量/g) を得た (収率 69%)。

[0079] <製造例 8>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンタノール [東京化成 (株) 製] 17.10 部 (68.4 mmol) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様にして 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンタノール (1-プロペニル) エーテル (A-7) 16.34 部 (53.4 mmol) を得た (収率 78%、エーテル基濃度: 6.5 ミリ当量/g)。

[0080] <製造例 9>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールのために、1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-シクロヘキサントリメタノール [シグマアルドリッチ社製] 22.99 部 (68.4 mmol) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様にして 1, 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1, 3, 5-トリス (1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン (A-8) 9.05 部 (19.84 mmol) を得た (収率 29%、エーテル基濃度: 4.4 ミリ当量/g)。

[0081] <製造例 10>

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、塩化ホスホリル [東京化成工業 (株) 製] 10.48 部 (68.4 mmol)、1-ヒドロキシ

メチルー４－（プロペニルオキシメチル）シクロヘキサン 38.0部（206.2 mmol）、ピリジン 21.6部（273 mmol）及びテトラヒドロフラン 300部を仕込み、攪拌しながら均一に溶解させた後、室温で1時間攪拌後、65℃に昇温し更に16時間攪拌した。放冷後、飽和食塩水 200部を加え、水層を分離した。更に有機層を飽和食塩水 200部で洗浄した。THFを減圧（2.5 kPa）30℃によって除去後、ヘキサンを溶剤としたアルミナカラムによって反応物を精製し、トリス〔{4－（プロペニルオキシメチル）シクロヘキシル}メチル〕ホスフェート（A-9）25.3部（44.3 mmol）を得た（収率65%、エーテル基濃度：5.2ミリ当量/g）。

[0082] <比較製造例1>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、4, 4-ジフルオロ-1, 7-ヘプタンジオール〔シグマアルドリッチ社製〕11.50部（68.4 mmol）を使用したこと以外は、製造例1と同様にして4, 4-ジフルオロ-1, 7-ヘプタンジオールジ（1-プロペニル）エーテル（A'-1）11.67部（41.7 mmol）を得た（収率61%、エーテル基濃度：7.1ミリ当量/g）。

[0083] <比較製造例2>

塩化アリルの代わりに、1-ブロモプロパン〔東京化成工業（株）製〕18.49部（150.3 mmol）を使用したこと以外は、製造例1と同様にして2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールジプロピルエーテル（A'-2）14.59部（49.25 mmol）を得た（収率72%、エーテル基濃度：6.7ミリ当量/g）。

[0084] <比較製造例3>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、ジエチレングリコール〔シグマアルドリッチ社製〕7.93部（68.4 mmol）を使用したこと以外は、製造例1と同様にしてジエチレングリコールジ（1-プロペニル）エーテル（A'-3）11.27部（51

、 7 mmol) を得た (収率 75%、エーテル基濃度 : 13.8 ミリ当量 / g)。

[0085] <比較製造例 4>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、トリエチレングリコール [シグマアルドリッチ社製] 10.27 部 (68.4 mmol) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様にしてトリエチレングリコールジ (1-プロペニル) エーテル (A' -4) 11.79 部 (45.0 mmol) を得た (収率 66%、エーテル基濃度 : 15.3 ミリ当量 / g)。

[0086] <比較製造例 5>

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオールの代わりに、1, 4-シクロヘキサジメタノール [東京化成工業 (株) 製] 9.86 部 (68.4 mmol) を使用したこと以外は、製造例 1 と同様にして 1, 4-ビス (1-プロペノキシメチル) シクロヘキサン (A' -5) 10.9 部 (48.6 mmol) を得た (収率 71%、エーテル基濃度 : 9.2 ミリ当量 / g)。

[0087] <実施例 1~36、比較例 1~10>

[リチウムイオン電池用正極の作製]

表 1 及び 2 に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) を添加した正極を以下の方法で作製した。

LiCoO₂粉末 90.0 部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ社製] 5 部、ポリフッ化ビニリデン [シグマアルドリッチ社製] 5 部及び表 1 に示した部数の (B) 及び (F) を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-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 20 μ m 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 (10 mmHg)、80℃で 5 分間乾燥して、15.95 mm ϕ に打ち抜き、実施例 1~18 及び比較例 1~5 のリ

チウムイオン電池用正極を作製した。

[0088] [リチウムイオン電池用負極の作製]

表1及び2に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤(B)及びルイス塩基(F)を添加した負極を以下の方法で作製した。

