

(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
2021年5月20日(20.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/095574 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 65/336 (2006.01) H01G 11/26 (2013.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/040890

(22) 国際出願日: 2020年10月30日(30.10.2020)

(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 2019-205501 2019年11月13日(13.11.2019) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 下岡 俊晴 (SHIMOOKA, Toshiharu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山崎 穰輝 (YAMAZAKI, Shigeaki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山田 貴哉 (YAMADA, Takaya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 藤原 花英 (FUJIWARA, Kae); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電極および電気化学デバイス

$R^{F1}_{\alpha} - X^A - R^{Si}_{\beta}$ (1)

$R^{Si}_{\gamma} - X^A - R^{F2} - X^A - R^{Si}_{\gamma}$ (2)

(57) Abstract: The present invention provides an electrode which contains a fluoropolyether group-containing compound, wherein the fluoropolyether group-containing compound is represented by formula (1) or (2).

(57) 要約: 本発明は、フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極であって、該フルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式(1)又は(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である電極を提供する。



WO 2021/095574 A1

明 細 書

発明の名称：電極および電気化学デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、電気化学デバイスに関する。

背景技術

[0002] アルカリ金属イオン電池、電気化学キャパシタ等の電気化学デバイスは、小型、高容量、軽量等の特徴を有し得、種々の電子機器において用いられている。特に、リチウムイオン二次電池は、軽量かつ高容量であり、エネルギー密度が高いことから、特に小型の電子機器、例えば、スマートホン、携帯電話、タブレット型端末、ビデオカメラ、ノートパソコンなどのポータブル機器において広く用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-83632号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] これらの電気化学デバイスにおいては、長寿命化、即ち残存容量保持率の向上、ガス発生抑制、サイクル特性の向上等が求められている。例えば、特許文献1では、電解液の添加剤として、ビニレンカーボネートや1,3-プロパンスルホン等を用いることにより、サイクル特性を向上させている。しかしながら、添加剤は、ガスの発生や抵抗の増加の原因となる懸念がある。即ち、電気化学デバイスにおいて、長寿命化と低抵抗の両立は困難である。

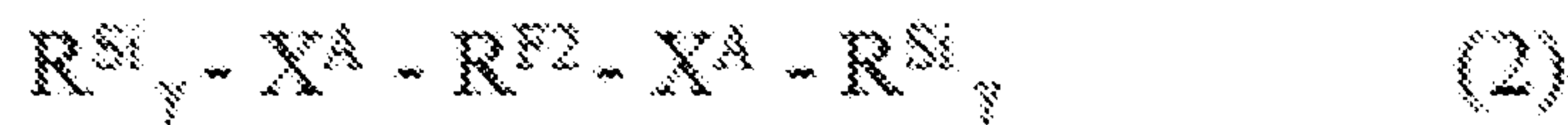
[0005] 本開示の目的は、長寿命化と低抵抗化が両立された電気化学デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

[1] フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極であって、該フルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式(1)又は(2)：

[化1]



[式中：

R^{F1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{f1} - R^F - O_q -$ であり；

R^{F2} は、 $-R^{f2}_p - R^F - O_q -$ であり；

R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} アルキル基であり；

R^{f2} は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基であり；

R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、2価のフルオロポリエーテル基であり；

p は、0又は1であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、0又は1であり；

R^{Si} は、各出現においてそれぞれ独立して、

[化2]



[式中：

R^{a1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^1 - SiR^{21}_p R^{22}_q R^{23}_r$ であり；

Z^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1'} - SiR^{21'}_{p1'} R^{22'}_{q1'} R^{23'}_{r1'}$ であり；

R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

p_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

q_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

r_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$Z^{1'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{21'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1''}-S-iR^{22''}-q_1''R^{23''}-r_1''$ であり；

$R^{22'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{23'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

p_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

q_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

r_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$Z^{1''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{22''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{23''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

q_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

r_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

R^{b1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{c1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

$k1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$l1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$m1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。]

で表される基であり；

X^A は、それぞれ独立して、単結合又は2～10価の有機基であり；

α は、1～9の整数であり；

β は、1～9の整数であり；

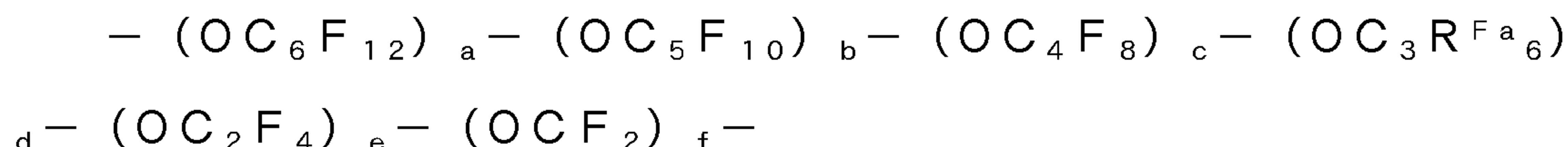
γ は、それぞれ独立して、1～9の整数である。]

で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、電極。

[2] R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 C_{1-16} パーフルオロアルキル基であり、

R^{f2} は、各出現においてそれぞれ独立して、 C_{1-6} パーフルオロアルキレン基である、上記[1]に記載の電極。

[3] R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、式：



[式中、 R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、

a 、 b 、 c 、 d 、 e および f は、それぞれ独立して、0～200の整数であって、 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の和は1以上であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、上記[1]または[2]に記載の電極。

[4] R^{Fa} は、フッ素原子である、上記[3]に記載の電極。

[5] R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式($f1$)、($f2$)、($f3$)、($f4$)または($f5$)：

$$- (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - \quad (f\ 1)$$

[式中、dは1～200の整数である。]、

$$- (\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f - \quad (f\ 2)$$

[式中、cおよびdは、それぞれ独立して、0～30の整数であり；

eおよびfは、それぞれ独立して、1～200の整数であり；

c、d、eおよびfの和は、10～200の整数であり；

添字c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]、

$$- (\text{R}^6 - \text{R}^7)_g - \quad (f\ 3)$$

[式中、 R^6 は、 OCF_2 または OC_2F_4 であり；

R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} から選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される2または3つの基の組み合わせであり；

gは、2～100の整数である。]、

$$- (\text{OC}_6\text{F}_{12})_a - (\text{OC}_5\text{F}_{10})_b - (\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f - \quad (f\ 4)$$

[式中、eは、1以上200以下の整数であり、a、b、c、dおよびfは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

$$- (\text{OC}_6\text{F}_{12})_a - (\text{OC}_5\text{F}_{10})_b - (\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f - \quad (f\ 5)$$

[式中、fは、1以上200以下の整数であり、a、b、c、dおよびeは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の電極。

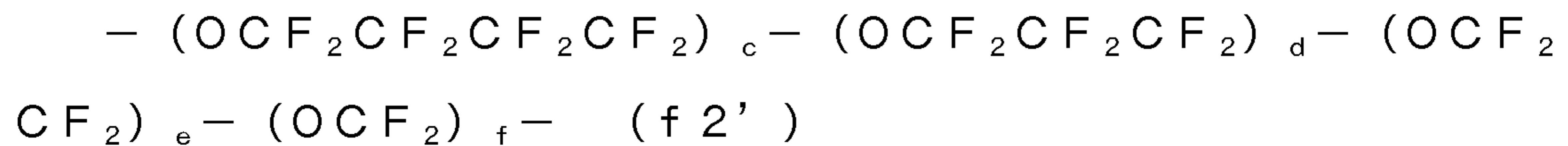
[6] R^F は、下記式 (f 1') :



[式中、dは1～200の整数である。]

で表される基である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の電極。

[7] R^F は、下記式 (f 2') :



[式中、c及びdは、それぞれ独立して、0～30の整数であり；

e及びfは、それぞれ独立して、1～200の整数であり；

c、d、e及びfの和は、10～200の整数であり；

添字c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

で表される基である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の電極。

[8] α 、 β 、及び γ は、1である、上記[1]～[7]のいずれか1項に記載の電極。

[9] k_1 は3であり、 l_1 および m_1 は0であり、

p_1 および r_1 は0であり、 q_1 は1である、上記[1]～[8]のいずれか1項に記載の電極。

[10] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、2種以上である、上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の電極。

[11] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の電極。

[12] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記[1]～[9]のいずれか1項に記載の電極。

[13] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物及び式(2)で表されるフルオロポリエ

ーテル基含有化合物である、上記〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の電極。

〔１４〕 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、電極の表面を被覆している、上記〔１〕～〔１３〕のいずれか１項に記載の電極。

〔１５〕 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、電極の活物質を被覆している、上記〔１〕～〔１４〕のいずれか１項に記載の電極。

〔１６〕 さらに、含フッ素オイル、シリコンオイル、および触媒から選択される１種またはそれ以上の他の成分を含有する、上記〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載の電極。

〔１７〕 含フッ素オイルを含有する、上記〔１〕～〔１６〕のいずれか１項に記載の電極。

〔１８〕 上記〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の電極を含む、電気化学デバイス。

〔１９〕 アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池である、上記〔１８〕に記載の電気化学デバイス。

〔２０〕 リチウムイオン二次電池である、上記〔１９〕に記載の電気化学デバイス。

〔２１〕 前記電池の正極が、上記〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の電極である、上記〔１９〕または〔２０〕に記載の電気化学デバイス。

〔２２〕 前記電池の負極が、上記〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の電極である、上記〔１９〕または〔２０〕に記載の電気化学デバイス。

〔２３〕 前記電池の正極および負極が、上記〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の電極である、上記〔１９〕または〔２０〕に記載の電気化学デバイス。

〔２４〕 上記〔１８〕～〔２３〕のいずれか１項に記載の電気化学デバイスを備える、モジュール。

発明の効果

〔０００７〕 本開示によれば、電気化学デバイスにおいて、特定のパーフルオロポリエ

ーテル基含有化合物で処理した電極を用いることにより、電気化学デバイスの性能を高めることができる。

発明を実施するための形態

[0008] <電極>

本開示の電極（以下、正極および負極を包含して用いられる）は、フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する。電極がフルオロポリエーテル基含有化合物を含有するとは、電極が該フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する組成物から形成された層を有することを包含する。例えば、本開示の電極は、電極材（以下、正極材および負極材を包含して用いられる）と、その表面に形成されたフルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層から構成されてもよく、あるいは、表面に形成されたフルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層を有する活物質を含む電極材から構成されてもよい。

[0009] ・フルオロポリエーテル基含有化合物

上記したように本開示の電極は、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有する。

[0010] 上記フルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式（１）または（２）：

[化3]



[式中：

R^{F1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{f1} - R^F - O_q -$ であり；

R^{F2} は、 $-R^{f2}_p - R^F - O_q -$ であり；

R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、１個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} アルキル基であり；

R^{f2} は、１個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基であり；

R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、２価のフルオロポリエーテル基

であり；

p は、0 又は 1 であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、0 又は 1 であり；

R^{Si} は、各出現においてそれぞれ独立して、式 (S)：

[化4]



[式中：

R^{a1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^1-SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$ であり；

Z^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は 2 価の有機基であり；

R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1'}R^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'}$ であり；

R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は 1 価の有機基であり；

$p1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

$q1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

$r1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

$Z^{1'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は 2 価の有機基であり；

$R^{21'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1''}-SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$ であり；

$R^{22'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{23'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は 1 価の有機基で

あり；

p_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

q_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

r_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

Z_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{2,2''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{2,3''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

q_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

r_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$R^{b,1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{c,1}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

k_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

l_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

m_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。]

で表される基であり；

X^A は、それぞれ独立して、単結合又は2～10価の有機基であり；

α は、1～9の整数であり；

β は、1～9の整数であり；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数である。]

で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である。

[0011] 本開示の電極は、上記式(S)で表される基を有するフルオロポリエーテル基含有化合物を含有することにより、優れた特性、具体的には抵抗増加率、残存容量保持率、ガス増加率、およびサイクル容量保持率に優れた電気化

学デバイスを与えることができる。即ち、本開示の電極は、上記式（S）で表される基を有するフルオロポリエーテル基含有化合物を含有することにより、長寿命化と低抵抗化を両立した電気化学デバイスを与えることができる。

- [0012] ここに、本開示において、フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極は、上記フルオロポリエーテル基含有化合物がそのまま含まれる態様に加え、該フルオロポリエーテル基含有化合物が互いに縮合した形態、または電極材（または活物質）と結合した形態で含まれる態様を包含する。例えば、フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極は、電極材または活物質の表面をフルオロポリエーテル基含有化合物で処理することにより形成された被覆層を有する電極を包含する。
- [0013] 上記式（1）において、 R^{F1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{f1}-R^F-O_q-$ である。
- [0014] 上記式（2）において、 R^{F2} は、 $-R^{f2}_p-R^F-O_q-$ である。
- [0015] 上記式において、 R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} アルキル基である。
- [0016] 上記1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} アルキル基における「 C_{1-16} アルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基であり、より好ましくは直鎖の C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基である。
- [0017] 上記 R^{f1} は、好ましくは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている C_{1-16} アルキル基であり、より好ましくは CF_2H-C_{1-15} パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは C_{1-16} パーフルオロアルキル基である。
- [0018] 上記 C_{1-16} パーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の C_{1-6} パーフルオロアルキル基、特

に C_{1-3} パーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の C_{1-6} パーフルオロアルキル基、特に C_{1-3} パーフルオロアルキル基、具体的には $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、または $-CF_2CF_2CF_3$ である。

[0019] 上記式において、 R^{f2} は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基である。

[0020] 上記 1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基における「 C_{1-6} アルキレン基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の C_{1-3} アルキレン基であり、より好ましくは直鎖の C_{1-3} アルキレン基である。

[0021] 上記 R^{f2} は、好ましくは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている C_{1-6} アルキレン基であり、より好ましくは C_{1-6} パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは C_{1-3} パーフルオロアルキレン基である。

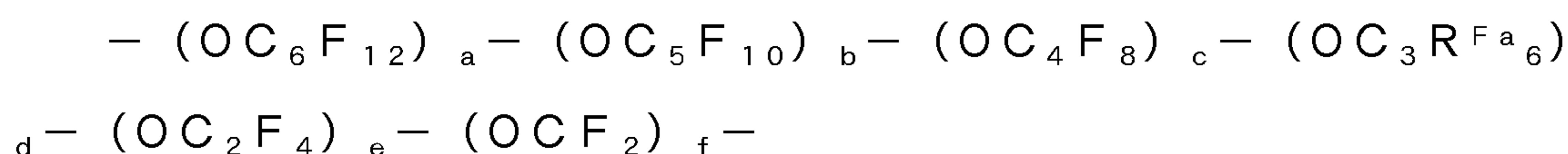
[0022] 上記 C_{1-6} パーフルオロアルキレン基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の C_{1-3} パーフルオロアルキレン基であり、より好ましくは直鎖の C_{1-3} パーフルオロアルキル基、具体的には $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、または $-CF_2CF_2CF_2-$ である。

[0023] 上記式において、 p は、0 または 1 である。一の態様において、 p は 0 である。別の態様において p は 1 である。

[0024] 上記式において、 q は、各出現においてそれぞれ独立して、0 または 1 である。一の態様において、 q は 0 である。別の態様において q は 1 である。

[0025] 上記式 (1) および (2) において、 R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、2 価のフルオロポリエーテル基である。

[0026] R^F は、好ましくは、式：



[式中：

R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、

a、b、c、d、eおよびfは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、c、d、eおよびfの和は1以上である。a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である。

[0027] R^{Fa} は、好ましくは、水素原子またはフッ素原子であり、より好ましくは、フッ素原子である。

[0028] a、b、c、d、eおよびfは、好ましくは、それぞれ独立して、0～100の整数、例えば0～50、0～30、0～20、1～50、1～30、または1～20の整数であってもよい。

[0029] a、b、c、d、eおよびfの和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上であり、例えば15以上、20以上または30以上であってもよい。a、b、c、d、eおよびfの和は、好ましくは200以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは60以下であり、例えば50以下または30以下であってもよい。

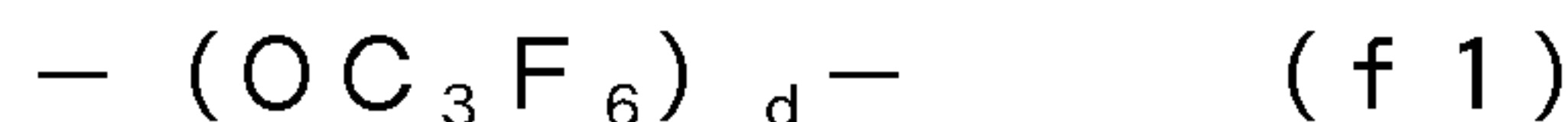
[0030] これら繰り返し単位は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよい。例えば、上記繰り返し単位は、 $-(OC_6F_{12})-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 等であってもよい。 $-(OC_5F_{10})-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 等であってもよい。 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$

、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ のいずれであってもよい。 $-(OC_3F_6)-$ （即ち、上記式中、 R^{Fa} はフッ素原子である）は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれであってもよい。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ および $-(OCF(CF_3))-$ のいずれであってもよい。

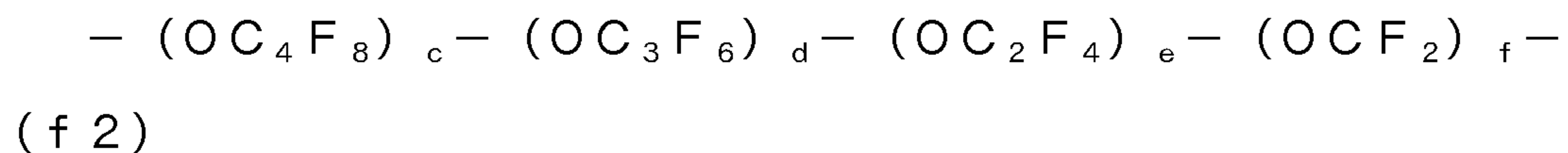
[0031] 一の態様において、上記繰り返し単位は直鎖状である。

[0032] 一の態様において、上記繰り返し単位は分枝鎖状である。

[0033] 一の態様において、 R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式（f 1）～（f 5）のいずれかで表される基である。



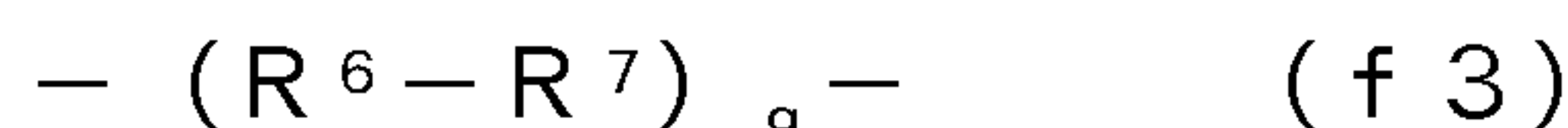
[式中、 d は、1～200の整数である。]；



[式中、 c および d は、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、 e および f は、それぞれ独立して1以上200以下の整数であり、

c 、 d 、 e および f の和は2以上であり、

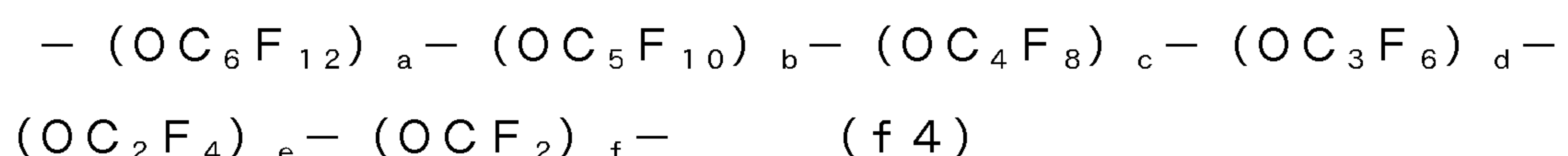
添字 c 、 d 、 e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]；



[式中、 R^6 は、 OCF_2 または OC_2F_4 であり、

R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせであり、

g は、2～100の整数である。]；



[式中、 e は、1以上200以下の整数であり、 a 、 b 、 c 、 d および f は

、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の和は少なくとも1であり、また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e または f を 付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

$$-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f - (f_5)$$

[式中、 f は、1以上200以下の整数であり、 a 、 b 、 c 、 d および e は、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の和は少なくとも1であり、また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e または f を 付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

[0034] 上記式 (f 1) において、 d は、好ましくは5～200、より好ましくは10～100、さらに好ましくは15～50、例えば25～35の整数である。上記式 (f 1) は、好ましくは、 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d$ —または $-(OCF(CF_3)CF_2)_d$ —で表される基である。一の態様において、上記式 (f 1) は、 $-(OCF(CF_3)CF_2)_d$ —で表される基である。別の態様において、上記式 (f 1) は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)_d$ —で表される基である。

[0035] 上記式 (f 2) において、 e および f は、それぞれ独立して、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10～200の整数、例えば10～100、10～80または20～60の整数である。また、 c 、 d 、 e および f の和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上であり、例えば15以上または20以上であってもよい。また、また、 c 、 d 、 e および f の和は、好ましくは200以下であり、より好ましくは100以下、さらに好ましくは60以下であり、例えば50以下または30以下であってもよい。一の態様において、上記式 (f 2) は、好ましくは、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2)_d - (OCF_2CF_2)_e - (OCF_2)_f$ —で表される基である。別の態様において、式 (f 2) は、 $-(OC_2F_4)$

$e - (OCF_2)_f -$ で表される基であってもよい。

[0036] 上記式 (f 3) において、 R^6 は、好ましくは、 OC_2F_4 である。上記 (f 3) において、 R^7 は、好ましくは、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせであり、より好ましくは、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基である。 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から独立して選択される2または3つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば $-OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_3F_6-$ 、 $-OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$ 、および $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$ 等が挙げられる。上記式 (f 3) において、 g は、好ましくは3以上、より好ましくは5以上の整数、例えば10以上の整数である。上記 g は、好ましくは50以下の整数、例えば30以下の整数である。上記式 (f 3) において、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、上記式 (f 3) は、好ましくは、 $-(OC_2F_4-OC_3F_6)_g-$ または $-(OC_2F_4-OC_4F_8)_g-$ である。

[0037] 上記式 (f 4) において、 e は、好ましくは、1以上100以下、より好ましくは5以上100以下の整数である。 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上、例えば10以上100以下である。

[0038] 上記式 (f 5) において、 f は、好ましくは、1以上100以下、より好ましくは5以上100以下の整数である。 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の和は、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上、例えば10以上1

00以下である。

- [0039] 一の態様において、上記 R^F は、上記式（f 1）で表される基である。
- [0040] 一の態様において、上記 R^F は、上記式（f 2）で表される基である。
- [0041] 一の態様において、上記 R^F は、上記式（f 3）で表される基である。
- [0042] 一の態様において、上記 R^F は、上記式（f 4）で表される基である。
- [0043] 一の態様において、上記 R^F は、上記式（f 5）で表される基である。
- [0044] 好ましい態様において、上記 R^F は、 OC_3F_6 が $OCF(CF_3)CF_2$ である上記式（f 1）で表される基である。
- [0045] 別の好ましい態様において、上記 R^F は、 OC_3F_6 が $OCF_2CF_2CF_2$ である上記式（f 1）で表される基である。
- [0046] 別の好ましい態様において、上記 R^F は、上記式（f 2）で表される基である。
- [0047] 上記 R^F において、f に対する e の比（以下、「e / f 比」という）は、0.1～1.0であり、好ましくは0.2～5であり、より好ましくは0.2～2であり、さらに好ましくは0.2～1.5であり、さらにより好ましくは0.2～0.85である。e / f 比を0.1以上にするにより、化合物の安定性をより高めることができる。e / f 比がより大きいほど、化合物の安定性はより向上する。
- [0048] 一の態様において、上記 e / f 比は、好ましくは0.2～0.95であり、より好ましくは0.2～0.9である。
- [0049] 一の態様において、耐熱性の観点から、上記 e / f 比は、好ましくは1.0以上であり、より好ましくは1.0～2.0である。
- [0050] 上記フルオロポリエーテル基含有化合物において、 R^{F1} および R^{F2} 部分の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、例えば500～30,000、好ましくは1,500～30,000、より好ましくは2,000～10,000である。本明細書において、 R^{F1} および R^{F2} の数平均分子量は、 ^{19}F -NMRにより測定される値とする。
- [0051] 別の態様において、 R^{F1} および R^{F2} 部分の数平均分子量は、500～30

, 000、好ましくは1, 000~20, 000、より好ましくは2, 000~15, 000、さらにより好ましくは2, 000~10, 000、例えば3, 000~6, 000であり得る。

[0052] 別の態様において、 R^{F1} および R^{F2} 部分の数平均分子量は、4, 000~30, 000、好ましくは5, 000~10, 000、より好ましくは6, 000~10, 000であり得る。

[0053] 上記式(1)および(2)において、 R^{Si} は、各出現においてそれぞれ独立して、



[式中:]

R^{a1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^1-SiR_{p1}^{21}R_{q1}^{22}R_{r1}^{23}$ であり；

Z^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1'}-SiR_{p1'}^{21'}R_{q1'}^{22'}R_{r1'}^{23'}$ であり；

R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

$p1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0~3の整数であり；

$q1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0~3の整数であり；

$r1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0~3の整数であり；

$Z^{1'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{21'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1''}-SiR_{q1''}^{22''}R_{r1''}^{23''}$ であり；

$R^{2'2'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{2'3'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は 1 価の有機基であり；

p_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

q_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

r_1' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

$Z^{1''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は 2 価の有機基であり；

$R^{2'2''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{2'3''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は 1 価の有機基であり；

q_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

r_1'' は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

R^{b1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{c1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は 1 価の有機基であり；

k_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

l_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

m_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数である。]

で表される基である。

[0054] 上記式中、 R^{a1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^1-S i R^{2'1}_{p_1} R^{2'2}_{q_1} R^{2'3}_{r_1}$ である。

[0055] 上記 Z^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または 2 価の有機基である。尚、以下 Z^1 として記載する構造は、右側が $(S i R^{2'1}_{p_1} R^{2'2}_{q_1} R^{2'3}_{r_1})$ に結合する。

- [0056] 好ましい態様において、 Z^1 は、2価の有機基である。
- [0057] 好ましい態様において、 Z^1 は、 Z^1 が結合しているSi原子とシロキサン結合を形成するものを含まない。好ましくは、式(S)において、 $Si-Z^1-Si$ は、シロキサン結合を含まない。
- [0058] 上記 Z^1 は、好ましくは、 C_{1-6} アルキレン基、 $-(CH_2)_{z1}-O-(CH_2)_{z2}-$ （式中、 $z1$ は、0～6の整数、例えば1～6の整数であり、 $z2$ は、0～6の整数、例えば1～6の整数である）または、 $-(CH_2)_{z3}-$ フェニレン $-(CH_2)_{z4}-$ （式中、 $z3$ は、0～6の整数、例えば1～6の整数であり、 $z4$ は、0～6の整数、例えば1～6の整数である）である。上記 C_{1-6} アルキレン基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよいが、好ましくは直鎖である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、および C_{2-6} アルキニル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよいが、好ましくは非置換である。
- [0059] 一の態様において、 Z^1 は、 C_{1-6} アルキレン基または $-(CH_2)_{z3}-$ フェニレン $-(CH_2)_{z4}-$ 、好ましくは $-(CH_2)_{z4}-$ である。
- [0060] 別の態様において、上記 Z^1 は、 C_{1-3} アルキレン基である。一の態様において、 Z^1 は、 $-CH_2CH_2CH_2-$ であり得る。別の態様において、 Z^1 は、 $-CH_2CH_2-$ であり得る。
- [0061] 上記 R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1}, R^{22'}_{q1}, R^{23'}_{r1}$ である。
- [0062] 上記 $Z^{1'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基である。尚、以下 $Z^{1'}$ として記載する構造は、右側が $SiR^{21'}_{p1}, R^{22'}_{q1}, R^{23'}_{r1}$ に結合する。
- [0063] 好ましい態様において、 $Z^{1'}$ は、2価の有機基である。
- [0064] 好ましい態様において、 $Z^{1'}$ は、 $Z^{1'}$ が結合しているSi原子とシロキサン結合を形成するものを含まない。好ましくは、式(S)において、 $Si-Z^{1'}-Si$ は、シロキサン結合を含まない。
- [0065] 上記 $Z^{1'}$ は、好ましくは、 C_{1-6} アルキレン基、 $-(CH_2)_{z1'}-O-$ （

$\text{CH}_2)_{z_2'}$ — (式中、 z_1' は、0～6の整数、例えば1～6の整数であり、 z_2' は、0～6の整数、例えば1～6の整数である) または、 $-(\text{CH}_2)_{z_3'}$ — フェニレン — $(\text{CH}_2)_{z_4'}$ — (式中、 z_3' は、0～6の整数、例えば1～6の整数であり、 z_4' は、0～6の整数、例えば1～6の整数である) である。かかる C_{1-6} アルキレン基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよいが、好ましくは直鎖である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、および C_{2-6} アルキニル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよいが、好ましくは非置換である。

[0066] 一の態様において、 $Z^{1'}$ は、 C_{1-6} アルキレン基または $-(\text{CH}_2)_{z_3'}$ — フェニレン — $(\text{CH}_2)_{z_4'}$ —、好ましくは $-(\text{CH}_2)_{z_3'}$ — フェニレン — $(\text{CH}_2)_{z_4'}$ — である。

[0067] 別の態様において、上記 $Z^{1'}$ は、 C_{1-3} アルキレン基である。一の態様において、 $Z^{1'}$ は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり得る。別の態様において、 $Z^{1'}$ は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり得る。

[0068] 上記 $R^{21'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1''}-\text{Si}R^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$ である。

[0069] 上記 $Z^{1''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基である。尚、以下 $Z^{1''}$ として記載する構造は、右側が $(\text{Si}R^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''})$ に結合する。

[0070] 好ましい態様において、 $Z^{1''}$ は、2価の有機基である。

[0071] 好ましい態様において、 $Z^{1''}$ は、 $Z^{1''}$ が結合している Si 原子とシロキサン結合を形成するものを含まない。好ましくは、式(S)において、 $(\text{Si}-Z^{1''}-\text{Si})$ は、シロキサン結合を含まない。

[0072] 上記 $Z^{1''}$ は、好ましくは、 C_{1-6} アルキレン基、 $-(\text{CH}_2)_{z_1''}-\text{O}-$ ($\text{CH}_2)_{z_2''}$ — (式中、 z_1'' は、0～6の整数、例えば1～6の整数であり、 z_2'' は、0～6の整数、例えば1～6の整数である) または、 $-(\text{CH}_2)_{z_3''}$ — フェニレン — $(\text{CH}_2)_{z_4''}$ — (式中、 z_3'' は、0～6の整数、例

例えば 1 ～ 6 の整数であり、 z_4'' は、0 ～ 6 の整数、例えば 1 ～ 6 の整数である）である。かかる C_{1-6} アルキレン基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよいが、好ましくは直鎖である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、および C_{2-6} アルキニル基から選択される 1 個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよいが、好ましくは非置換である。

[0073] 一の態様において、 $Z^{1''}$ は、 C_{1-6} アルキレン基または $-(CH_2)_{z_3''}-$ フェニレン $-(CH_2)_{z_4''}-$ 、好ましくは $-(CH_2)_{z_4''}-$ である。

[0074] 別の態様において、上記 $Z^{1''}$ は、 C_{1-3} アルキレン基である。一の態様において、 $Z^{1''}$ は、 $-CH_2CH_2CH_2-$ であり得る。別の態様において、 $Z^{1''}$ は、 $-CH_2CH_2-$ であり得る。

[0075] 上記 $R^{2,2''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である。

[0076] ここに、「加水分解可能な基」とは、加水分解反応を受け得る基を意味し、すなわち、加水分解反応により、化合物の主骨格から脱離し得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、 $-OR^h$ 、 $-OCOR^h$ 、 $-O-N=CR^h_2$ 、 $-NR^h_2$ 、 $-NHR^h$ 、ハロゲン（これら式中、 R^h は、置換または非置換の C_{1-4} アルキル基を示す）などが挙げられる。

[0077] $R^{2,2''}$ は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、加水分解可能な基である。

[0078] $R^{2,2''}$ は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OR^h$ 、 $-OCOR^h$ 、 $-O-N=CR^h_2$ 、 $-NR^h_2$ 、 $-NHR^h$ 、またはハロゲン（これら式中、 R^h は、置換または非置換の C_{1-4} アルキル基を示す）であり、より好ましくは $-OR^h$ （即ち、アルコキシ基）である。 R^h としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が挙げられる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル

基またはエチル基がより好ましい。一の態様において、 R^h は、メチル基であり、別の態様において、 R^h は、エチル基である。

[0079] 上記 R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または1価の有機基である。かかる1価の有機基は、上記加水分解可能な基を除く1価の有機基である。

[0080] R^{23} において、1価の有機基は、好ましくは C_{1-20} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-6} アルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

[0081] 上記 q_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり、上記 r_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。尚、 q_1 と r_1 の合計は、 $(S; R^{22}, q_1, R^{23}, r_1)$ 単位において、3である。

[0082] q_1 は、 $(S; R^{22}, q_1, R^{23}, r_1)$ 単位毎にそれぞれ独立して、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは2～3、さらに好ましくは3である。

[0083] 上記 $R^{22'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である。

[0084] $R^{22'}$ は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、加水分解可能な基である。

[0085] $R^{22'}$ は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OR^h$ 、 $-OCOR^h$ 、 $-O-N=CR^h_2$ 、 $-NR^h_2$ 、 $-NHR^h$ 、またはハロゲン（これら式中、 R^h は、置換または非置換の C_{1-4} アルキル基を示す）であり、より好ましくは $-OR^h$ （即ち、アルコキシ基）である。 R^h としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が挙げられる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。一の態様において、 R^h は、メチル基であり、別の態様において、 R^h は、エチル基である。

[0086] 上記 $R^{23'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または1価の有

機基である。かかる 1 価の有機基は、上記加水分解可能な基を除く 1 価の有機基である。

[0087] $R^{23'}$ において、1 価の有機基は、好ましくは C_{1-20} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-6} アルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

[0088] 上記 $p1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり、 $q1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり、 $r1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数である。尚、 $p'1$ 、 $q1'$ と $r1'$ の合計は、 $(SiR^{21'}_{p1'}, R^{22'}_{q1'}, R^{23'}_{r1'})$ 単位において、3 である。

[0089] 一の態様において、 $p1'$ は、0 である。

[0090] 一の態様において、 $p1'$ は、 $(SiR^{21'}_{p1'}, R^{22'}_{q1'}, R^{23'}_{r1'})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数、2～3 の整数、または 3 であってもよい。好ましい態様において、 $p1'$ は、3 である。

[0091] 一の態様において、 $q1'$ は、 $(SiR^{21'}_{p1'}, R^{22'}_{q1'}, R^{23'}_{r1'})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数であり、好ましくは 2～3 の整数、より好ましくは 3 である。

[0092] 一の態様において、 $p1'$ は 0 であり、 $q1'$ は、 $(SiR^{21'}_{p1'}, R^{22'}_{q1'}, R^{23'}_{r1'})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数であり、好ましくは 2～3 の整数、さらに好ましくは 3 である。

[0093] 上記 R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である。

[0094] R^{22} は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、加水分解可能な基である。

[0095] R^{22} は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OR^h$ 、 $-OCOR^h$ 、 $-O-N=CR^h_2$ 、 $-NR^h_2$ 、 $-NHR^h$ 、またはハロゲン（これら式中、 R^h は、置換または非置換の C_{1-4} アルキル基を示す）であり、より好ましくは $-OR^h$ （即ち、アルコキシ基）である。 R^h としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基など

の非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が挙げられる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。一の態様において、 R^h は、メチル基であり、別の態様において、 R^h は、エチル基である。

[0096] 上記 R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または 1 価の有機基である。かかる 1 価の有機基は、上記加水分解可能な基を除く 1 価の有機基である。

[0097] R^{23} において、1 価の有機基は、好ましくは C_{1-20} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-6} アルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

[0098] 上記 p_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり、 q_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり、 r_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数である。尚、 p_1 、 q_1 と r_1 の合計は、 $(S \text{ i } R^{21}_{p_1} R^{22}_{q_1} R^{23}_{r_1})$ 単位において、3 である。

[0099] 一の態様において、 p_1 は、0 である。

[0100] 一の態様において、 p_1 は、 $(S \text{ i } R^{21}_{p_1} R^{22}_{q_1} R^{23}_{r_1})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数、2～3 の整数、または 3 であってもよい。好ましい態様において、 p_1 は、3 である。

[0101] 一の態様において、 q_1 は、 $(S \text{ i } R^{21}_{p_1} R^{22}_{q_1} R^{23}_{r_1})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数であり、好ましくは 2～3 の整数、より好ましくは 3 である。

[0102] 一の態様において、 p_1 は 0 であり、 q_1 は、 $(S \text{ i } R^{21}_{p_1} R^{22}_{q_1} R^{23}_{r_1})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3 の整数であり、好ましくは 2～3 の整数、さらに好ましくは 3 である。

[0103] 上記式中、 R^{b1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である。

[0104] R^{b1} は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、加水分解可能な基である。

[0105] R^{b1} は、好ましくは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OR^h$ 、 $-OC$

OR^h 、 $-O-N=CR^{h_2}$ 、 $-NR^{h_2}$ 、 $-NHR^h$ 、またはハロゲン（これら式中、 R^h は、置換または非置換の C_{1-4} アルキル基を示す）であり、より好ましくは $-OR^h$ （即ち、アルコキシ基）である。 R^h としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が挙げられる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。一の態様において、 R^h は、メチル基であり、別の態様において、 R^h は、エチル基である。

[0106] 上記式中、 R^{c1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または1価の有機基である。かかる1価の有機基は、上記加水分解可能な基を除く1価の有機基である。

[0107] R^{c1} において、1価の有機基は、好ましくは C_{1-20} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-6} アルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

[0108] 上記 k_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり、 l_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり、 m_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。尚、 k_1 、 l_1 と m_1 の合計は、 $(SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1})$ 単位において、3である。

[0109] 一の態様において、 k_1 は、 $(SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1})$ 単位毎にそれぞれ独立して、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3である。好ましい態様において、 k_1 は、3である。

[0110] 上記式(1)および(2)において、 R^{si} が式(S)で表される基である場合、好ましくは、式(1)および式(2)の末端部分において、水酸基または加水分解可能な基が結合した Si 原子が少なくとも2つ存在する。

[0111] 好ましい態様において、式(S)で表される基は、 $-Z^1-SiR^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$ （式中、 q_1 は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3であり、 r_1 は、0～2の整数である。）、 $-Z^{1'}-SiR^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'}$ （式中、 q_1' は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3であり、 r_1' は、0～2の整数である。）、または $-Z^1$

” $-S i R^{22} q_1 R^{23} r_1$ ” (式中、 q_1 ” は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3であり、 r_1 ” は、0～2の整数である。)のいずれか1つを有する。

[0112] 好ましい態様において、式(S)において、 $R^{21'}$ が存在する場合、少なくとも1つの、好ましくは全ての $R^{21'}$ において、 q_1 ” は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3である。

[0113] 好ましい態様において、式(S)において、 R^{21} が存在する場合、少なくとも1つの、好ましくは全ての R^{21} において、 p_1' は、0であり、 q_1' は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3である。

[0114] 好ましい態様において、式(S)において、 R^{a1} が存在する場合、少なくとも1つの、好ましくは全ての R^{a1} において、 p_1 は、0であり、 q_1 は、1～3の整数であり、好ましくは2または3、より好ましくは3である。

[0115] 好ましい態様において、式(S)において、 k_1 は2または3、好ましくは3であり、 p_1 は0であり、 q_1 は2または3、好ましくは3である。

[0116] 上記式(1)および(2)において、 X^A は、フルオロポリエーテル部(R^{F1} および R^{F2})と、基材との結合能を提供する部(R^{Si})とを連結するリンカーと解される。従って、該 X^A は、式(1)および(2)で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、単結合であってもよく、いずれの基であってもよい。

[0117] 上記式(1)において、 α は1～9の整数であり、 β は1～9の整数である。これら α および β は、 X^A の価数に応じて変化し得る。 α および β の和は、 X^A の価数と同じである。例えば、 X^A が10価の有機基である場合、 α および β の和は10であり、例えば α が9かつ β が1、 α が5かつ β が5、または α が1かつ β が9となり得る。また、 X^A が2価の有機基である場合、 α および β は1である。

[0118] 上記式(2)において、 γ は1～9の整数である。 γ は、 X^A の価数に応じて変化し得る。即ち、 γ は、 X^A の価数から1を引いた値である。

[0119] X^A は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基である。

[0120] 上記 X^A における2～10価の有機基は、好ましくは2～8価の有機基である。一の態様において、かかる2～10価の有機基は、好ましくは2～4価の有機基であり、より好ましくは2価の有機基である。別の態様において、かかる2～10価の有機基は、好ましくは3～8価の有機基、より好ましくは3～6価の有機基である。

[0121] 一の態様において、 X^A は、単結合または2価の有機基であり、 α は1であり、 β は1である。

[0122] 一の態様において、 X^A は、単結合または2価の有機基であり、 γ は1である。

[0123] 一の態様において、 X^A は3～6価の有機基であり、 α は1であり、 β は2～5である。

[0124] 一の態様において、 X^A は3～6価の有機基であり、 γ は2～5である。

[0125] 一の態様において、 X^A は、3価の有機基であり、 α は1であり、 β は2である。

[0126] 一の態様において、 X^A は、3価の有機基であり、 γ は2である。

[0127] X^A が、単結合または2価の有機基である場合、式(1)および(2)は、下記式(1')および(2')で表される。

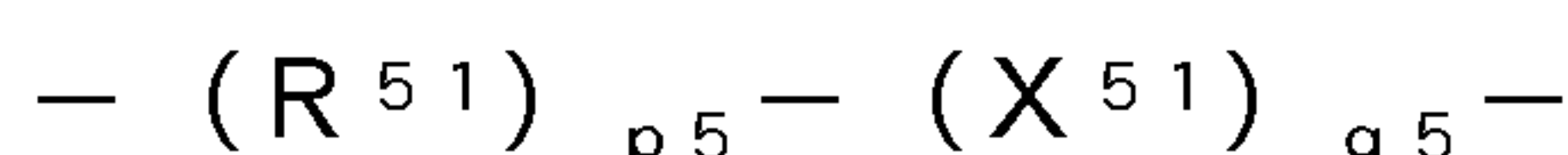
[化5]



[0128] 一の態様において、 X^A は単結合である。

[0129] 別の態様において、 X^A は2価の有機基である。

[0130] 一の態様において、 X^A としては、例えば、単結合または下記式：



[式中：

R^{51} は、単結合、 $-(CH_2)_{s5}-$ または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレ

ン基を表し、好ましくは $-(CH_2)_{s5}-$ であり、

$s5$ は、 $1 \sim 20$ の整数、好ましくは $1 \sim 6$ の整数、より好ましくは $1 \sim 3$ の整数、さらにより好ましくは 1 または 2 であり、

X^{51} は、 $-(X^{52})_{l5}-$ を表し、

X^{52} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-o-$ 、 $-m-$ もしくは p -フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{53})_2-$ 、 $-(Si(R^{53})_2O)_{m5}-$ 、 $-Si(R^{53})_2-$ 、 $-CONR^{54}-$ 、 $-O-CONR^{54}-$ 、 $-NR^{54}-$ および $-(CH_2)_{n5}-$ からなる群から選択される基を表し、

R^{53} は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し、好ましくはフェニル基または C_{1-6} アルキル基であり、より好ましくはメチル基であり、

R^{54} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または C_{1-6} アルキル基（好ましくはメチル基）を表し、

$m5$ は、各出現において、それぞれ独立して、 $1 \sim 100$ の整数、好ましくは $1 \sim 20$ の整数であり、

$n5$ は、各出現において、それぞれ独立して、 $1 \sim 20$ の整数、好ましくは $1 \sim 6$ の整数、より好ましくは $1 \sim 3$ の整数であり、

$l5$ は、 $1 \sim 10$ の整数、好ましくは $1 \sim 5$ の整数、より好ましくは $1 \sim 3$ の整数であり、

$p5$ は、 0 または 1 であり、

$q5$ は、 0 または 1 であり、

ここに、 $p5$ および $q5$ の少なくとも一方は 1 であり、 $p5$ または $q5$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である]

で表される2価の有機基が挙げられる。ここに、 R^A （典型的には R^A の水素原子）は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。好ましい態様において、 R^A は、これらの基により置換されていない。

[0131] 好ましい態様において、上記 X^A は、それぞれ独立して、 $-(R^{51})_{p5}-$ （

$X^{51})_{q5} - R^{56} -$ である。 R^{56} は、単結合、 $-(CH_2)_{t5}-$ または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表し、好ましくは $-(CH_2)_{t5}-$ である。 $t5$ は、1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数である。ここに、 R^{56} （典型的には R^{56} の水素原子）は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。好ましい態様において、 R^{56} は、これらの基により置換されていない。