平均粒子径約8～12 μm 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-2-ピロリドン[東京化成工業(株)製]200部及び表1、2に示した部数の(B)及び(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20 μm 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、16.15 mm ϕ に打ち抜き、プレス機で厚さ30 μm にして実施例1～18及び比較例1～5のリチウムイオン電池用負極を作製した。

[0089] [リチウムイオンキャパシタ用正極の作製]

表3及び4に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤(B)及びルイス塩基(F)を添加した正極を以下の方法で作製した。

活性炭粉末90.0部、ケチエンブラック[シグマアルドリッチ社製]5.0部、ポリフッ化ビニリデン[シグマアルドリッチ社製]5.0部、及び表3、4に示した部数の(B)及び(F)を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-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20 μm 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(10 mmHg)、80℃で5分間乾燥して、15.95 mm ϕ に打ち抜き、実施例19～36及び比較例6～10のリチウムイオンキャパシタ用正極を作製した。

[0090] [リチウムイオンキャパシタ用負極の作製]

表3及び4に示した処方に基づいて電極保護膜形成剤(B)及び(F)を添加した負極を以下の方法で作製した。

平均粒子径約8～12 μm 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-2-ピロリドン[東京化成工業(株)製]200部

及び表 3, 4 に示した部数の (B) 及び (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 $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、 100°C で 15 分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $16.15\text{ mm}\phi$ に打ち抜き、プレス機で厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 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 19~36 及び比較例 6~10 のリチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

[0091] <比較例 11>

電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) の代わりにメチルスルホン 1.5 部を添加すること以外は実施例 1 と同様の方法で比較例 11 のリチウムイオン電池用正極を作製した。

電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) を添加しないこと以外は実施例 1 と同様の方法で比較例 11 のリチウムイオン電池用負極を作製した。

[0092] <比較例 12>

電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) の代わりに 1, 3-プロパンスルトン 1.5 部を添加すること以外は実施例 1 と同様の方法で比較例 12 のリチウムイオン電池用正極を作製した。電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) を添加しないこと以外は実施例 1 と同様の方法で比較例 12 のリチウムイオン電池用負極を作製した。

[0093] <比較例 13>

電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) の代わりにジメチルスルホン 1.5 部を添加すること以外は実施例 18 と同様の方法で比較例 13 のリチウムイオンキャパシタ用正極を作製した。電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) を添加しないこと以外は実施例 13 と同様の方法で比較例 13 のリチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

[0094] <比較例 14>

電極保護膜形成剤 (B) 及びルイス塩基 (F) の代わりに 1, 3-プロパン

スルトン 1. 5 部を添加すること以外は実施例 1 8 と同様の方法で比較例 1 4 のリチウムイオンキャパシタ用正極を作製した。電極保護膜形成剤 (E) 及びルイス塩基 (F) を添加しないこと以外は実施例 1 8 と同様の方法で比較例 1 4 のリチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

[0095]

[表1]

成分	化合物名	実施例1		実施例2		実施例3		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	
		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	正極	負極	正極	負極	正極	負極
電極保護膜形成剤(B)(部)	(A-1)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-
	(A-2)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4)	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
比較化合物(A')(部)	(A'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A'-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A'-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ルイス塩基(F)(部)	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-

[0096]

[表2]

成分	化合物名	実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
		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	正極	負極	正極	負極
電極保護膜形成剤(B) (部)	(A-1)	1	—	2	—	0.5	—	0.5	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較化合物 (A)(部)	(A-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	
	(A-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	
	(A-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	
	(A-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	
	ルイス塩基(F) (部)	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	1	—	1	—	0.25	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0097]

[表3]

成分	化合物名	実施例19		実施例20		実施例21		実施例22		実施例23		実施例24		実施例25		実施例26		実施例27		実施例28		実施例29		実施例30	
		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	正極	負極	正極	負極	正極	負極
電極保護膜形成剤(B) (部)	(A-1)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-
	(A-2)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4)	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-5)	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
比較化合物 (A)(部)	(A-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ルイス塩基(F) (部)	3-773/-1,2,4-トリアゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5
	3,5-773/-1,2,4-トリアゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0098]

[表4]

成分	化合物名	実施例31		実施例32		実施例33		実施例34		実施例35		実施例36		比較例6		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10	
		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	正極	負極	正極	負極
電極保護膜形成剤(B) (部)	(A-1)	1	—	2	—	0.5	—	0.5	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A-9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較化合物 (A')(部)	(A'-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A'-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	
	(A'-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	
	(A'-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	
	(A'-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	
ルイス塩基(F) (部)	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	1	—	1	—	0.25	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0099] [評価]