[0132] 好ましくは、上記 X^A は、それぞれ独立して、
単結合、

C_{1-20} アルキレン基、

$-R^{51}-X^{53}-R^{52}-$ 、または

$-X^{54}-R^5-$

[式中、 R^{51} および R^{52} は、上記と同意義であり、

X^{53} は、

$-O-$ 、

$-S-$ 、

$-C(O)O-$ 、

$-CONR^{54}-$ 、

$-O-CONR^{54}-$ 、

$-Si(R^{53})_2-$ 、

$-(Si(R^{53})_2O)_{m5}-Si(R^{53})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_{u5}-(Si(R^{53})_2O)_{m5}-Si(R^{53})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_{u5}-Si(R^{53})_2-O-Si(R^{53})_2-CH_2CH_2-Si(R^{53})_2-O-Si(R^{53})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_{u5}-Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2-$ 、

$-CONR^{54}-(CH_2)_{u5}-(Si(R^{53})_2O)_{m5}-Si(R^{53})_2-$ 、

$-CONR^{54}-(CH_2)_{u5}-N(R^{54})-$ 、または

$-CONR^{54}-(o-, m- \text{または } p\text{-フェニレン})-Si(R^{53})_2-$

(式中、 R^{53} 、 R^{54} および m_5 は、上記と同意義であり、

u_5 は1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数である。)を表し、

X^{54} は、

—S—、

—C(O)O—、

—CONR⁵⁴—、

—O—CONR⁵⁴—、

—CONR⁵⁴—(CH₂)_{u5}—(Si(R⁵⁴)₂O)_{m5}—Si(R⁵⁴)₂—、

—CONR⁵⁴—(CH₂)_{u5}—N(R⁵⁴)—、または

—CONR⁵⁴—(o—、m—またはp—フェニレン)—Si(R⁵⁴)₂—

(式中、各記号は、上記と同意義である。)

を表す。]

であり得る。

[0133] より好ましくは、上記 X^A は、それぞれ独立して、

単結合、

C₁₋₂₀アルキレン基、

—(CH₂)_{s5}— X^{53} —、

—(CH₂)_{s5}— X^{53} —(CH₂)_{t5}—

— X^{54} —、または

— X^{54} —(CH₂)_{t5}—

[式中、 X^{53} 、 X^{54} 、 s_5 および t_5 は、上記と同意義である。]

である。

[0134] より好ましくは、上記 X^A は、それぞれ独立して、

単結合、

C₁₋₂₀アルキレン基、

—(CH₂)_{s5}— X^{53} —(CH₂)_{t5}—、または

— X^{54} —(CH₂)_{t5}—

[式中、各記号は、上記と同意義である。]

であり得る。

[0135] 好ましい態様において、上記 X^A は、それぞれ独立して、
単結合

C_{1-20} アルキレン基、

— $(CH_2)_{s5}$ — X^{53} —、または

— $(CH_2)_{s5}$ — X^{53} — $(CH_2)_{t5}$ —

[式中、

X^{53} は、—O—、—CONR⁵⁴—、または—O—CONR⁵⁴—であり、

R⁵⁴は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または
 C_{1-6} アルキル基を表し、

s5は、1～20の整数であり、

t5は、1～20の整数である。]

であり得る。

[0136] 一の態様において、上記 X^A は、それぞれ独立して、
単結合、

C_{1-20} アルキレン基、

— $(CH_2)_{s5}$ —O— $(CH_2)_{t5}$ —、

— $(CH_2)_{s5}$ — $(Si(R^{53})_2O)_{m5}$ — $Si(R^{53})_2$ — $(CH_2)_{t5}$ —

、

— $(CH_2)_{s5}$ —O— $(CH_2)_{u5}$ — $(Si(R^{53})_2O)_{m5}$ — $Si(R^{53})_2$

— $(CH_2)_{t5}$ —、または

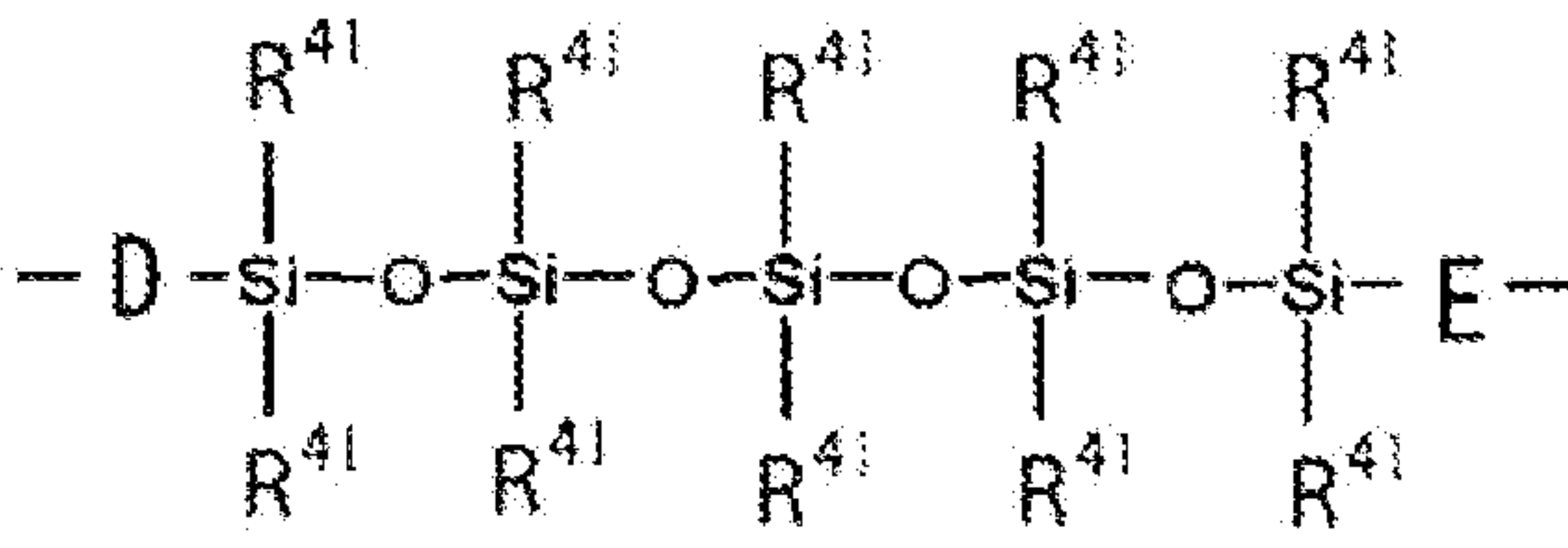
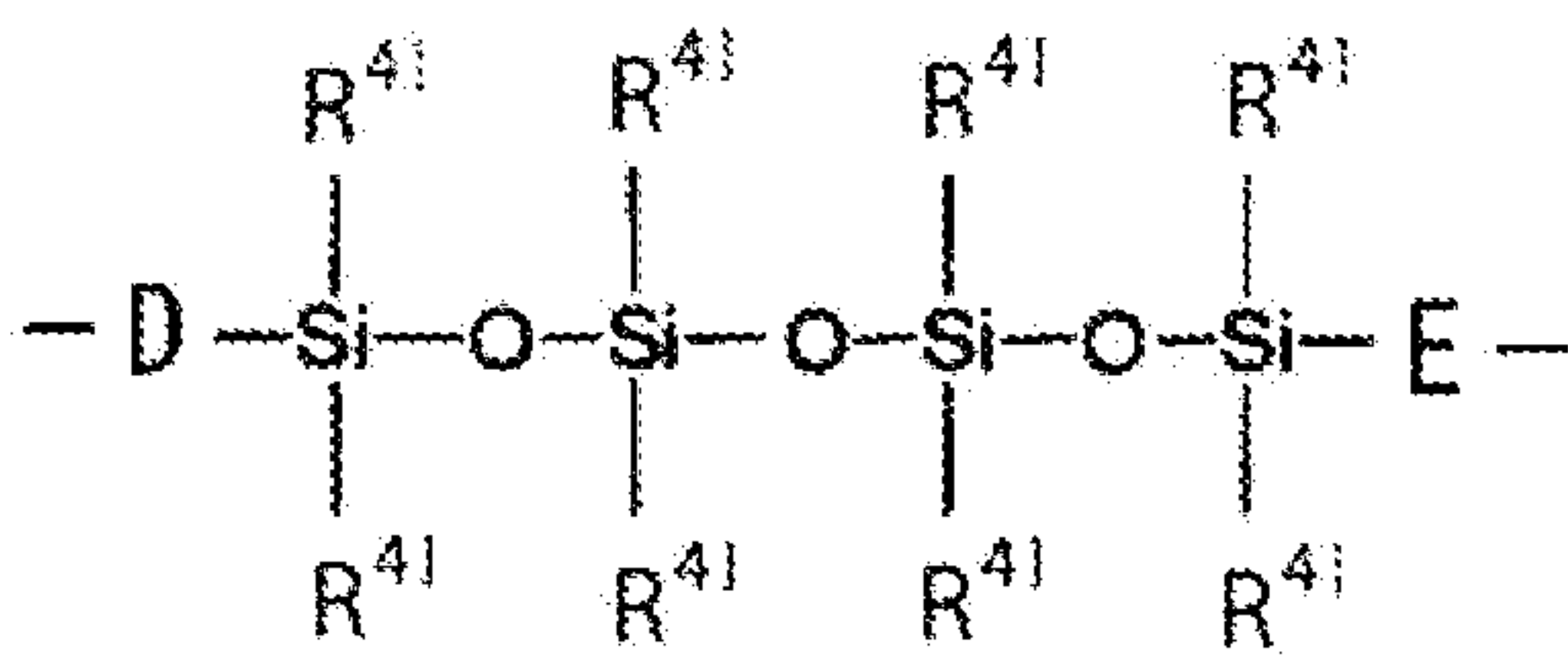
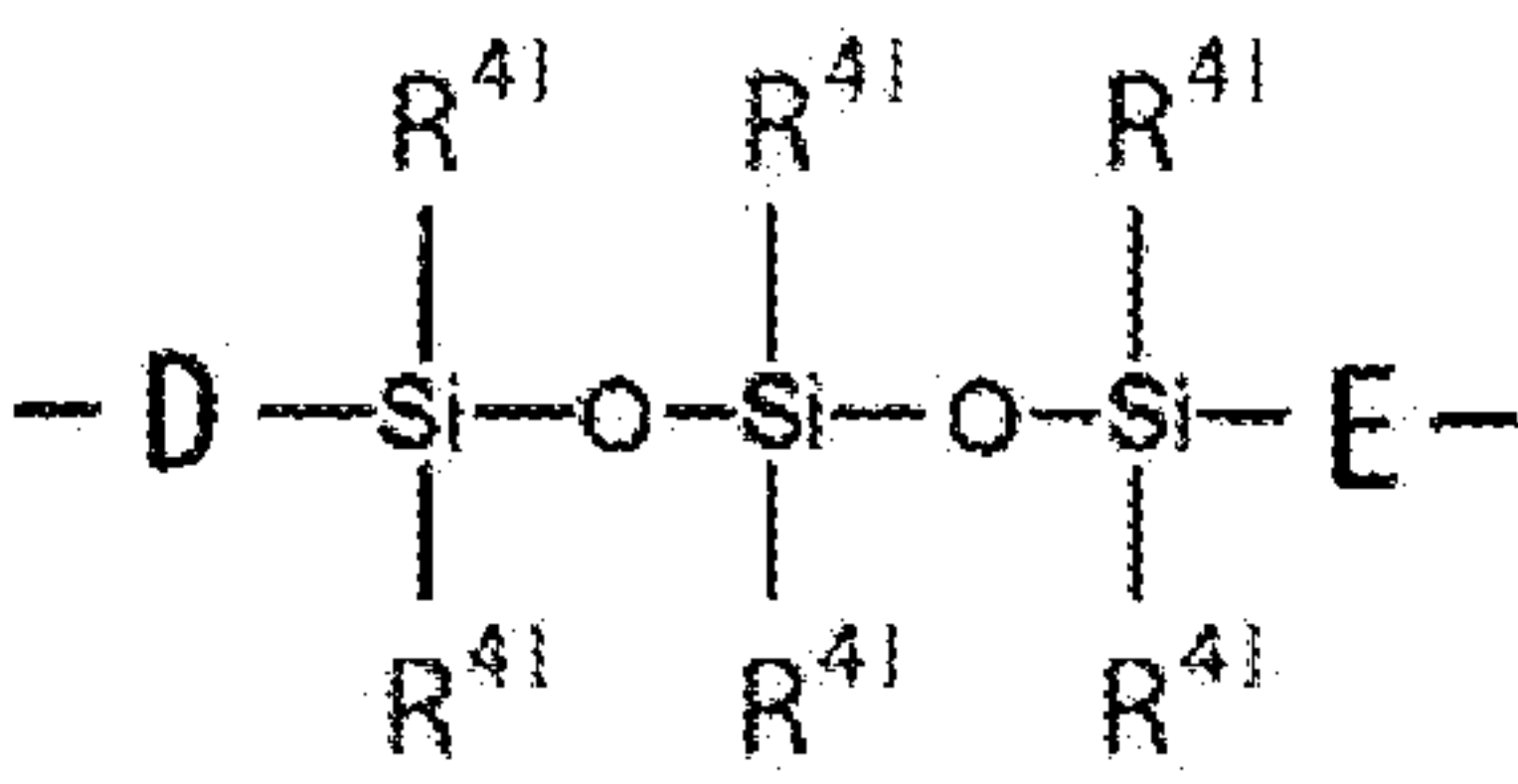
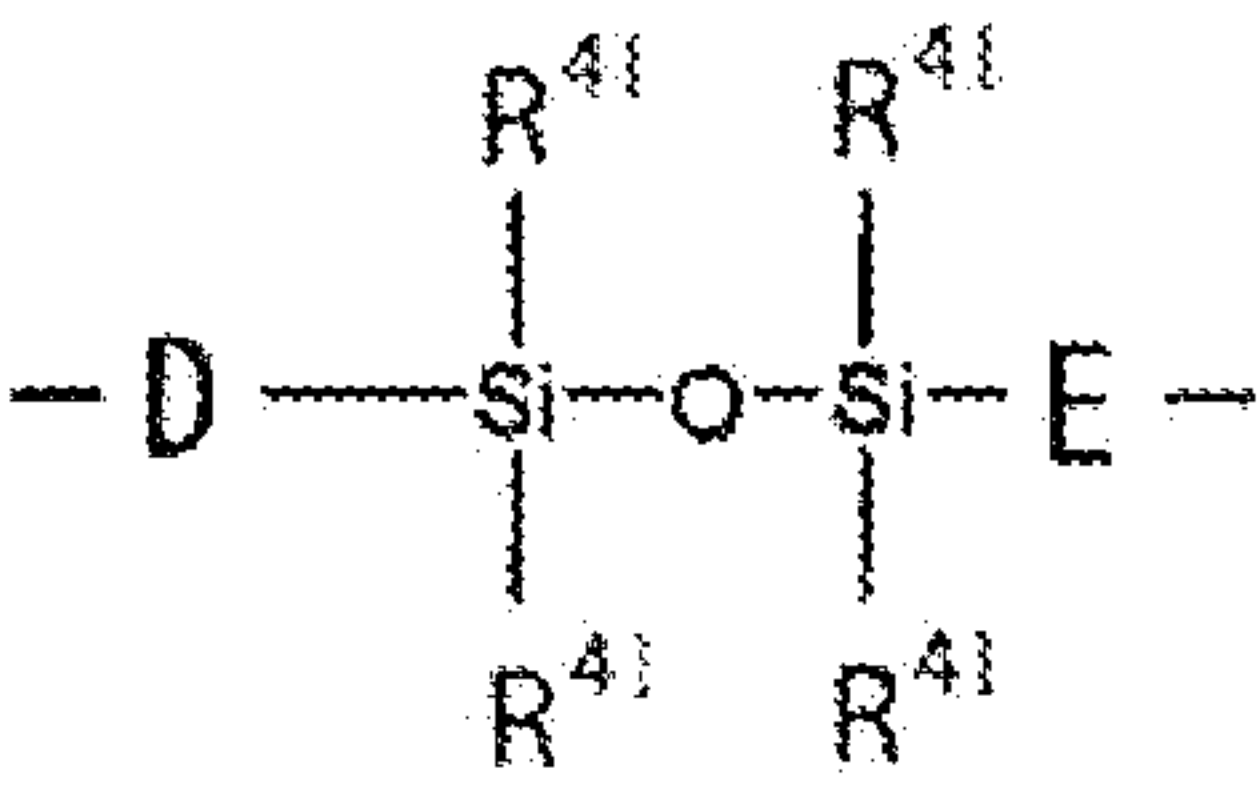
— $(CH_2)_{s5}$ —O— $(CH_2)_{t5}$ — $Si(R^{53})_2$ — $(CH_2)_{u5}$ — $Si(R^{53})_2$ — (C_vH_{2v}) —

[式中、R⁵³、m5、s5、t5およびu5は、上記と同意義であり、v5
は1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数
である。]

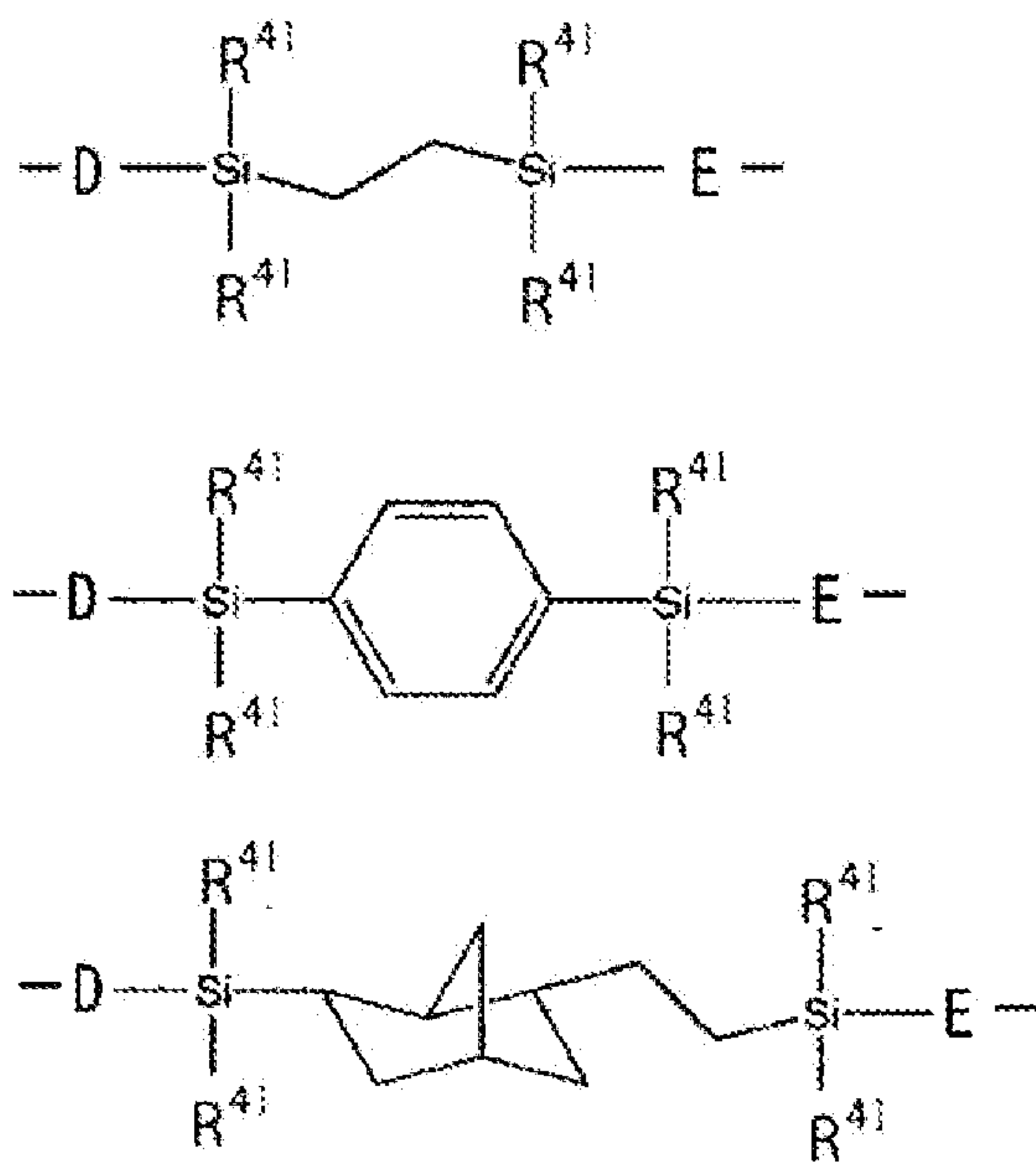
である。

- [0137] 上記式中、 $-(C_vH_{2v})-$ は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ であり得る。
- [0138] 上記 X^A は、それぞれ独立して、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基（好ましくは、 C_{1-3} パーフルオロアルキル基）から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。一の態様において、 X^A は、非置換である。
- [0139] 尚、上記 X^A は、各式の左側が R^{F1} または R^{F2} に結合し、右側が R^{Si} に結合する。
- [0140] 一の態様において、 X^A は、それぞれ独立して、 $-O-C_{1-6}$ アルキレン基以外であり得る。
- [0141] 別の態様において、 X^A としては、例えば下記の基が挙げられる：

[化6]



[化7]



[式中、 R^{41} は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基、または C_{1-6} アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

Dは、

— $CH_2O(CH_2)_2$ —、

— $CH_2O(CH_2)_3$ —、

— $CF_2O(CH_2)_3$ —、

— $(CH_2)_2$ —、

— $(CH_2)_3$ —、

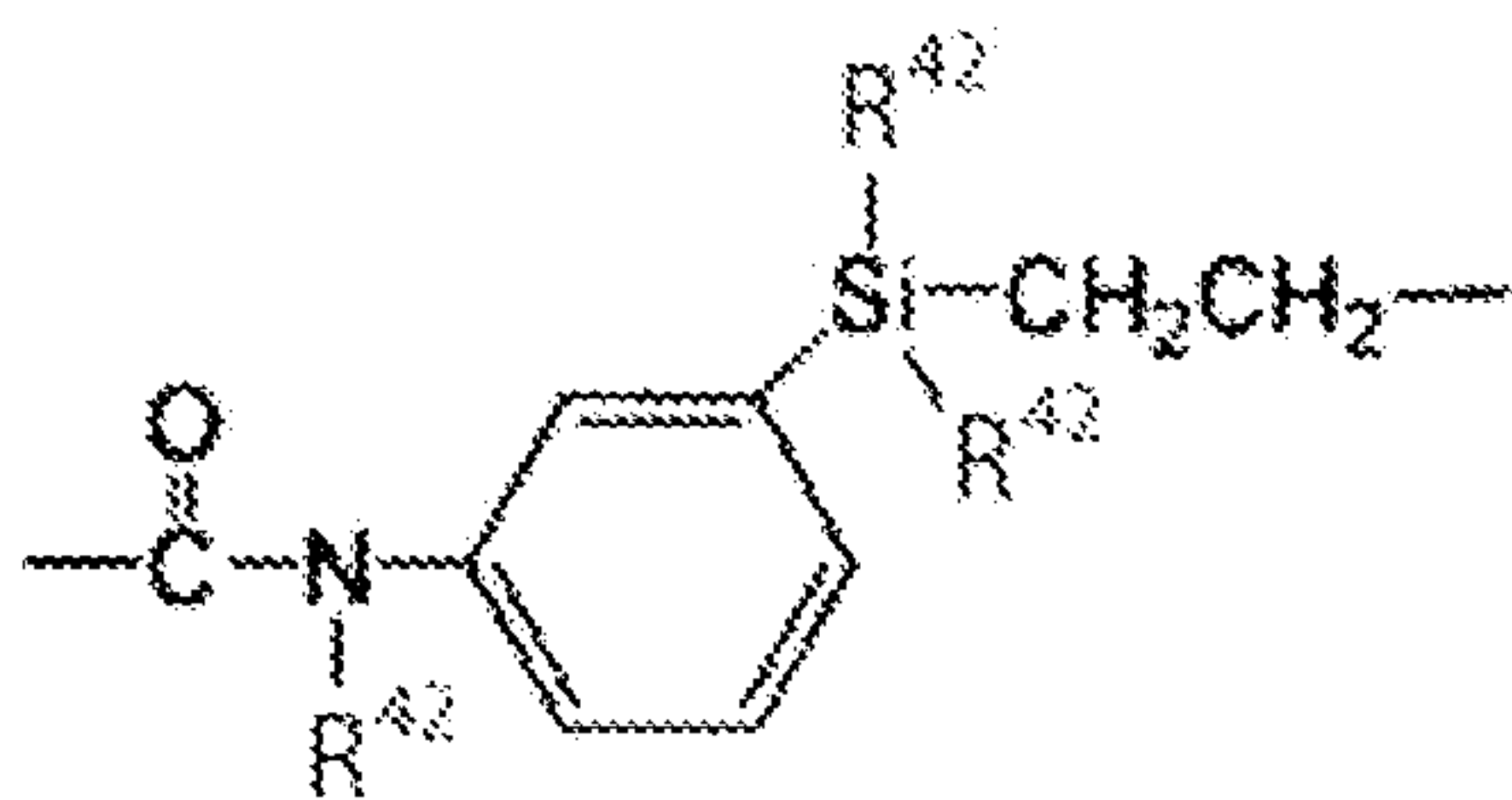
— $(CH_2)_4$ —、

— $CONH(CH_2)_3$ —、

— $CON(CH_3)(CH_2)_3$ —、

— $CON(Ph)(CH_2)_3$ —（式中、Phはフェニルを意味する）、および

[化8]



(式中、 R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、 C_{1-6} のアルキル基または C_{1-6} のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。)

から選択される基であり、

Eは、 $-(CH_2)_n-$ (n は2～6の整数)であり、

Dは、分子主鎖の R^{F1} または R^{F2} に結合し、Eは、 R^{Si} に結合する。]

[0142] 上記 X^A の具体的な例としては、例えば：

単結合、

$-CH_2OCH_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_6-$ 、

$-CF_2-CH_2-O-CH_2-$ 、

$-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_2-$ 、

$-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、

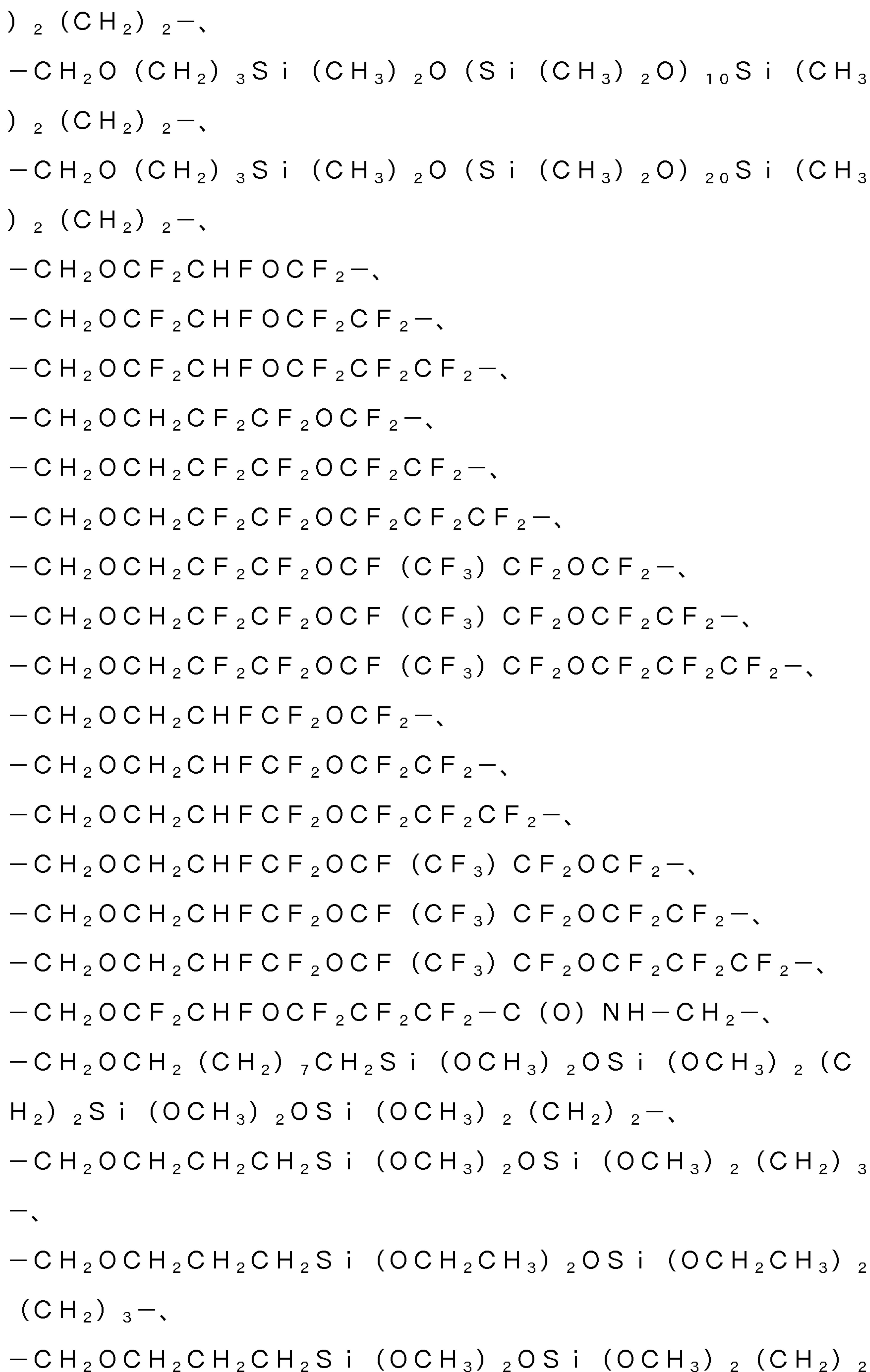
$-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_6-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

$-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2-$



—、

—CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂
(CH₂)₂—、

—(CH₂)₂—Si(CH₃)₂—(CH₂)₂—、

—CH₂—、

—(CH₂)₂—、

—(CH₂)₃—、

—(CH₂)₄—、

—(CH₂)₅—、

—(CH₂)₆—、

—CF₂—CH₂—、

—CF₂—(CH₂)₂—、

—CF₂—(CH₂)₃—、

—CF₂—(CH₂)₄—、

—CF₂—(CH₂)₅—、

—CF₂—(CH₂)₆—、

—CO—、

—CONH—、

—CONH—CH₂—、

—CONH—(CH₂)₂—、

—CONH—(CH₂)₃—、

—CONH—(CH₂)₆—、

—CF₂CONHCH₂—、

—CF₂CONH(CH₂)₂—、

—CF₂CONH(CH₂)₃—、

—CF₂CONH(CH₂)₆—、

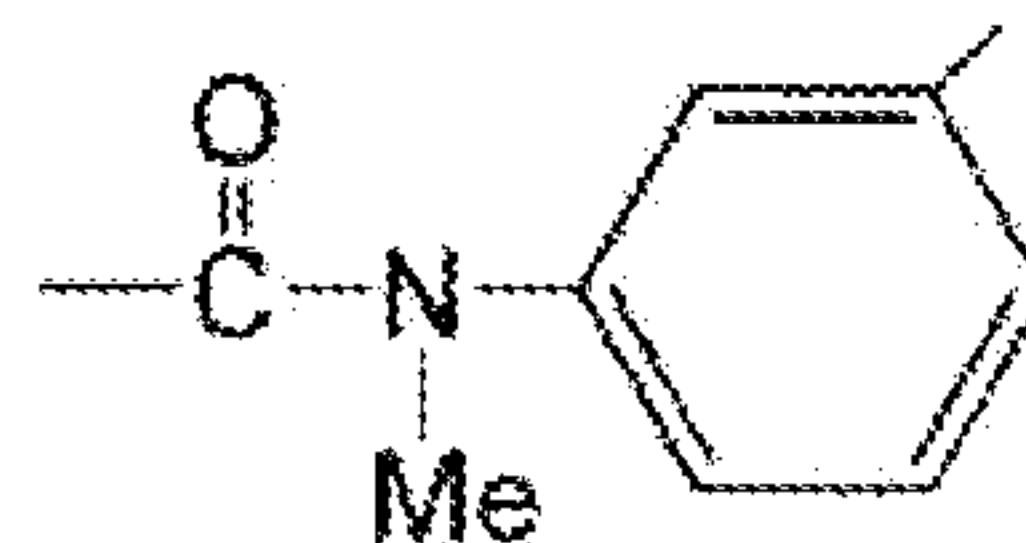
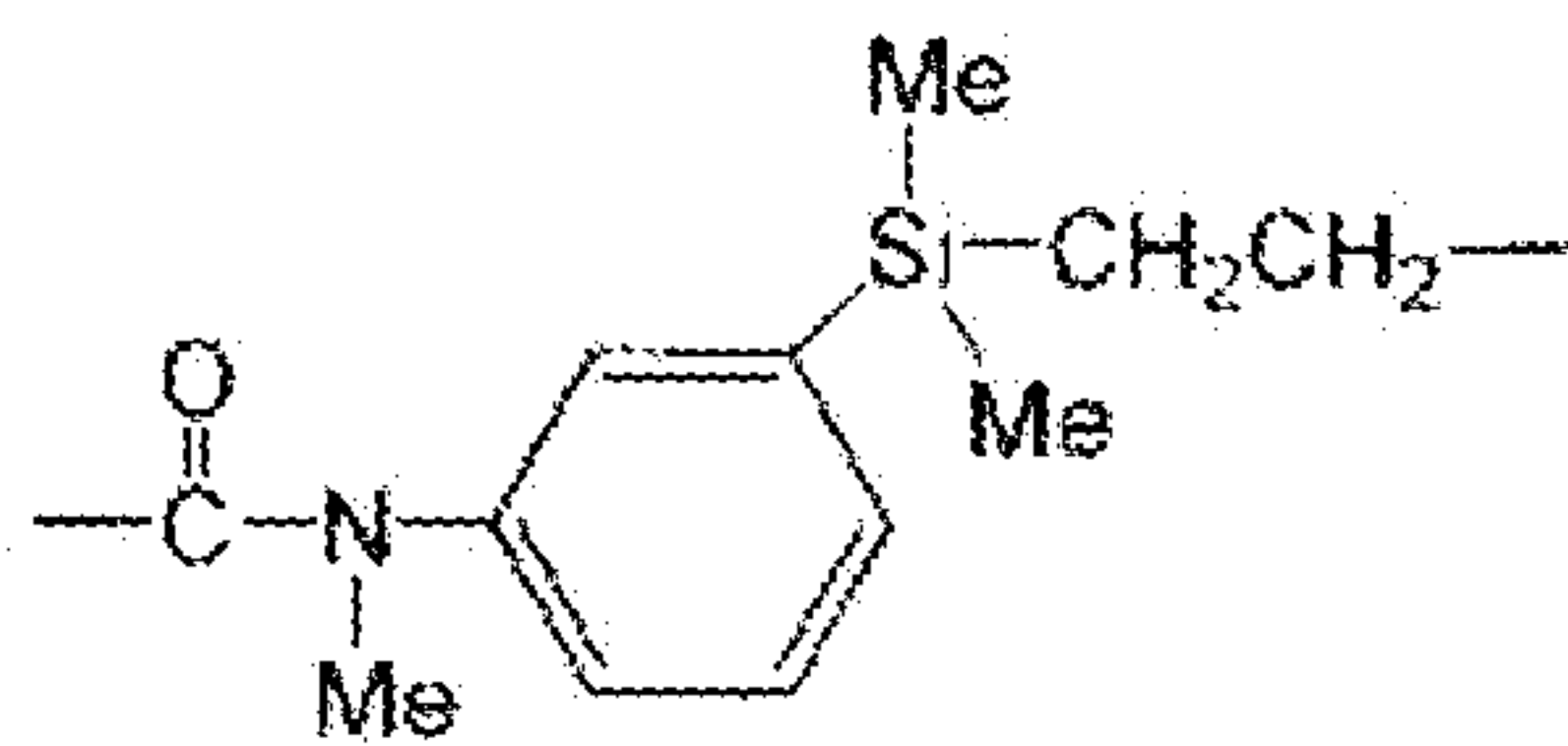
—CON(CH₃)—(CH₂)₃—、

—CON(Ph)—(CH₂)₃—(式中、Phはフェニルを意味する)、

$-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ （式中、Phはフェニルを意味する）、
 $-\text{CF}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CF}_2-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ （式中、Phはフェニルを意味する）
 ）、
 $-\text{CF}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CF}_2-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ （式中、Phはフェニルを意味する）
 ）、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$
 $(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

$-(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-$
 $-CH(CH_3)-$ 、
 $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-$
 $-(CH_2)_3-$ 、
 $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-$
 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-OCH_2-$ 、
 $-O(CH_2)_3-$ 、
 $-OCFHC F_2-$ 、

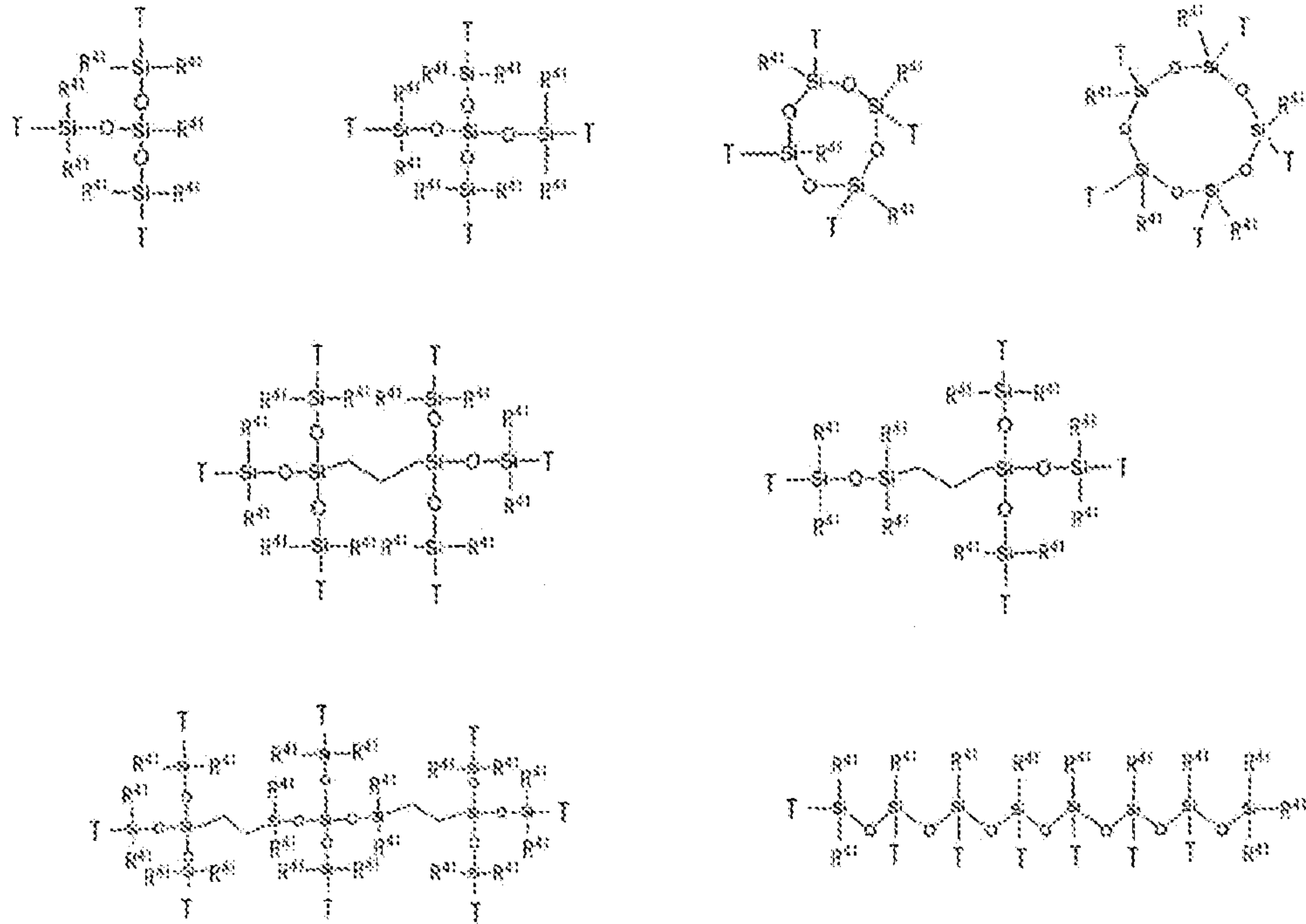
[化9]



などが挙げられる。

[0143] さらに別の態様において、 X^A の例として、下記の基が挙げられる：

[化10]



[式中、

R^{41} は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基、または C_{1-6} アルコキシ基好ましくはメチル基であり；

各 X^{101} 基において、Tのうち任意のいくつかは、分子主鎖の R^{F1} または R^{F2} に結合する以下の基：

— $CH_2O(CH_2)_2$ —、

— $CH_2O(CH_2)_3$ —、

— $CF_2O(CH_2)_3$ —、

— $(CH_2)_2$ —、

— $(CH_2)_3$ —、

— $(CH_2)_4$ —、

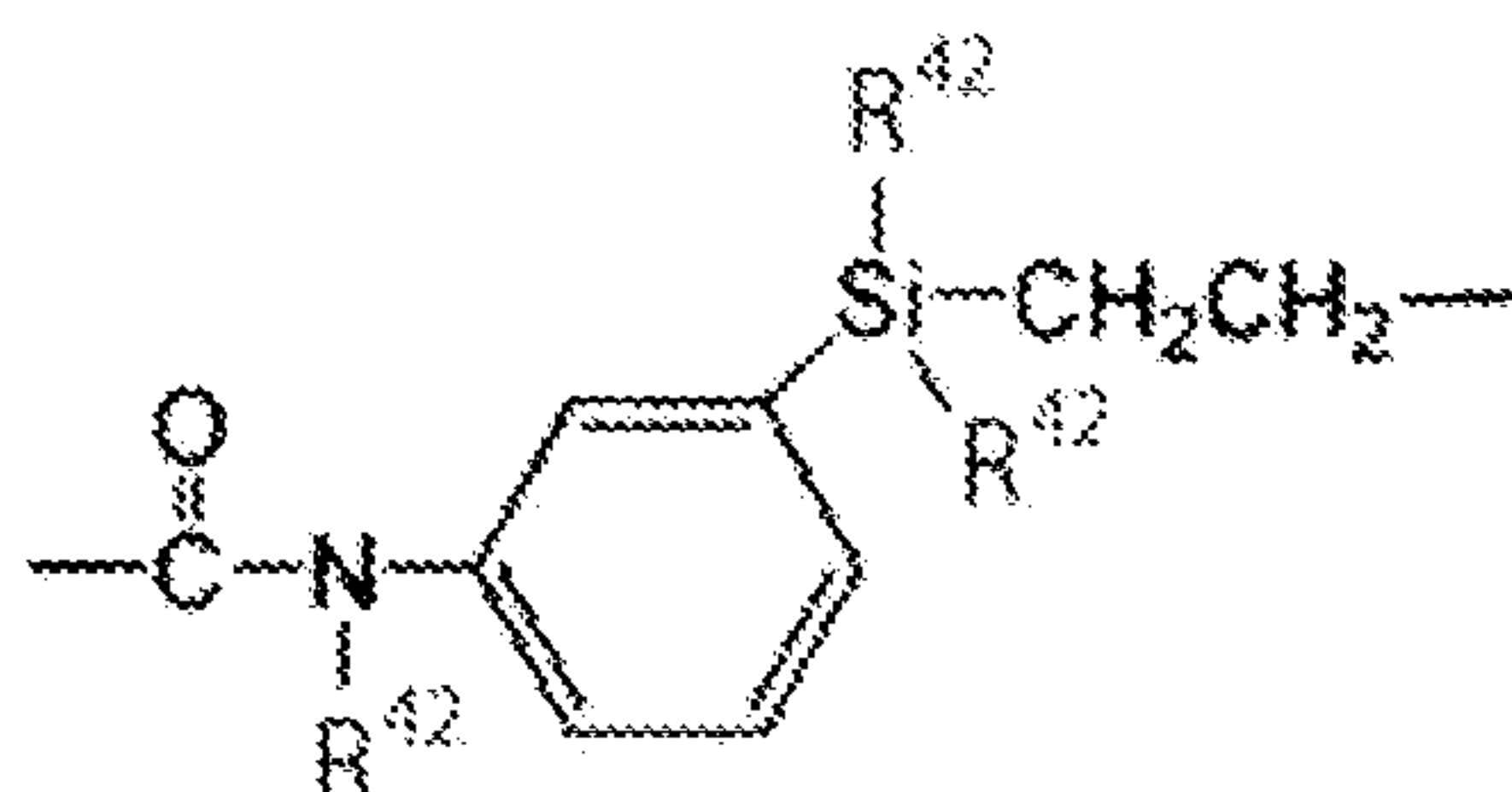
— $CONH(CH_2)_3$ —、

— $CON(CH_3)(CH_2)_3$ —、

— $CON(Ph)(CH_2)_3$ —（式中、Phはフェニルを意味する）、ま

たは

[化11]