電極の評価

(1) リチウム二次電池の作製

2032型コインセル内の両端に、実施例1～18、比較例1～5、11及び12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、電極間にセパレータ（ポリプロピレン製不織布）を挿入し、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 1 mol/L の割合で溶解させた電解液を作製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5及び6に示す。

[0100] (2) リチウムイオンキャパシタの作製

ポリプロピレンのアルミラミネートフィルムからなる収納ケースに、実施例19～36、比較例6～10、13及び14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、電極間にセパレータ（ポリプロピレン製不織布）を挿入し、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 1 mol/L の割合で溶解させた電解液を作製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5及び6に示す。

[0101]

[表5]

	セルの類※	高電圧充放電サイクル 特性 (%)	高温保存特性 (%)
実施例1	LIB	95.7	96.9
実施例2	LIB	95.1	96.1
実施例3	LIB	95.3	96.7
実施例4	LIB	98.1	98.3
実施例5	LIB	95.7	96.3
実施例6	LIB	97.3	97.7
実施例7	LIB	96.4	95.9
実施例8	LIB	97.6	98.2
実施例9	LIB	97.7	98.8
実施例10	LIB	97.2	97.6
実施例11	LIB	95.1	96.1
実施例12	LIB	93.4	94.5
実施例13	LIB	93.2	93.5
実施例14	LIB	95.2	96.5
実施例15	LIB	95.8	95.9
実施例16	LIB	93.7	94.8
実施例17	LIB	93.8	95.1
実施例18	LIB	94.3	96.2
実施例19	LIC	96.5	97.2
実施例20	LIC	95.2	95.3
実施例21	LIC	96.2	96.4
実施例22	LIC	94.9	95.3
実施例23	LIC	96.3	95.3
実施例24	LIC	96.5	96.3
実施例25	LIC	96.3	96.9
実施例26	LIC	95.8	94.9
実施例27	LIC	98.7	99.3
実施例28	LIC	97.4	97.5
実施例29	LIC	95.3	95.8
実施例30	LIC	94.3	95.1
実施例31	LIC	93.4	93.5
実施例32	LIC	95.6	96.4
実施例33	LIC	95.9	96.7
実施例34	LIC	94.2	94.4
実施例35	LIC	94.3	95.3
実施例36	LIC	95.8	96.3

※: LIB(リチウムイオン電池)、LIC(リチウムイオンキャパシタ)

[0102]

[表6]

	セルの類※	高電圧充放電サイクル特性 (%)	高温保存特性 (%)
比較例1	LIB	83.2	70.3
比較例2	LIB	85.9	75.3
比較例3	LIB	42.1	40.3
比較例4	LIB	43.8	38.6
比較例5	LIB	71.2	60.3
比較例11	LIB	49.3	55.1
比較例12	LIB	70.9	76.0
比較例6	LIC	73.4	72.3
比較例7	LIC	79.3	75.1
比較例8	LIC	52.3	30.9
比較例9	LIC	48.1	28.0
比較例10	LIC	75.3	55.8
比較例13	LIC	45.4	53.1
比較例14	LIC	46.0	53.2

[0103] <実施例37～50、比較例15～22>

[電解液の作成]

表7及び8に示した重量割合で化合物(A)、(F)、(C)及び非水溶媒(I)を配合し、そこに1mol/Lの濃度になるように電解質としてのLiPF₆を溶解させ実施例37～50及び比較例15～19の電解液を調整した。

[0104] <比較例20>

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、LiPF₆を1mol/Lの割合で溶解させた後、ビニレンカーボネートを1重量%の割合で混合して比較例20の電解液を調整した。

[0105] <比較例21>

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、LiPF₆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21の電解液を調整した。

[0106] <比較例 2 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 : 1）に、 LiPF_6 を 1 mol/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 2 2 の電解液を調整した。

[0107] [表7]

成分	化合物名	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	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
電解液形成剤(母) (部)	(A-1)	0.05	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05	0.03	1.0	0.05
	(A-2)	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-3)	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-4)	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-5)	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-6)	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-7)	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
	(A-8)	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—
	(A-9)	—	—	0.05	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—
ルイス塩基 (F)	3-アミノ-1,2,4-トリアジン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	1.0	1.0
	3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアジン	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	0.05	—	—	0.1
	エチレンカーボネート	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—
非水溶媒 (I) (部)	γ-ブチロラクトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
	ジエチルカーボネート	49.95	49.95	49.90	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95	49.80	49.85	48.90	49.97	48.00	48.85