[式中、R⁴²は、それぞれ独立して、水素原子、C₁₋₆のアルキル基またはC₁₋₆のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。]

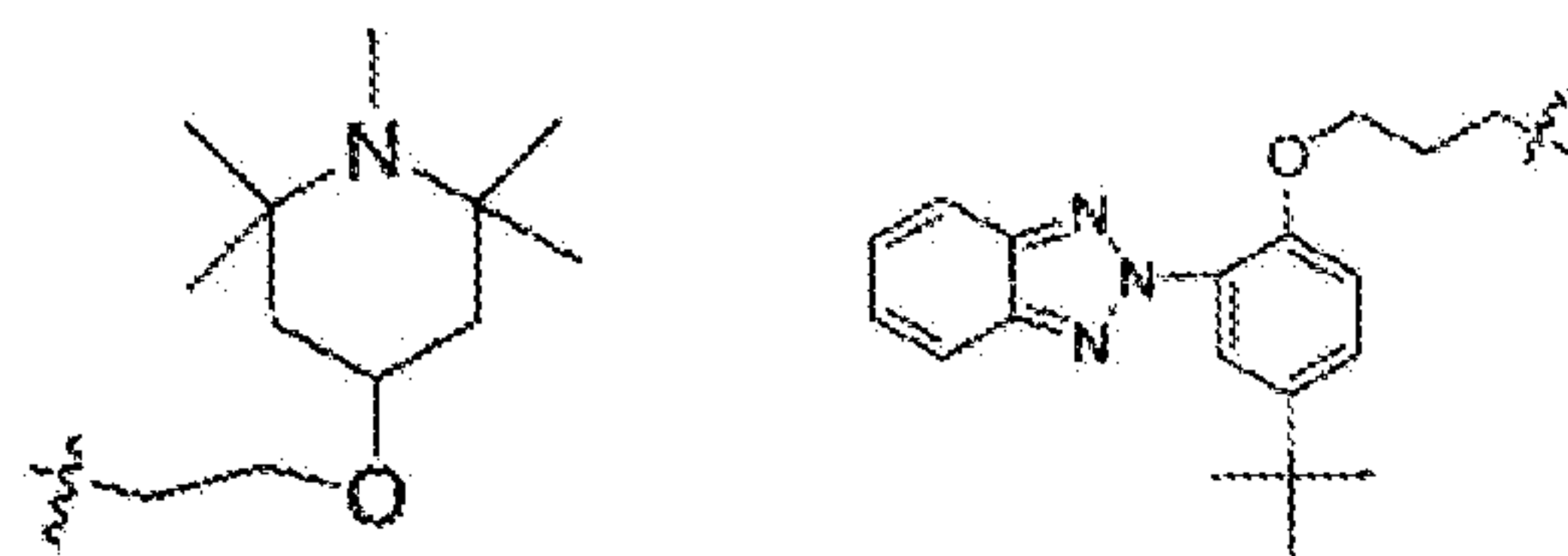
であり、別のTのいくつかは、分子主鎖のR^{Si}に結合し、存在する場合、残りのTは、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基、C₁₋₆アルコキシ基またはラジカル捕捉基または紫外線吸収基である。

[0144] ラジカル捕捉基は、光照射で生じるラジカルを捕捉できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、安息香酸エステル類、サリチル酸フェニル類、クロトン酸類、マロン酸エステル類、オルガノアクリレート類、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、またはトリアジン類の残基が挙げられる。

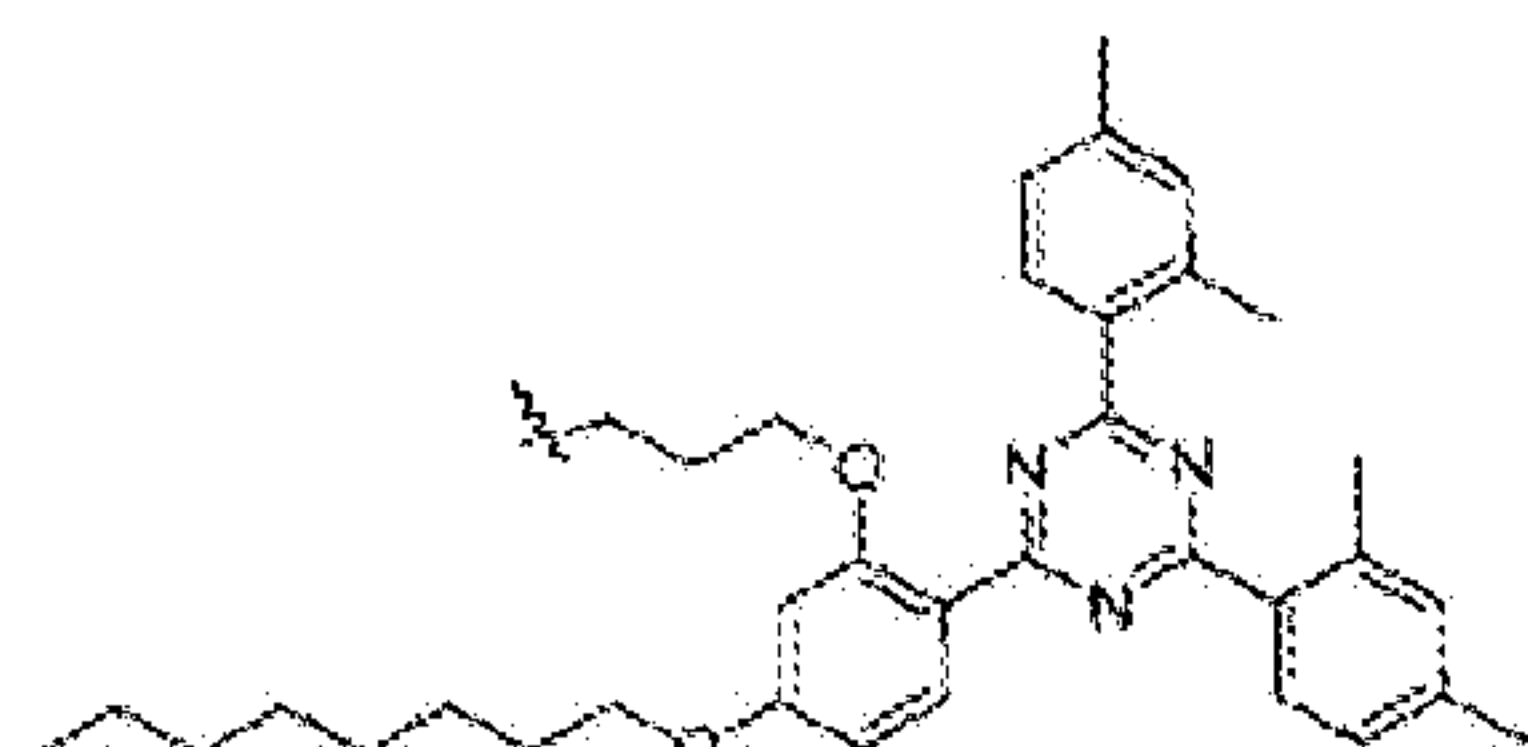
[0145] 紫外線吸収基は、紫外線を吸収できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾトリアゾール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、置換および未置換安息香酸もしくはサリチル酸化合物のエステル類、アクリレートまたはアルコキシシンナメート類、オキサミド類、オキサニリド類、ベンゾキサジノン類、ベンゾキサゾール類の残基が挙げられる。

[0146] 好ましい態様において、好ましいラジカル捕捉基または紫外線吸収基としては、

[化12]



または



が挙げられる。

[0147] この態様において、 X^A は、それぞれ独立して、3～10価の有機基であり得る。

[0148] 上記フルオロポリエーテル基含有化合物の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、例えば1,000～30,000、好ましくは1,500～30,000、より好ましくは2,000～10,000であり、例えば4,500～10,000であってもよい。本明細書において、フルオロポリエーテル基含有化合物の数平均分子量は、 ^{19}F -NMRにより測定される値とする。

[0149] 一の態様において、本開示で用いられる表面処理剤中、含フッ素シラン化合物は、式(1)で表される化合物である。

[0150] 別の態様において、本開示で用いられる表面処理剤中、含フッ素シラン化合物は、式(2)で表される化合物である。

[0151] 別の態様において、本開示で用いられる表面処理剤中、含フッ素シラン化合物は、式(1)で表される化合物および式(2)で表される化合物である。

[0152] 上記式(1)で表される化合物および(2)で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。

[0153] 一の態様において、本開示の電極は、電極材と、その表面に形成されたフ

ルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層から構成される。

[0154] 上記態様における被覆層は、電極材の表面全体に形成されている必要はなく、電極と電解質との接触面に形成されていればよい。好ましくは、被覆層は、電極材の表面全体に形成される。

[0155] 別の態様において、本開示の電極は、表面に形成されたフルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層を有する活物質を含む電極材から構成される。即ち、本開示の電極は、活物質の表面にフルオロポリエーテル基含有化合物の層を形成し、次いで、該活物質を用いて形成された電極である。

[0156] 上記被覆層は、電極または活物質を、フルオロポリエーテル基含有化合物またはフルオロポリエーテル基含有化合物を含む組成物で処理することにより、形成することができる。

[0157] 上記組成物中、上記フルオロポリエーテル基含有化合物は、0.01質量%～99.9質量%、好ましくは0.1質量%～50質量%、より好ましくは0.1質量%～30質量%、さらに好ましくは0.1質量%～20質量%、例えば1質量%～30質量%または5質量%～20質量%含まれ得る。また、上記組成物中、上記フルオロポリエーテル基含有化合物は、溶剤を除いた成分に対して、100モル%（即ち、フルオロポリエーテル基含有化合物のみを含む）であってもよく、1モル%～99.9モル%、好ましくは10モル%～99モル%、より好ましくは30モル%～99モル%、さらに好ましくは50モル%～98モル%、例えば60モル%～95モル%、70モル%～95モル%、または80モル%～95モル%であってもよい。

[0158] 上記組成物中、式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物との合計に対して、式（2）で表される化合物が、0.1モル%以上35モル%以下である。式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物との合計に対する式（2）で表される化合物の含有量の下限は、好ましくは0.1モル%、より好ましくは0.2モル%、さらに好ましくは0.5モル%、さらにより好ましくは1モル%、特に好ましくは2モル%、特別には5モル%であり得る。式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物との

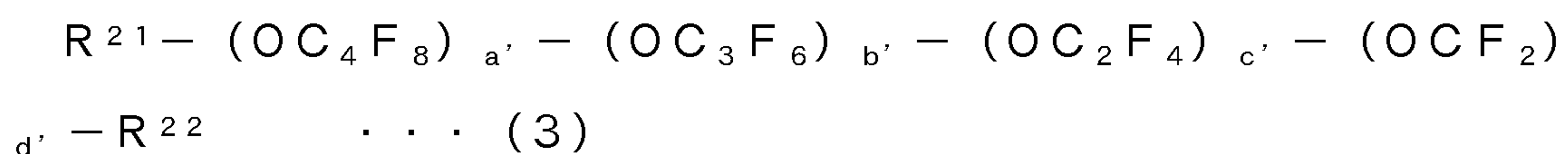
合計に対する式（２）で表される化合物の含有量の上限は、好ましくは３５モル％、より好ましくは３０モル％、さらに好ましくは２０モル％、さらにより好ましくは１５モル％又は１０モル％であり得る。式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物との合計に対する式（２）で表される化合物は、好ましくは０．１モル％以上３０モル％以下、より好ましくは０．１モル％以上２０モル％以下、さらに好ましくは０．２モル％以上１０モル％以下、さらにより好ましくは０．５モル％以上１０モル％以下、特に好ましくは１モル％以上１０モル％以下、例えば２モル％以上１０モル％以下又は５モル％以上１０モル％以下である。式（２）で表される化合物をかかるとする範囲とすることにより、電気特性を向上させることができる。

[0159] 上記組成物は、式（１）または（２）で表される化合物に加え、他の成分を含んでいてもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素オイルとして理解され得る（非反応性の）フルオロポリエーテル化合物、好ましくはパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物（以下、「含フッ素オイル」と言う）、シリコンオイルとして理解され得る（非反応性の）シリコン化合物（以下、「シリコンオイル」と言う）、触媒などが挙げられる。

[0160] 他の成分として、さらに、アルコール、遷移金属、ハロゲン化物イオン、分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物などが挙げられる。

[0161] 好ましい態様において、他の成分は、含フッ素オイルである。

[0162] 上記含フッ素オイルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の一般式（３）で表される化合物（パーフルオロ（ポリ）エーテル化合物）が挙げられる。

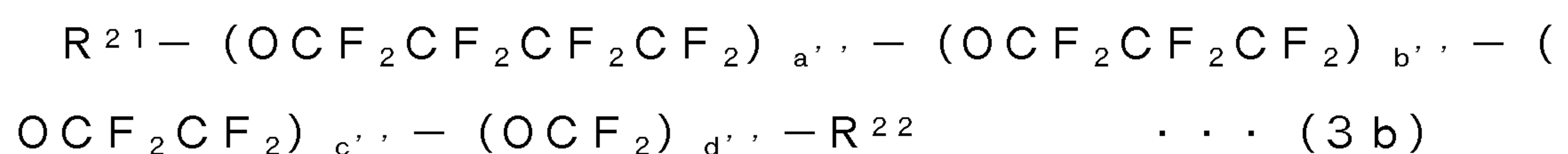
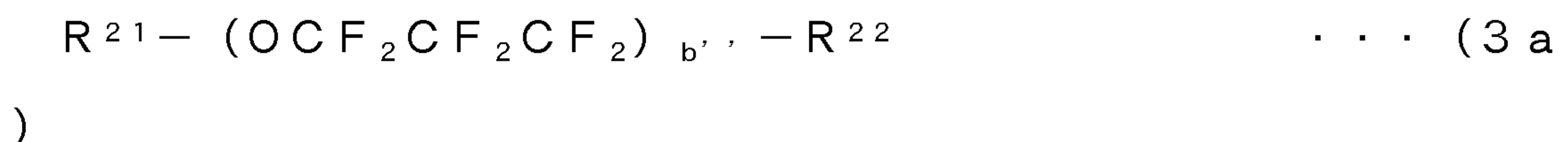


式中、 R^{21} は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）を表し、 R^{22} は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていても

よい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）、フッ素原子または水素原子を表し、 R^{21} および R^{22} は、より好ましくは、それぞれ独立して、 C_{1-3} のパーフルオロアルキル基である。

a' 、 b' 、 c' および d' は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ（ポリ）エーテルの4種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して0以上300以下の整数であって、 a' 、 b' 、 c' および d' の和は少なくとも1、好ましくは1～300、より好ましくは20～300である。添字 a' 、 b' 、 c' または d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_3F_6)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ および $-(OCF(CF_3))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2)-$ である。

[0163] 上記一般式（3）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物の例として、以下の一般式（3a）および（3b）のいずれかで示される化合物（1種または2種以上の混合物であってよい）が挙げられる。



これら式中、 R^{21} および R^{22} は上記の通りであり；式（3a）において、

b'' は 1 以上 100 以下の整数であり；式 (3b) において、 a'' および b'' は、それぞれ独立して 0 以上 30 以下の整数であり、 c'' および d'' はそれぞれ独立して 1 以上 300 以下の整数である。添字 a'' 、 b'' 、 c'' 、 d'' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

[0164] 一の態様において、式 (3b) で表される化合物は、 d'' に対する c'' の比 (c''/d'' 比) が 0.2 以上 2 以下である式 (3b) で表される 1 種またはそれ以上の化合物である。

[0165] 上記含フッ素オイルは、1,000～30,000 の平均分子量を有している。

[0166] 上記組成物中、式 (1) または (2) で表される化合物と、式 (3) で表される化合物との合計に対して、式 (3) で表される化合物は、好ましくは 0.1 モル% 以上 50 モル% 以下、より好ましくは 1 モル% 以上 40 モル% 以下、さらに好ましくは 5 モル% 以上 30 モル% 以下含まれる。

[0167] 上記組成物中、かかるシリコンオイルは、上記フルオロポリエーテル基含有化合物の合計 100 質量部 (2 種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様) に対して、例えば 0～300 質量部、好ましくは 50～200 質量部で含まれ得る。

[0168] 上記触媒としては、酸 (例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等)、塩基 (例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等)、遷移金属 (例えば Ti、Ni、Sn 等) 等が挙げられる。

[0169] 触媒は、上記フルオロポリエーテル基含有化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、被覆層の形成を促進する。

[0170] 上記遷移金属としては、白金、ルテニウム、ロジウム等が挙げられる。

[0171] 上記ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン等が挙げられる。

[0172] 上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、窒素原子、酸素原子、リン原子および硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むことが好ましく、硫黄原子、または窒素原子を含むことがより

好ましい。

[0173] 上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、分子構造内に、アミノ基、アミド基、スルフィニル基、 $P=O$ 基、 $S=O$ 基およびスルホニル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことが好ましく、 $P=O$ 基および $S=O$ 基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことがより好ましい。

[0174] 上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、リン酸アミド化合物、アミド化合物、尿素化合物およびスルホキシド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが好ましく、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン類、リン酸アミド、尿素化合物およびスルホキシド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることがより好ましく、スルホキシド化合物、脂肪族アミン化合物および芳香族アミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが特に好ましく、スルホキシド化合物であることがさらに好ましい。

[0175] 上記脂肪族アミン化合物としては、例えば、ジエチルアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。上記芳香族アミン化合物としては、例えば、アニリン、ピリジン等を挙げることができる。上記リン酸アミド化合物としては、例えば、ヘキサメチルホスホルアミド等を挙げることができる。上記アミド化合物としては、例えば、 N,N -ジエチルアセトアミド、 N,N -ジエチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルホルムアミド、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン等を挙げることができる。上記尿素化合物としては、テトラメチル尿素等を挙げることができる。上記スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラメチレンスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等を挙げることができる。これらの化合物の中で、ジメチルスルホキシド、またはテトラメチレンスルホキシドを用いることが好ましい。

- [0176] 他の成分としては、上記以外に、例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等も挙げられる。
- [0177] 他の成分としては、上記以外に、例えば、炭素数1～6のアルコール化合物が挙げられる。
- [0178] 電極または活物質の表面に、フルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層を形成する方法としては、例えば、電極材または活物質上に、フルオロポリエーテル基含有化合物の膜を形成し、この膜を必要に応じて後処理し、これにより被覆層を形成する方法が挙げられる。
- [0179] 電極材または活物質上に、フルオロポリエーテル基含有化合物の膜を形成する方法は、フルオロポリエーテル基含有化合物を、電極材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。
- [0180] パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、それ自体を直接適用してもよく、あるいは、他の成分、例えば溶媒と混合して組成物として適用してもよい。
- [0181] 上記組成物に用いられる溶媒としては、例えば、以下の溶媒が使用される：
： C_{5-12} のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ-1, 3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ハイドロフルオロカーボン（HFC）（例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc））；ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、HFC-225（アサヒクリン（登録商標）AK225））；ヒド

ロフルオロエーテル (H F E) (例えば、パーフルオロプロピルメチルエーテル ($C_3F_7OCH_3$) (例えば、住友スリーエム株式会社製の N o v e c (商標名) 7 0 0 0)、パーフルオロブチルメチルエーテル ($C_4F_9OCH_3$) (例えば、住友スリーエム株式会社製の N o v e c (商標名) 7 1 0 0)、パーフルオロブチルエチルエーテル ($C_4F_9OC_2H_5$) (例えば、住友スリーエム株式会社製の N o v e c (商標名) 7 2 0 0)、パーフルオロヘキシルメチルエーテル ($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$) (例えば、住友スリーエム株式会社製の N o v e c (商標名) 7 3 0 0) などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル (パーフルオロアルキル基およびアルキル基は直鎖または分枝状であってよい)、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ (例えば、旭硝子株式会社製の アサヒクリン (登録商標) A E - 3 0 0 0))、1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製の バートレル (登録商標) サイオン) など。これらの溶媒は、単独で、または、2 種以上を組み合わせる混合物として用いることができる。さらに、例えば、フルオロポリエーテル基含有シラン化合物の溶解性を調整する等のために、別の溶媒と混合することもできる。

[0182] 上記組成物は、他の成分を含んでいてもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、触媒などが挙げられる。

[0183] 上記触媒としては、酸 (例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等)、塩基 (例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等)、遷移金属 (例えば T i、N i、S n 等) 等が挙げられる。

[0184] 触媒は、フルオロポリエーテル基含有シラン化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、被覆層の形成を促進する。

[0185] 湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピンコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

[0186] 乾燥被覆法の例としては、P V D 法、C V D 法および類似の方法が挙げられる。P V D 法とは、固体原料を真空中で加熱 (真空蒸着) したり、高速の

電子やイオンで照射したりして、物理的エネルギーを固体表面の原子に与えて気化させ、それを電極材上にて再結合させて薄膜を形成する方法である。PVD法としては、特に限定されないが、例えば、蒸着法（通常、真空蒸着法）およびスパッタリング等が挙げられる。蒸着法（通常、真空蒸着法）の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、マイクロ波等を用いた高周波加熱、イオンビームおよび類似の方法が挙げられる。CVD方法の具体例としては、プラズマCVD、光学CVD、熱CVDおよび類似の方法が挙げられる。中でも、PVD法が好ましく、特に蒸着法、例えば抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましく、電子ビーム蒸着がより好ましい。

[0187] 更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

[0188] 一の態様において、電極材または活物質の処理は、浸漬コーティング、スプレーコーティング、またはPVDで行われる。

[0189] 別の態様において、電極材または活物質の処理は、浸漬コーティングで行われる。

[0190] 別の態様において、電極材または活物質の処理は、スプレーコーティングで行われる。

[0191] 別の態様において、電極材または活物質の処理は、PVDで行われる。

[0192] 次に、必要に応じて、膜を後処理する。この後処理は、特に限定されないが、例えば、加熱、水分供給、あるいはこの両方であり得る。

[0193] かかる後処理は、被覆層の耐久性（ひいては、リチウムイオン二次電池のサイクル特性または保存安定性）を向上させるために実施され得るが、必須の工程ではないことに留意されたい。例えば、フルオロポリエーテル基含有化合物を適用した後、そのまま静置しておくだけでもよい。

[0194] 上記のようにして、電極材または活物質上に、フルオロポリエーテル基含有化合物の膜に由来する被覆層が形成される。

[0195] 被覆層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.1～50nm、好ましくは0.3～50nm、より好ましくは0.5～30nm、さらに好ましくは1～10nmの範囲である。厚みをより大きくすることにより、電極

材または活物質と電解質の接触をより効果的に阻害することができ、電気化学デバイスの機能または電気特性を向上させることができる。また、厚みをより小さくすることにより、活物質と電解質の距離を小さくできることから、容量をより大きくすることができる。

[0196] 好ましい態様において、被覆層は単分子膜である。被覆層を単分子膜とすることにより、より薄く、より緻密な膜とすることができ、電気特性の向上と容量の増大をより高いレベルで両立することができる。

[0197] 本開示の電極は、特定の構造を有するフルオロポリエーテル基を有する化合物を含有することにより、電気化学デバイスに用いた場合に、電気特性を向上させる。例えば、本開示の電極は、電池化学デバイスの残存容量保持率の向上、ガス発生抑制、サイクル特性の向上、抵抗増加率の抑制を可能にする。

[0198] <電極材>

上記電極材は、電気化学デバイスの電極の主要部を構成する部材を意味し、各種電気化学デバイスにおいて一般的に用いられる部材である。このような電極材は、当業者であれば、電気化学デバイスの種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、アルカリ金属イオン電池においては、電極材は、活物質（以下、正極活物質及び負極活物質を包含して用いられる）を含有する活物質含有部分であり得る。典型的には、電極材は、活物質含有部分及び集電体から構成され得る。一の態様において、活物質含有部分は、集電体上に層状に存在する。また、電気二重層キャパシタにおいては、電極材は、電解液との界面で電気二重層を形成する部分、例えば炭素又は黒鉛を含有する部分であり得る。

[0199] 上記の電極は、電気化学デバイスにおいて、正極及び負極のいずれとしても用いることができる。正極で使用的した場合、本開示の電極は、電解液の酸化分解を抑制し、電解液の分解による電池の劣化及び正極構造の分解を抑制できる。特に、正極で使用的した場合、本開示の電極は、抵抗増加率を抑制し、残存容量保持率を向上させ、ガス増加率を抑制することができる。また、

負極に使用した場合、本開示の電極は、電極／電解液界面に形成される固体電解質界面（SEI）の構造を安定化し、リチウムイオンの移動を良好にすることで抵抗の上昇を抑制することができる。特に、本開示の電極は、負極で使用した場合、サイクル容量保持率を向上させることができる。

[0200] 上記の電極は、上記のようにその表面にフルオロポリエーテル基含有化合物を含有するので、電気化学デバイスの正極及び／又は負極として用いることにより、電気化学デバイスにおいて、良好な電気特性を達成し得る。

[0201] <電気化学デバイス>

本開示の電極は、種々の電気化学デバイスにおいて用いることができる。

[0202] 従って、本開示はまた、本開示の電極を有して成る電気化学デバイスをも提供する。

電気化学デバイスは、少なくとも一対の電極と、当該一対の電極間を介在する電解液とを有して成るデバイスを意味する。

[0203] 上記電気化学デバイスとしては、特に限定されないが、例えば、電池、電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、電解コンデンサ、電気化学キャパシタ等が挙げられる。

[0204] 上記電池としては、電極と電解液を有する電池であれば特に限定されないが、例えば、アルカリ金属電池、アルカリ金属イオン電池、アルカリ土類金属イオン電池、ラジカル電池、太陽電池、燃料電池等が挙げられる。好ましい態様において、上記電池は、特にアルカリ金属電池、アルカリ金属イオン電池、又はアルカリ土類金属電池であり、例えば、リチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウム電池、リチウム空気電池、ナトリウム硫黄電池、リチウム硫黄電池であり得、好ましくはリチウムイオン電池であり得る。上記の電池は、一次電池であっても、二次電池であってもよい。好ましくは、上記電池は、アルカリ金属イオン二次電池であり、特にリチウムイオン二次電池である。

[0205] 本開示の電気化学デバイスがアルカリ金属イオン二次電池である場合、アルカリ金属イオン二次電池は、アルカリ金属イオン二次電池として一般的な

構造を有し得る。例えば、本開示のアルカリ金属イオン二次電池は、外装ケース中に、正極、負極、セパレータ、電解液等を有し得る。また、本開示のアルカリ金属イオン二次電池は、さらに、正極集電タブ、負極集電タブ、電池蓋等の他の部材、あるいは、内圧開放弁又はPTC素子等の電池を保護するための部材等を有し得る。

[0206] 上記電気化学センサーとしては、自然現象又は人工物の機械的、電磁氣的、熱的、音響的、化学的性質、あるいはそれらで示される空間情報・時間情報を、検出又は測定するセンサーであって、電気化学的原理を応用した電極と電解液を有するセンサーを意味する。かかる電気化学センサーとしては、例えば、アクチュエーター、湿度センサー、ガス濃度センサー、イオン濃度センサー、においセンサー等が挙げられる。

[0207] 上記エレクトロクロミック素子としては、電圧又は電流を加えた場合に可逆的に光学的吸収を生じる素子であって、電気化学的な反応を利用した電極と電解液を有する素子を意味する。かかるエレクトロクロミック素子としては、例えば、電気により色が変わるエレクトロクロミック素子等が挙げられる。

[0208] 上記電気化学スイッチング素子としては、電極と電解液を有する電気化学スイッチング素子であれば特に限定されないが、例えば、電気化学トランジスタ、電界効果型トランジスタ等が挙げられる。

[0209] 上記電解コンデンサとしては、電極と電解液を有する電解コンデンサであれば特に限定されないが、例えば、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられる。

[0210] 上記電気化学キャパシタとしては、電極と電解液を有する電気化学キャパシタであれば特に限定されないが、例えば、電気二重層コンデンサ、レドックスキャパシタ、又はリチウムイオンキャパシタのようなハイブリッドキャパシタ等が挙げられる。

[0211] 本開示の電気化学デバイスは、上記の例示に限定されず、少なくとも一対の電極と、当該一対の電極間を介在する電解液とを有して成るデバイスであ

れば特に限定されない。また、本開示の電気化学デバイスは、少なくとも1つの電極として、表面にフルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極と電解液が用いられていればよく、他の構成は、特記しない限り、従来と同様の構成であり得る。

[0212] 一の態様において、本開示の電気化学デバイスは、一方の電極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。例えば、本開示の電気化学デバイスは、負極にのみまたは正極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。一の態様において、本開示の電気化学デバイスは、正極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。別の態様において、本開示の電気化学デバイスは、正極および負極の両方に本開示の電極を用いたものであり得る。

[0213] 本開示の電気化学デバイスは、上記の例示に限定されず、少なくとも一对の電極と、当該一对の電極間を介在する電解質とを有して成るデバイスであれば特に限定されない。また、本開示の電気化学デバイスは、少なくとも1つの電極として、本開示の電極が用いられていればよく、他の構成は、特記しない限り、従来と同様の構成であり得る。

[0214] <電解液>

電解液は、溶媒に電解質塩が溶解されたものである。

[0215] 本開示で用いられる電解液は、溶媒を含むことが好ましい。

[0216] 上記溶媒は、カーボネート及びカルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

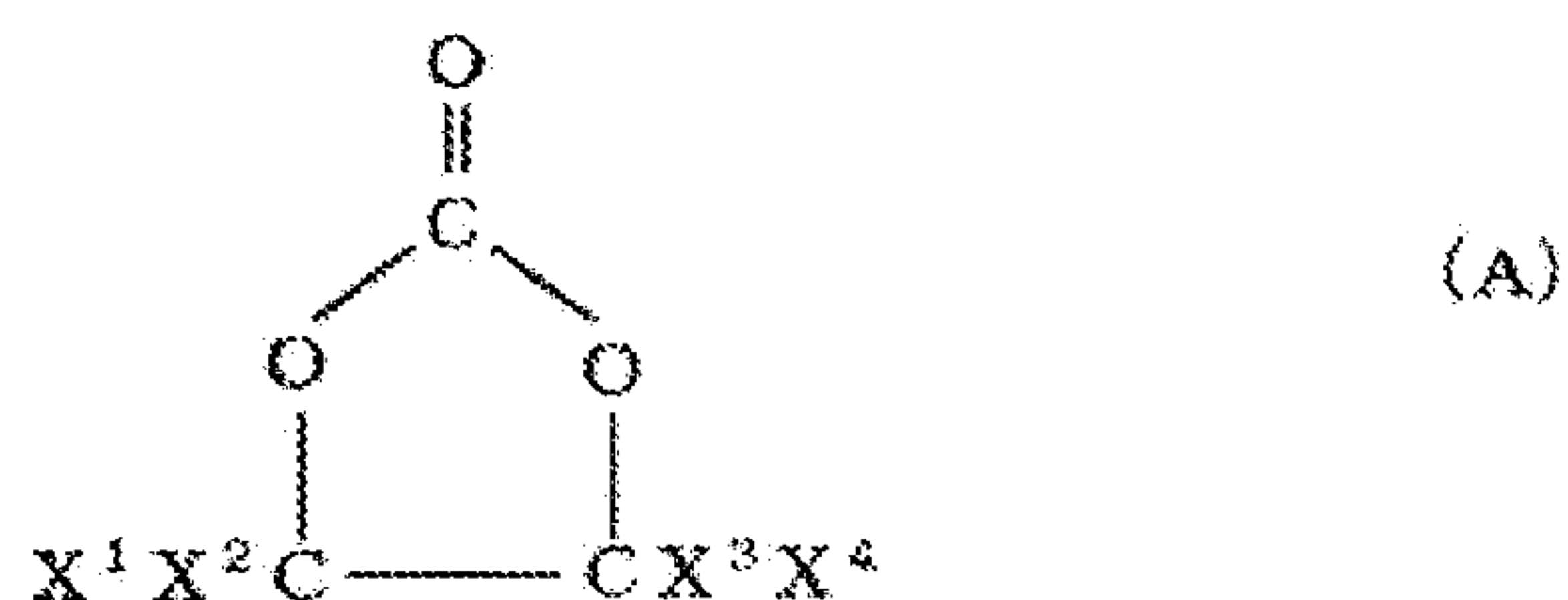
[0217] 上記カーボネートは、環状カーボネートであってもよいし、鎖状カーボネートであってもよい。

[0218] 上記環状カーボネートは、非フッ素化環状カーボネートであってもよいし、フッ素化環状カーボネートであってもよい。

[0219] 上記非フッ素化環状カーボネートとしては、非フッ素化飽和環状カーボネートが挙げられ、炭素数2～6のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートが好ましく、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートがより好ましい。

- [0220] なかでも、上記非フッ素化飽和環状カーボネートとしては、誘電率が高く、粘度が好適となる点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、2, 3-ペンチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0221] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0222] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。
- [0223] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素原子を有する環状カーボネートである。フッ素化環状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。なお、本明細書において「高電圧」とは、4.2 V以上の電圧をいう。また、「高電圧」の上限は4.9 Vが好ましい。
- [0224] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素化飽和環状カーボネートであってもよいし、フッ素化不飽和環状カーボネートであってもよい。
- [0225] 上記フッ素化飽和環状カーボネートは、フッ素原子を有する飽和環状カーボネートであり、具体的には、下記一般式(A)：

[0226] [化13]



(式中、 $X^1 \sim X^4$ は同じか又は異なり、それぞれ $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基を表す。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なく

とも1つは、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基である。)で示される化合物が挙げられる。上記フッ素化アルキル基とは、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CH_2F$ 等である。

[0227] 上記フッ素化飽和環状カーボネートを含むと、本開示で用いられる電解液を高電圧リチウムイオン二次電池等に適用した場合電解液の耐酸化性が向上し、安定で優れた充放電特性が得られる。なお、本明細書中で「エーテル結合」は、 $-O-$ で表される結合である。

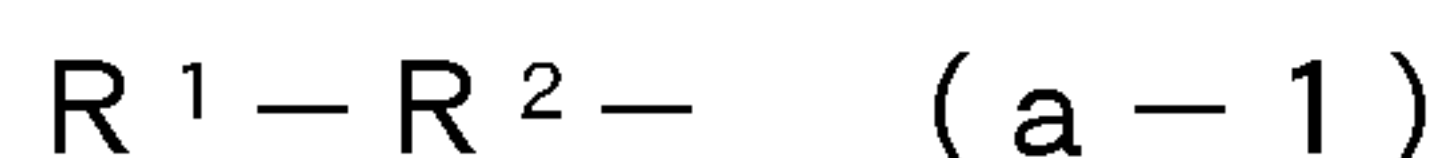
[0228] 誘電率、耐酸化性が良好な点から、 $X^1 \sim X^4$ の1つ又は2つが、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基であることが好ましい。

[0229] 低温での粘性の低下、引火点の上昇、更には電解質塩の溶解性の向上が期待できることから、 $X^1 \sim X^4$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、フッ素化アルキル基(a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)、又は、フッ素化アルコキシ基(c)であることが好ましい。

[0230] 上記フッ素化アルキル基(a)は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。フッ素化アルキル基(a)の炭素数は、1~20が好ましく、1~17がより好ましく、1~7が更に好ましく、1~5が特に好ましい。炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりするおそれがあり、炭素数が少な過ぎると、電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、更には粘性の増大等がみられることがある。

[0231] 上記フッ素化アルキル基(a)のうち、炭素数が1のものとしては、 CFH_2- 、 CF_2H- 、 CF_3- が挙げられる。特に、 CF_2H- 又は CF_3- が高温保存特性上好ましく、 CF_3- が最も好ましい。

[0232] 上記フッ素化アルキル基(a)のうち、炭素数が2以上のものとしては、下記一般式(a-1)：



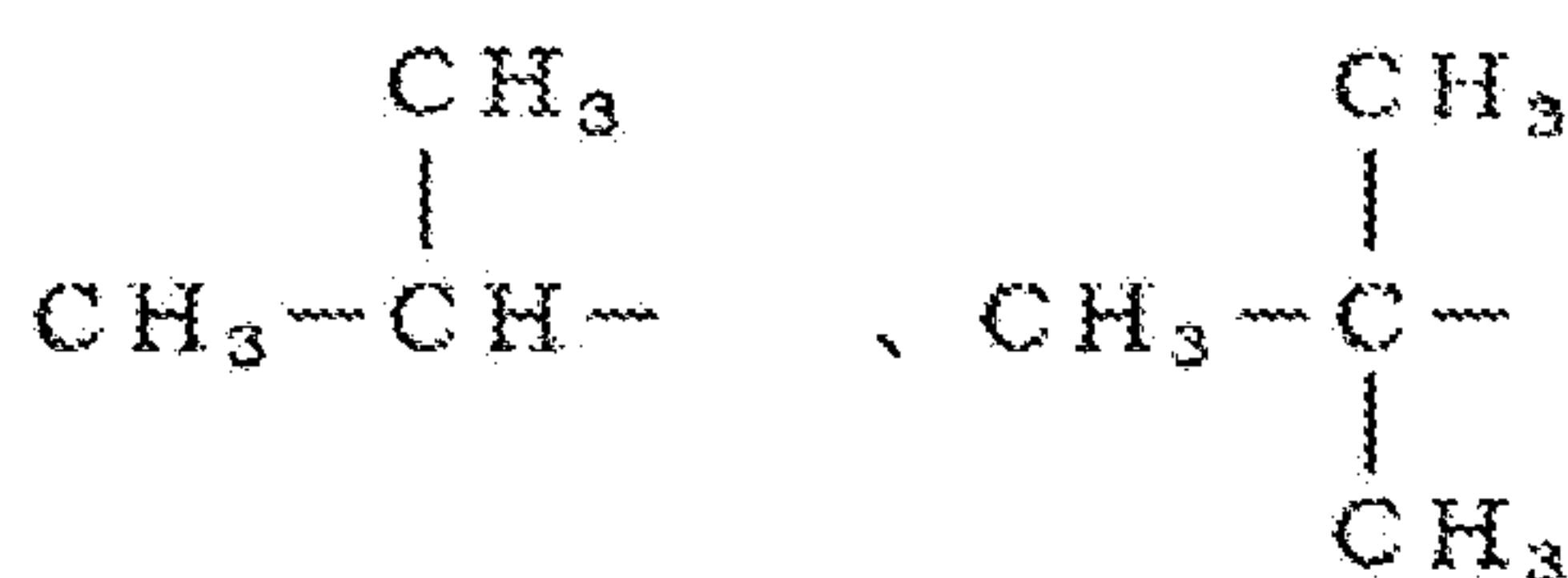
(式中、 R^1 はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基； R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方はフッ素原子を有している)で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

なお、 R^1 及び R^2 は、更に、炭素原子、水素原子及びフッ素原子以外の、その他の原子を有していてもよい。

[0233] R^1 は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。
 R^1 としては、炭素数1～16の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。
 R^1 の炭素数としては、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

[0234] R^1 として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、

[0235] [化14]



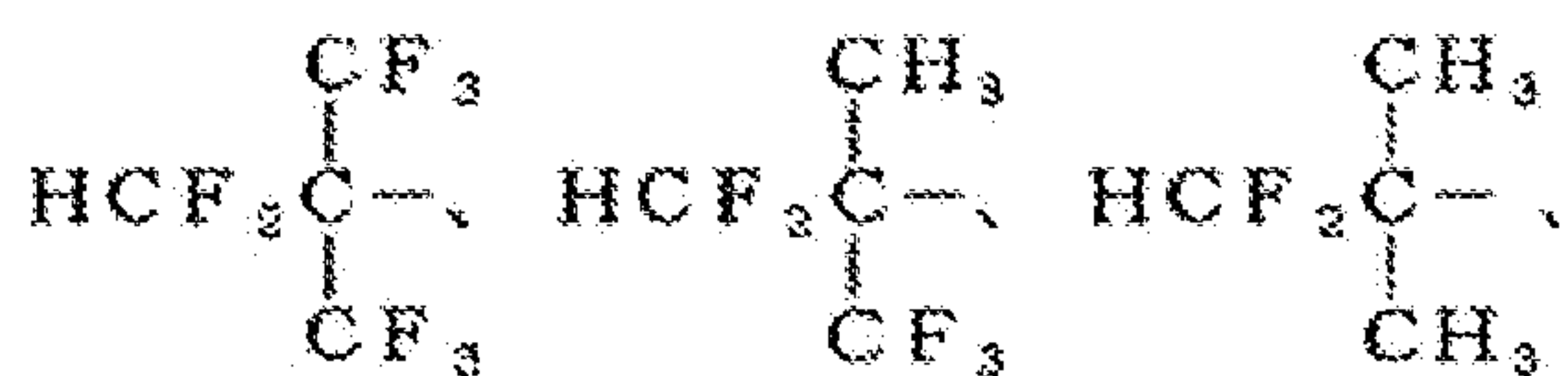
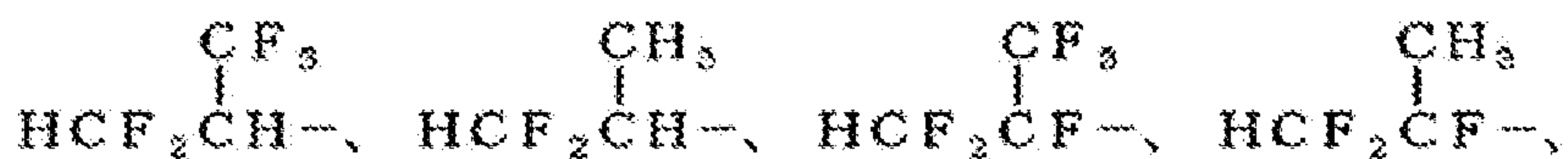
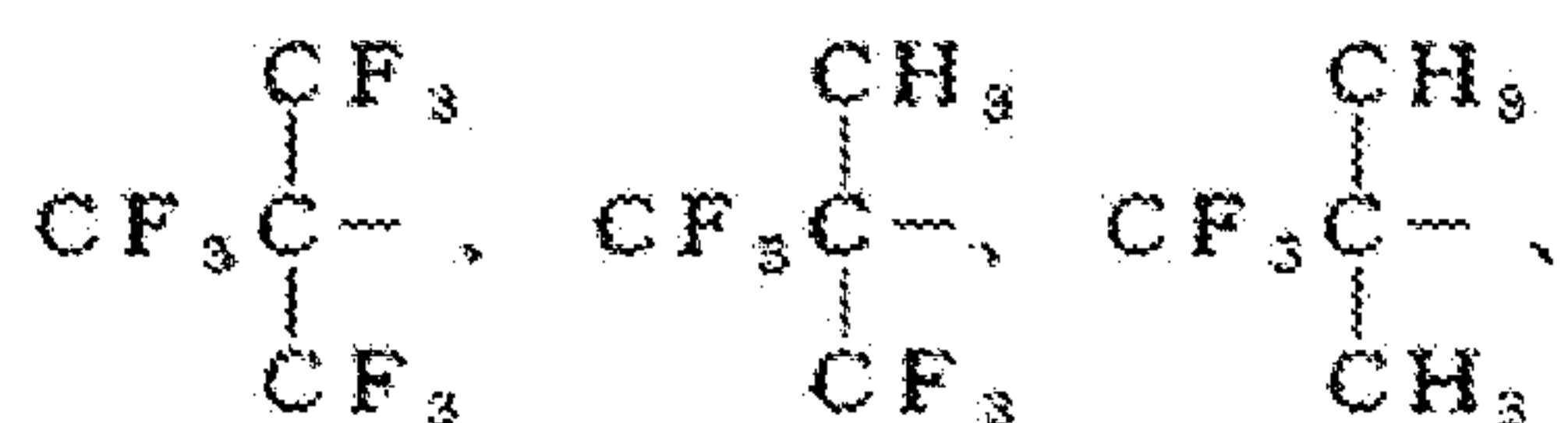
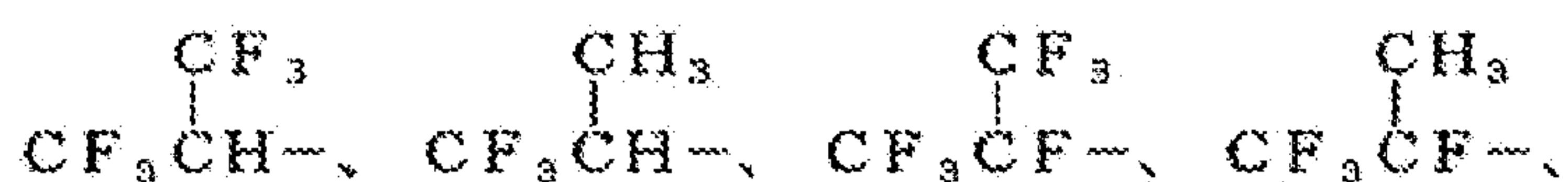
[0236] 等が挙げられる。