[0108] [表8]

成分	化合物名	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
電極保護膜 形成剤(B) (部)	(A'-1)	0.05	—	—	—	—
	(A'-2)	—	0.05	—	—	—
	(A'-3)	—	—	0.05	—	—
	(A'-4)	—	—	—	0.05	—
	(A'-5)	—	—	—	—	0.05
ルイス塩基 (F)	負極保護膜 形成剤(C)	0	0	0	0	0
	3-アミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—
	3,5-ジシアミノ-1,2,4-トリアゾール	—	—	—	—	—
非水溶媒 (I)(部)	エチレンカーボネート	50	50	50	50	50
	γ-ブチロラクトン	—	—	—	—	—
	ジエチルカーボネート	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95

[0109] [リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタの作製]

(1) リチウムイオン電池の作製

(1-1) 正極の作製

LiCoO₂粉末9.0部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ社製]

0.5部及びポリフッ化ビニリデン〔シグマアルドリッチ社製〕0.5部を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-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 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、 100°C で15分間乾燥させた後、更に減圧下（ 10mmHg ）、 80°C で5分間乾燥して、 $15.95\text{mm}\phi$ に打ち抜き、膜厚 $30\mu\text{m}$ のリチウムイオン電池用の正極を作製した。

[0110] (1-2) 負極の作製

平均粒子径約 $8\sim 12\mu\text{m}$ 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-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 $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、 100°C で15分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $16.15\text{mm}\phi$ に打ち抜き、プレス機で厚さ $30\mu\text{m}$ にしてリチウムイオン電池用の負極を作製した。

[0111] (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、電極間にセパレータ（ポリプロピレン製不織布）を挿入し、二次電池用セルを作製した。

[0112] (2) リチウムイオンキャパシタの作製

(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 $2200\text{m}^2/\text{g}$ 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 $30\mu\text{m}$ 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 $20\text{mm}\times 30\text{mm}$ となるように切り取った。電極の厚みは約 $50\mu\text{m}$ であった。セルの組み立て前には、真空中で 120°C 、10時間乾燥しリチウムイオンキ

ャパシタ用の正極を作製した。

[0113] (2-2) 負極の作製

平均粒子径約8～12 μm 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18 μm 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20 mm×30 mmとなるように切り取った。電極の厚みは、約50 μm 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製した。

[0114] (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。リチウムのドーピング量は、負極理論容量の約75%とした。

[0115] (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、ポリプロピレンのアルミ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製した。

[0116] [電解液の評価]

実施例37～50及び比較例15～22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9に示す。

[0117]

[表9]

項目	リチウムイオン電池		リチウムイオンキャパシタ	
	高電圧充放電サイクル特性 (%)	高温保存特性 (%)	高電圧充放電サイクル特性 (%)	高温保存特性 (%)
実施例37	94.3	96.7	95.3	95.7
実施例38	94.7	96.4	96.0	97.3
実施例39	94.1	95.9	95.3	95.1
実施例40	97.5	97.9	98.1	98.3
実施例41	94.8	94.5	95.8	96.3
実施例42	97.1	95.9	96.5	97.2
実施例43	95.1	94.3	94.9	95.2
実施例44	95.8	93.8	94.2	96.3
実施例45	96.7	97.3	97.6	98.2
実施例46	96.0	97.5	96.6	97.4
実施例47	94.3	96.4	95.1	96.9
実施例48	91.7	92.1	92.8	92.9
実施例49	91.5	93.2	92.2	94.3
実施例50	91.9	93.7	92.6	95.0
比較例15	75.3	75.2	69.8	70.3
比較例16	71.3	75.9	72.9	75.3
比較例17	50.3	48.9	50.8	40.3
比較例18	49.5	50.9	51.2	38.6
比較例19	65.8	60.3	65.2	57.2
比較例20	50.2	55.9	46.2	53.6
比較例21	71.3	76.7	67.8	75.6
比較例22	76.3	81.6	72.1	78.9

[0118] <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の電流量で電池電圧を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した。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

[0119] <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の電流量で電圧３．５Ｖまで放電し容量を測定した（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の電流量で３．５Ｖまで放電を行い、電池容量を測定した（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