[0237] また、 R^1 がフッ素原子を有する直鎖状のアルキル基である場合、 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2CH_2

CF_2CH_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

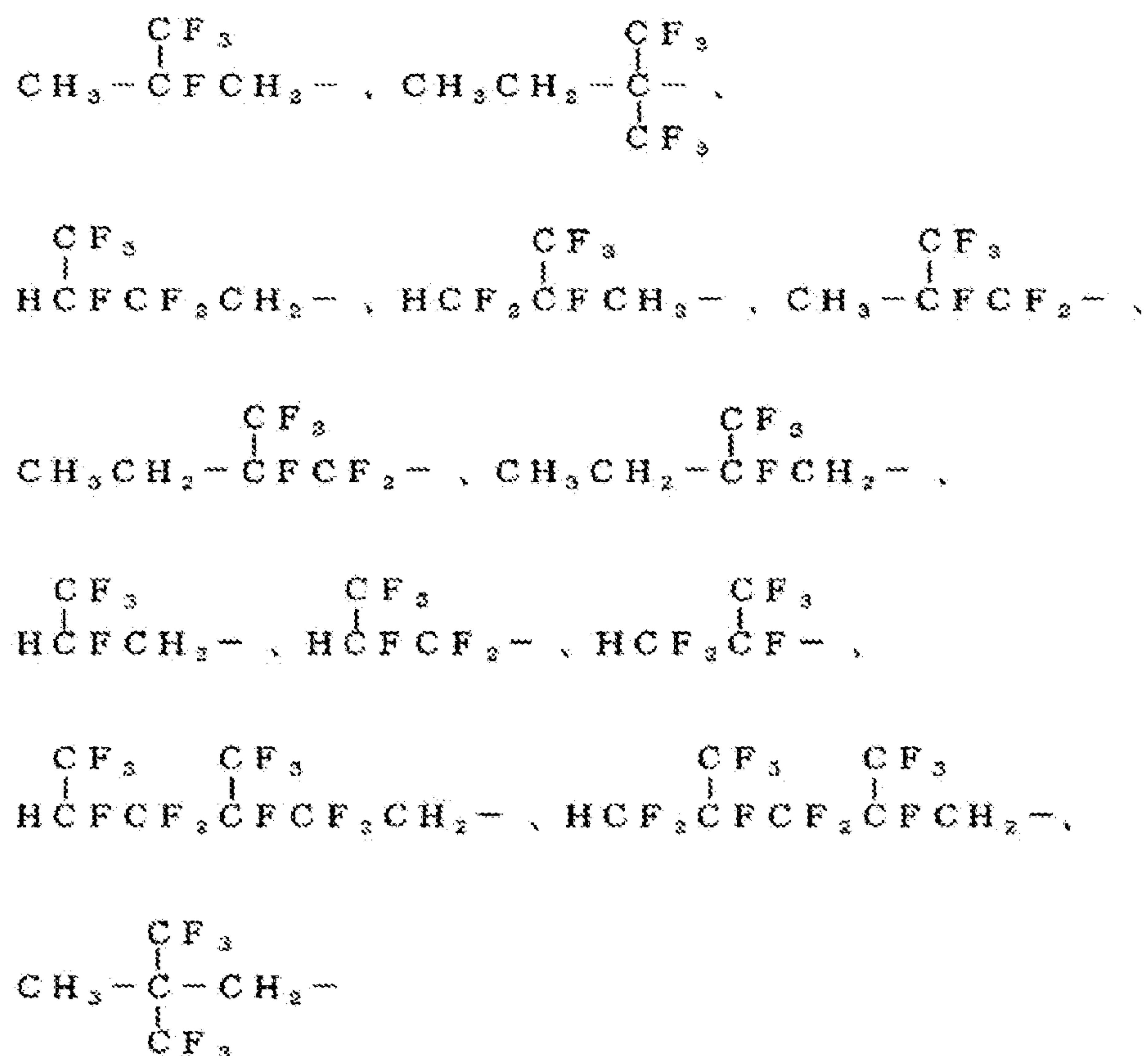
[0238] また、 R^1 がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、

[0239] [化15]



[0240]

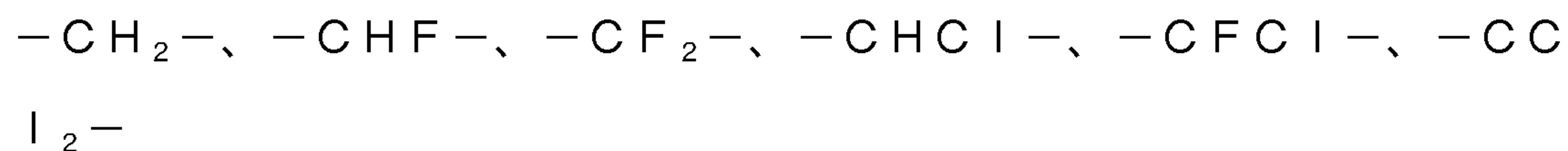
[化16]



等が好ましく挙げられる。ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない（1個）かゼロであることがより好ましい。

- [0241] R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基である。
 R^2 は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一列を下記に示す。
 R^2 はこれらの単独又は組合せで構成される。

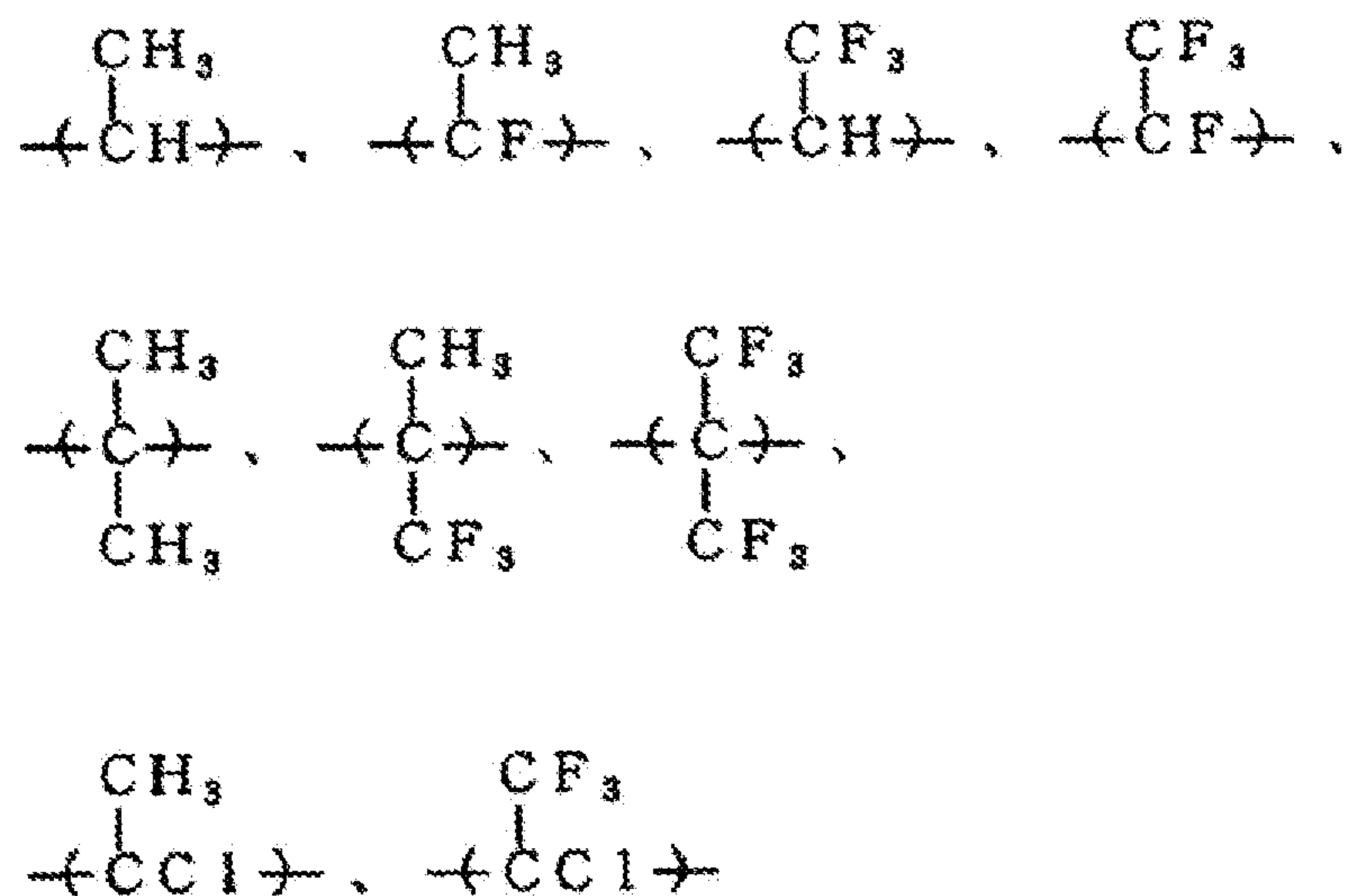
[0242] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0243] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0244]

[化17]



[0245] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

[0246] R²は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも—CH₂—、—CH₂CH₂—又は—CF₂—が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、—CH₂—又は—CH₂CH₂—がより好ましい。

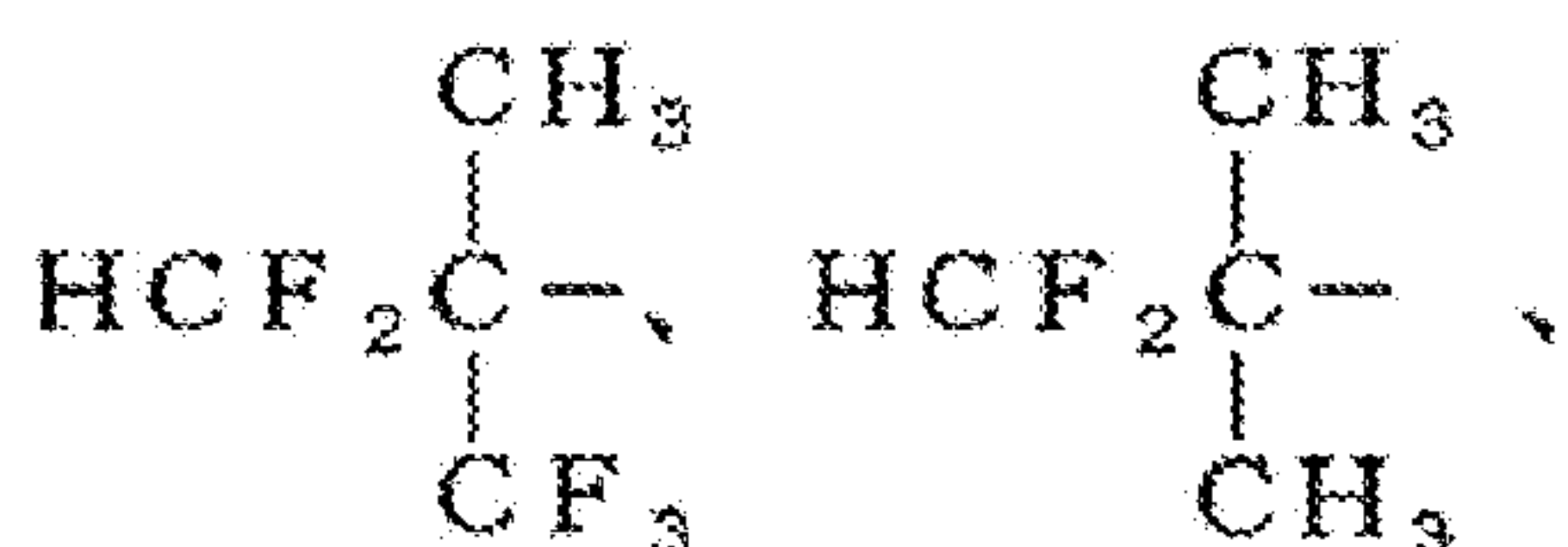
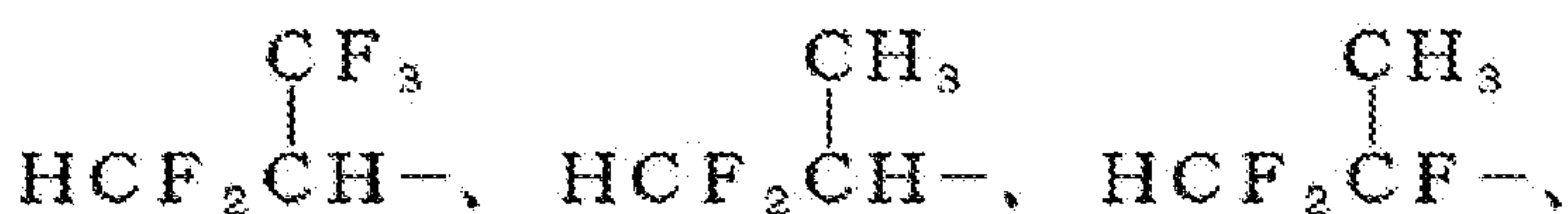
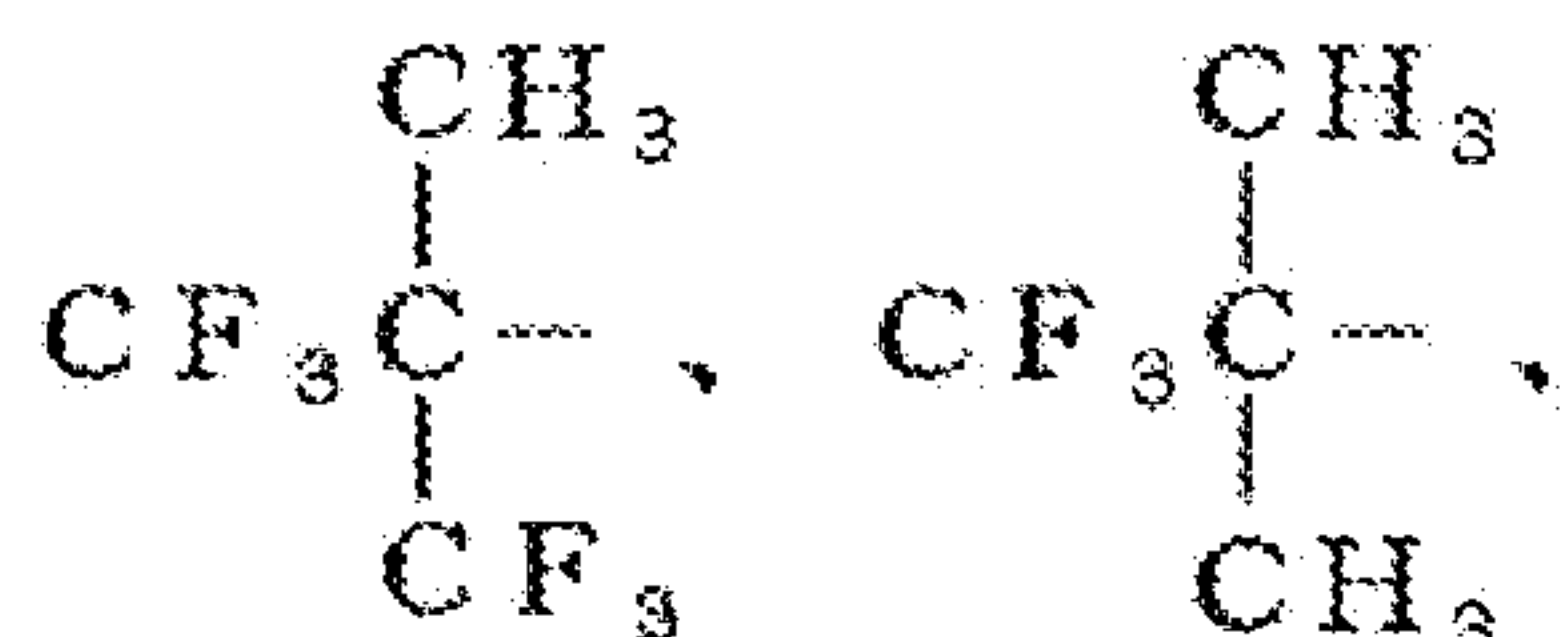
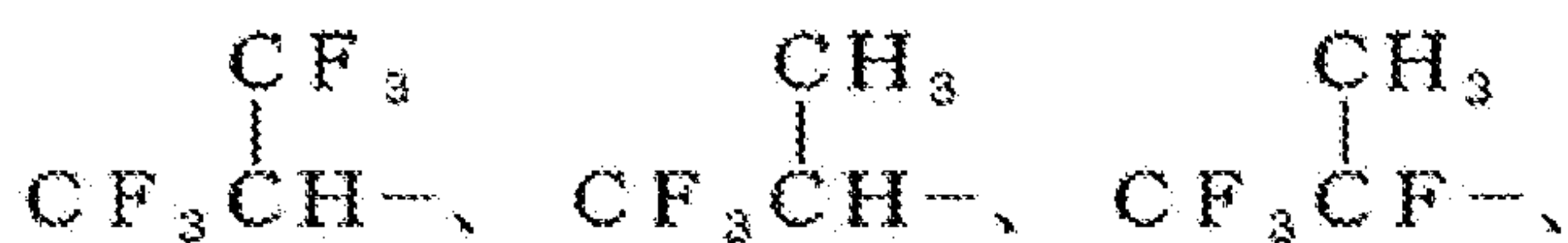
[0247] R²は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも1つ含んでなるものであり、一般式—(CX^aX^b)—(X^aはH、F、CH₃又はCF₃；X^bはCH₃又はCF₃。ただし、X^bがCF₃の場合、X^aはH又はCH₃である)で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

[0248] 好ましいフッ素化アルキル基(a)としては、例えば、下記の基等が挙げられる。

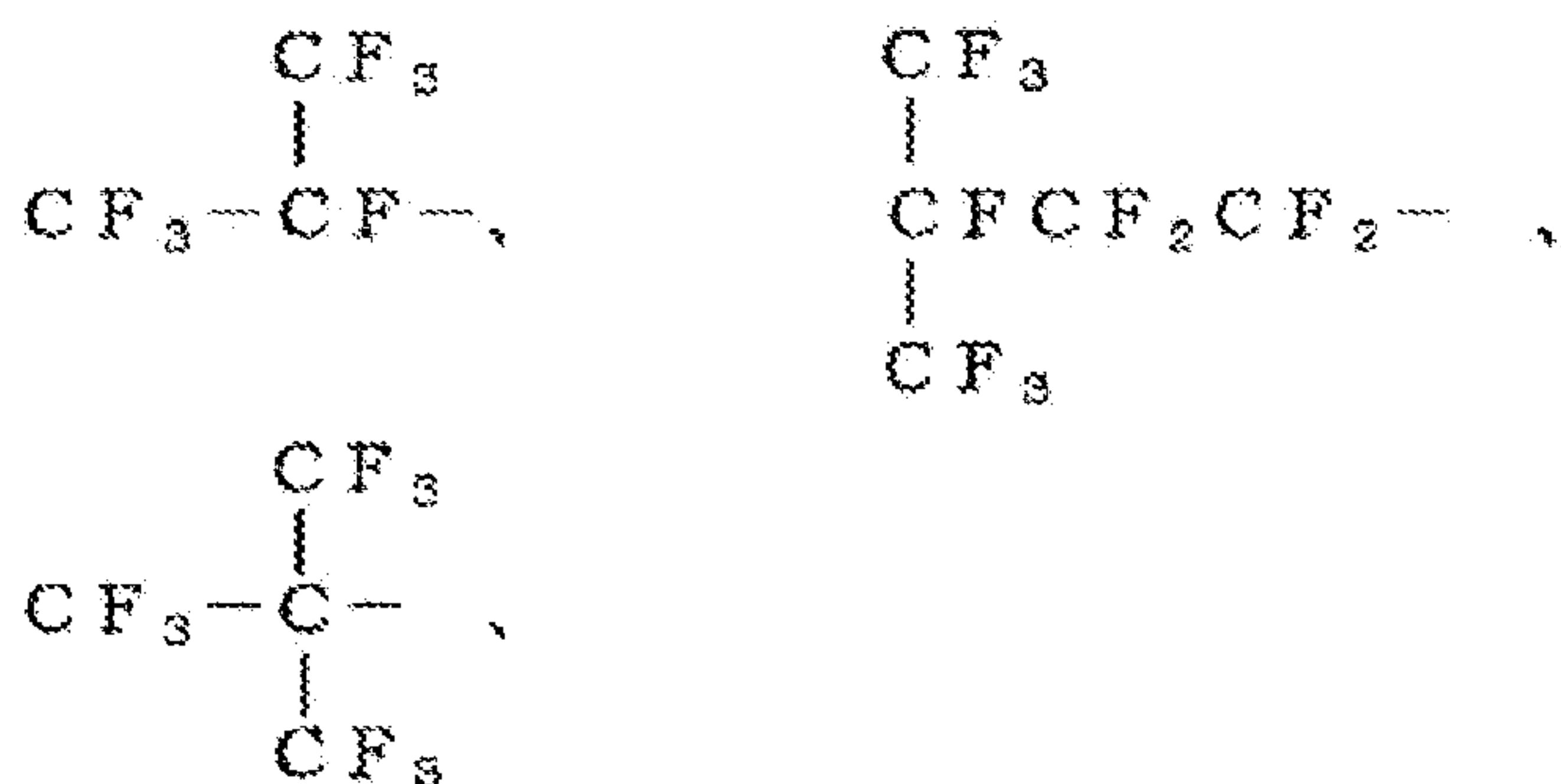
[0249] CF₃CF₂—、HCF₂CF₂—、H₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂—、CF₃CHF—、CH₃CHF—、CF₃CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CF₂—、H₂CF₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂CF₂—、

[0250]

[化18]



[0251] [化19]

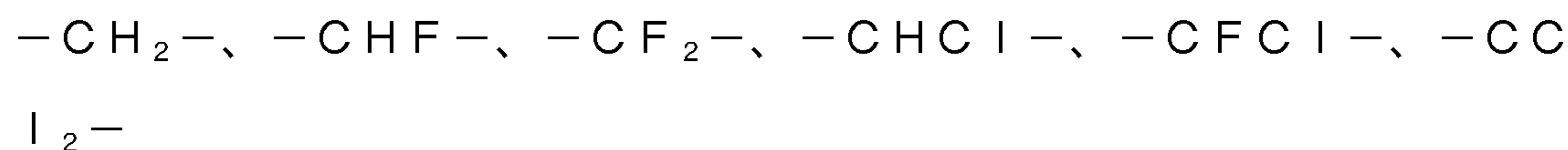


[0252] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）は、エーテル結合を有するアルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）は、炭素数が2～17であることが好ましい。炭素数が多過ぎると、上記フッ素化飽和環状カーボネートの粘性が高くなり、また、フッ素含有基が多くなることから、誘電率の低下による電解質塩の溶解性低下や、他の溶剤との相溶性の低下がみられることがある。この観点から上記エーテル結合を有するフッ