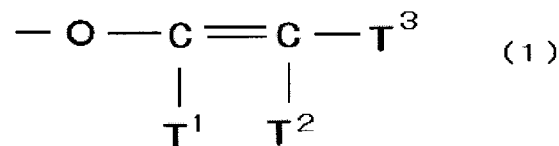
産業上の利用可能性

[0120] 本発明の電極保護膜形成剤（Ｂ）を使用した電極及び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又はリチウムイオンキャパシタ用の電極及び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] 一般式（１）で表されるアルケニルエーテル基（X）及び酸素、フッ素、ケイ素、リン及び硫黄から選ばれる少なくとも１種の原子を有する基（L）を有し、エーテル基濃度が０．１～９．０ミリ当量／gである化合物（A）を含有する電極保護膜形成剤（B）。

[化1]



[式（１）中、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基である。]

[請求項2] 基（L）が、下記（a）～（g）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基及び炭素数１～２０の炭化水素基を有する基である請求項１に記載の電極保護膜形成剤（B）。

（a）：カーボネート基

（b）：炭素数１～２０のフッ素化炭化水素基

（c）：スルフィノ基

（d）：スルホ基

（e）：リン酸エステル基

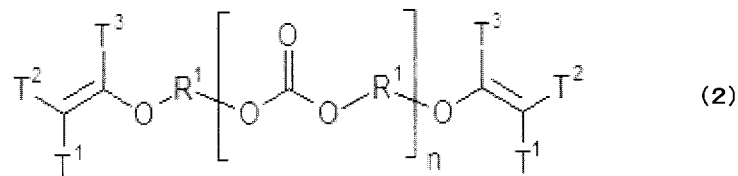
（f）：シロキサン基

（g）：シリレン基

[請求項3] 化合物（A）が分子内にアルケニルエーテル基（X）を２～４個有し、アルケニルエーテル基（X）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又は２に記載の電極保護膜形成剤（B）。

[請求項4] 化合物（A）が、一般式（２）で表される化合物（A１）又は一般式（３）で表される化合物（A２）である請求項１～３のいずれか１項に記載の電極保護膜形成剤（B）。

[化2]



[式(2)中、R¹は直鎖若しくは分岐の炭素数1～6の脂肪族炭化水素基又は炭素数5～12の環状構造を有する脂肪族炭化水素基であり、複数個あるR¹はそれぞれ同一でも異なってもよく、T¹、T²及びT³はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、nは1～10の整数である。]



[式(3)中、Xは一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基；Yは炭素数1～20の1～4個フッ素化炭化水素基；Kは、XとYの間に最短で介在する共有結合の数が2～5である、炭素数1～10の2個の直鎖又は分岐アルキレン基を表す；nは1～4の整数を表す。]

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)を含有する電極。

[請求項6] 電極保護膜形成剤(B)により形成される保護膜を有する請求項5に記載の電極。

[請求項7] 更に、ルイス塩基(F)を含有する請求項5又は6に記載の電極。

[請求項8] ルイス塩基(F)が、トリアゾール誘導体である請求項7に記載の電極。

[請求項9] 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5～8のいずれか1項に記載の電極。

[請求項10] 請求項1～4のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)、電解質(H)及び非水溶媒(I)を含有する電解液。

- [請求項11] 更に、ルイス塩基（F）を含有する請求項10に記載の電解液。
- [請求項12] ルイス塩基（F）が、トリアゾール誘導体である請求項11に記載の電解液。
- [請求項13] 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10～12のいずれか1項に記載の電解液。
- [請求項14] 請求項5～9のいずれか1項に記載の電極及び／又は請求項10～13のいずれか1項に記載の電解液を有するリチウム二次電池。
- [請求項15] 請求項5～9のいずれか1項に記載の電極及び／又は請求項10～13のいずれか1項に記載の電解液を有するリチウムイオンキャパシタ。
- [請求項16] 請求項1～4のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤（B）を電極及び／又は電解液に含有させた後、電圧を印加する工程を含む電極保護膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0567(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)

H01M4/62, H01G9/058, H01M10/052, H01M10/0567

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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, A	WO 2011/129053 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-16
P, A	WO 2011/096450 A1 (Ube Industries, Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2010-086954 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text (Family: none)	1-16



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
13 March, 2012 (13.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001019

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 2010-165667 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2004-363031 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), paragraph [0024] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62, H01G9/058, H01M10/052, H01M10/0567

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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, A	WO 2011/129053 A1 (三洋化成工業株式会社) 2011.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6
P, A	WO 2011/096450 A1 (宇部興産株式会社) 2011.08.11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2010-086954 A (三洋化成工業株式会社) 2010.04.15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6

☒ 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

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

市川 篤

4 X

9 5 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2010-165667 A (三洋化成工業株式会社) 2010. 07. 29, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2004-363031 A (日本電池株式会社) 2004. 12. 24, 段落【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1 - 1 6