素化アルキル基（b）の炭素数は2～10がより好ましく、2～7が更に好ましい。

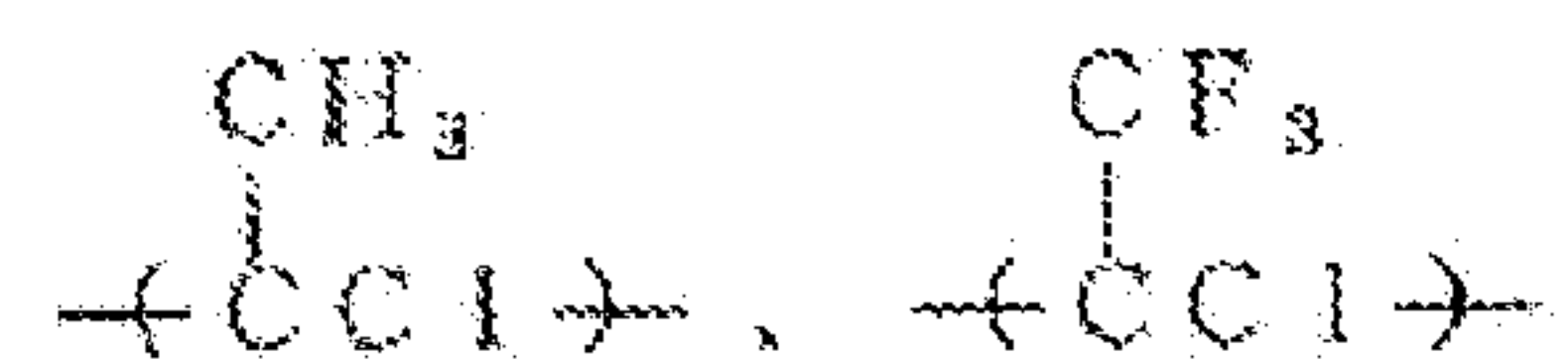
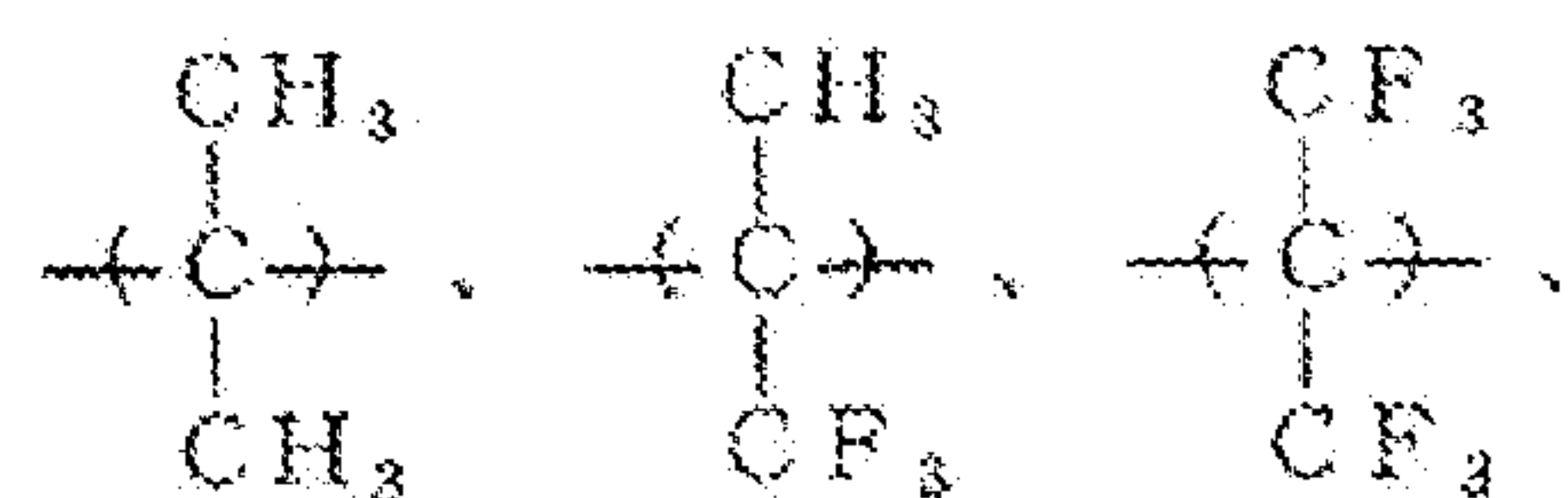
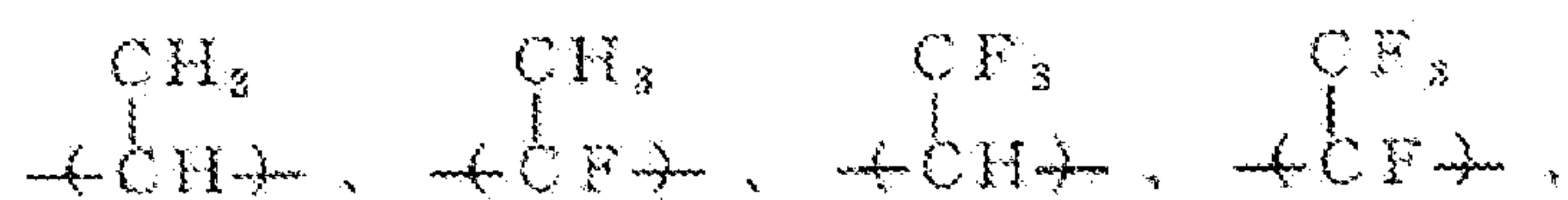
[0253] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）のエーテル部分を構成するアルキレン基は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基でよい。そうした直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。

[0254] （i）直鎖状の最小構造単位：



[0255] （ii）分岐鎖状の最小構造単位：

[0256] [化20]



[0257] アルキレン基は、これらの最小構造単位単独で構成されてもよく、直鎖状（i）同士、分岐鎖状（ii）同士、又は、直鎖状（i）と分岐鎖状（ii）との組み合わせにより構成されてもよい。好ましい具体例は、後述する。

[0258] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

[0259] 更に好ましいエーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）としては、一般式（b-1）：



(式中、 R^3 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～6のアルキル基； R^4 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基； n_1 は1～3の整数；ただし、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つはフッ素原子を有している)で示されるものが挙げられる。

[0260] R^3 及び R^4 としては以下のものが例示でき、これらを適宜組み合わせて、上記一般式(b-1)で表されるエーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)を構成することができるが、これらのみに限定されるものではない。

[0261] (1) R^3 としては、一般式： $X^{\circ}_3C-(R^5)_{n_2}-$ (3つの X° は同じか又は異なりいずれもH又はF； R^5 は炭素数1～5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； n_2 は0又は1)で表されるアルキル基が好ましい。

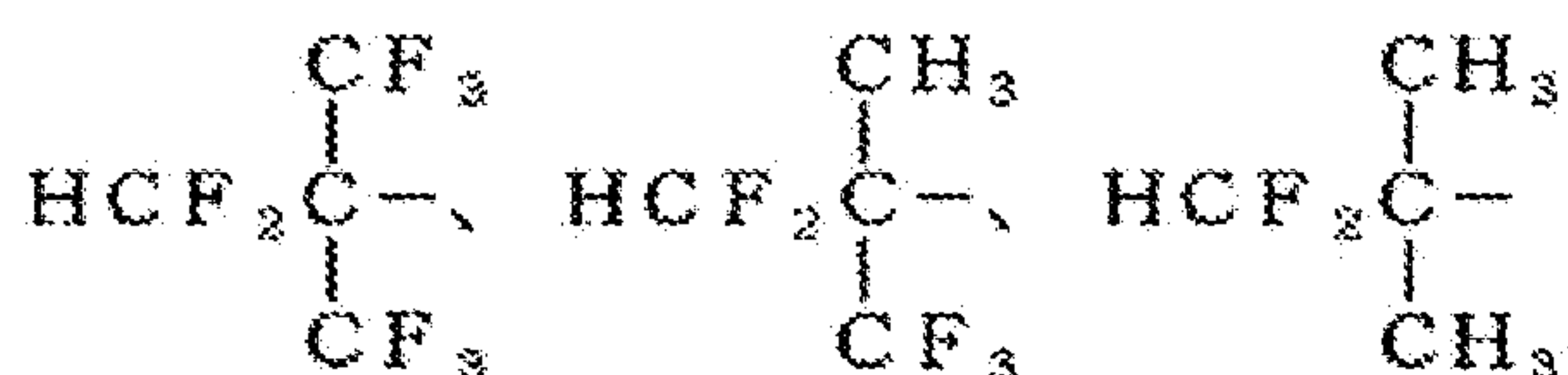
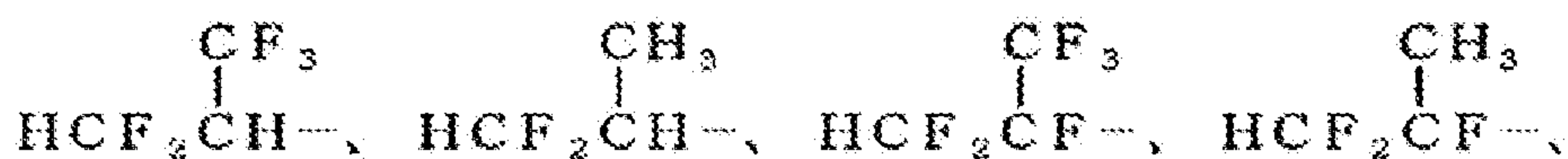
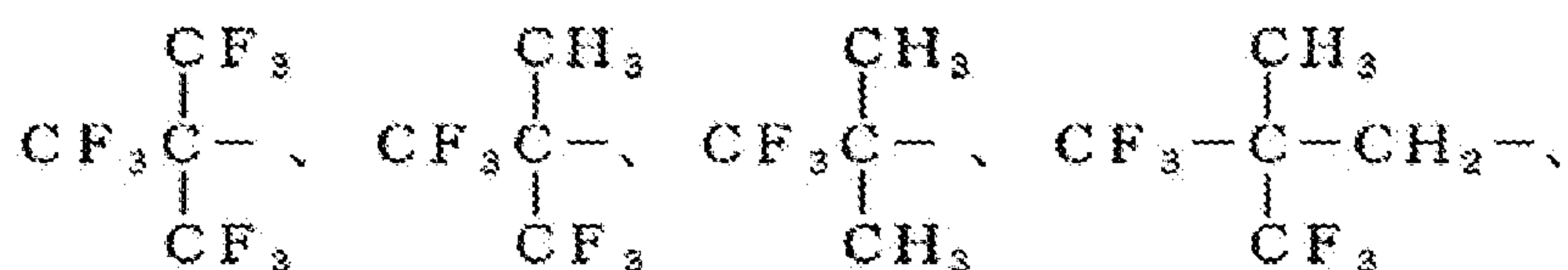
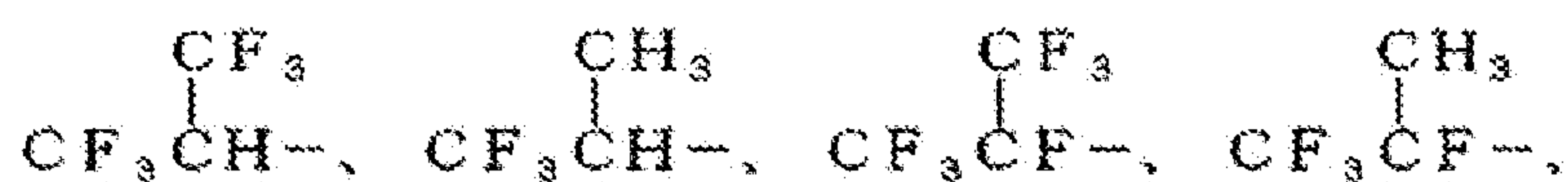
[0262] n_2 が0の場合、 R^3 としては、 CH_3- 、 CF_3- 、 HCF_2- 及び H_2CF- が挙げられる。

[0263] n_2 が1の場合の具体例としては、 R^3 が直鎖状のものとして、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 CH_3CF_2- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 CH_3C

$\text{H}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が例示できる。

[0264] n_2 が1であり、かつ R^3 が分岐鎖状のものとしては、下記の基等が挙げられる。

[0265] [化21]



[0266] ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、 R^3 が直鎖状のものがより好ましい。

[0267] (2) 上記一般式 (b-1) の $-(\text{OR}^4)_{n_1}-$ において、 n_1 は1~3の整数であり、好ましくは1又は2である。なお、 $n_1=2$ 又は3のとき、 R^4 は同じでも異なってもよい。

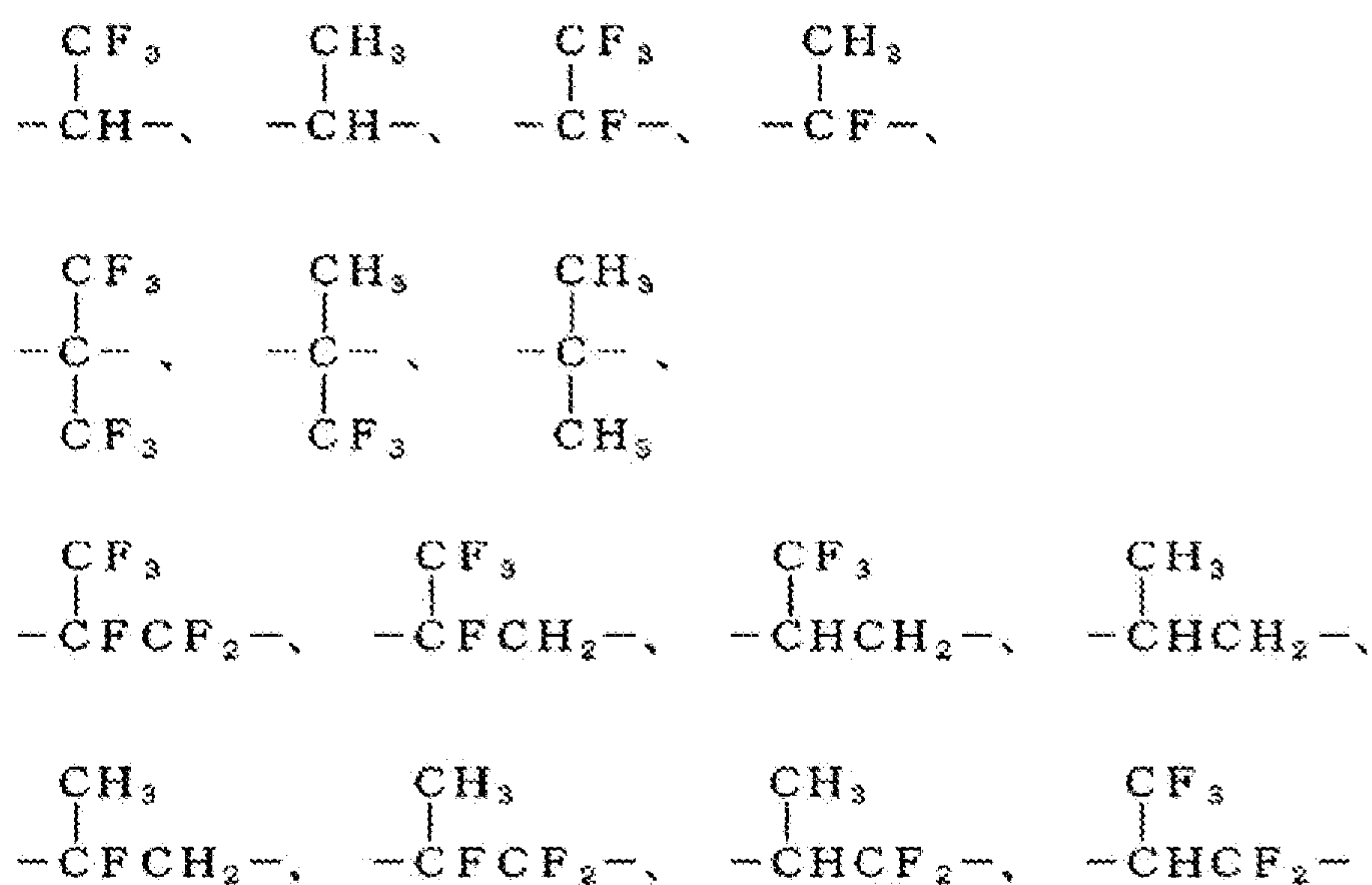
[0268] R^4 の好ましい具体例としては、次の直鎖状又は分岐鎖状のものが例示できる。

[0269] 直鎖状のものとしては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}$

$_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等が例示できる。

[0270] 分岐鎖状のものとしては、下記の基等が挙げられる。

[0271] [化22]



[0272] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、アルコキシ基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、炭素数が1～17であることが好ましい。より好ましくは、炭素数1～6である。

[0273] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) としては、一般式： $\text{X}^{\text{d}}_3\text{C}-(\text{R}^6)_{\text{n}3}-\text{O}-$ （3つの X^{d} は同じか又は異なりいずれもH又はF； R^6 は好ましくは炭素数1～5のフッ素原子を有してもよいアルキレン基； $\text{n}3$ は0又は1；ただし3つの X^{d} のいずれかはフッ素原子を含んでいる）で表されるフッ素化アルコキシ基が特に好ましい。

[0274] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) の具体例としては、上記一般式 (a-1) における R^1 として例示したアルキル基の末端に酸素原子が結合したフッ素化アルコキシ基が挙げられる。

[0275] 上記フッ素化飽和環状カーボネートにおけるフッ素化アルキル基（a）、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、及び、フッ素化アルコキシ基（c）のフッ素含有率は10質量%以上が好ましい。フッ素含有率が低過ぎると、低温での粘性低下効果や引火点の上昇効果が十分に得られないおそれがある。この観点から上記フッ素含有率は12質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。上限は通常76質量%である。

フッ素化アルキル基（a）、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、及び、フッ素化アルコキシ基（c）のフッ素含有率は、各基の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{各基の式量}\} \times 100 (\%)$ により算出した値である。

[0276] また、誘電率、耐酸化性が良好な点からは、上記フッ素化飽和環状カーボネート全体のフッ素含有率は10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。上限は通常76質量%である。

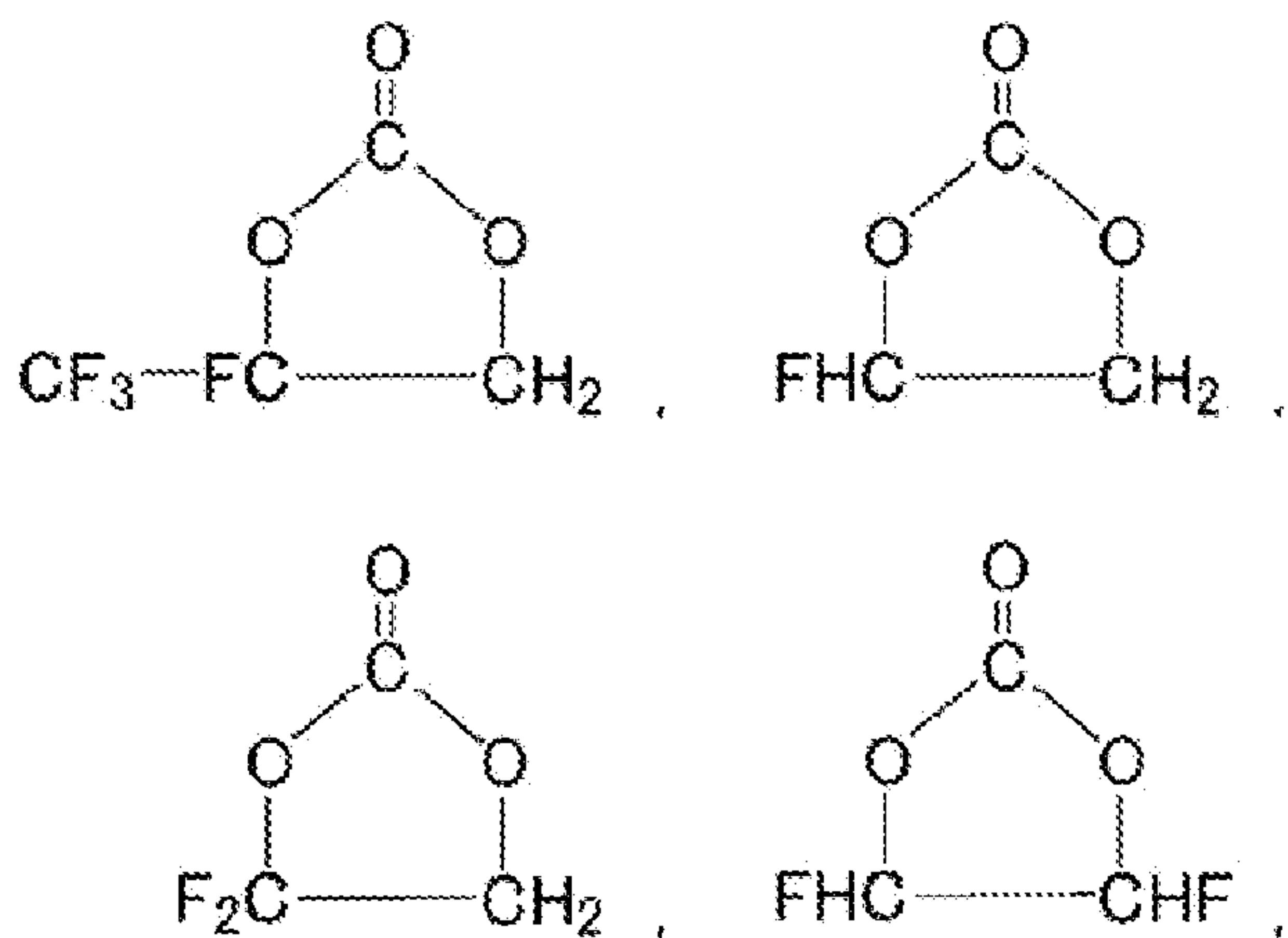
なお、上記フッ素化飽和環状カーボネートのフッ素含有率は、フッ素化飽和環状カーボネートの構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化飽和環状カーボネートの分子量}\} \times 100 (\%)$ により算出した値である。

[0277] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、具体的には、例えば、以下が挙げられる。

[0278] $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つがFであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例として、下記化合物等が挙げられる。

[0279]

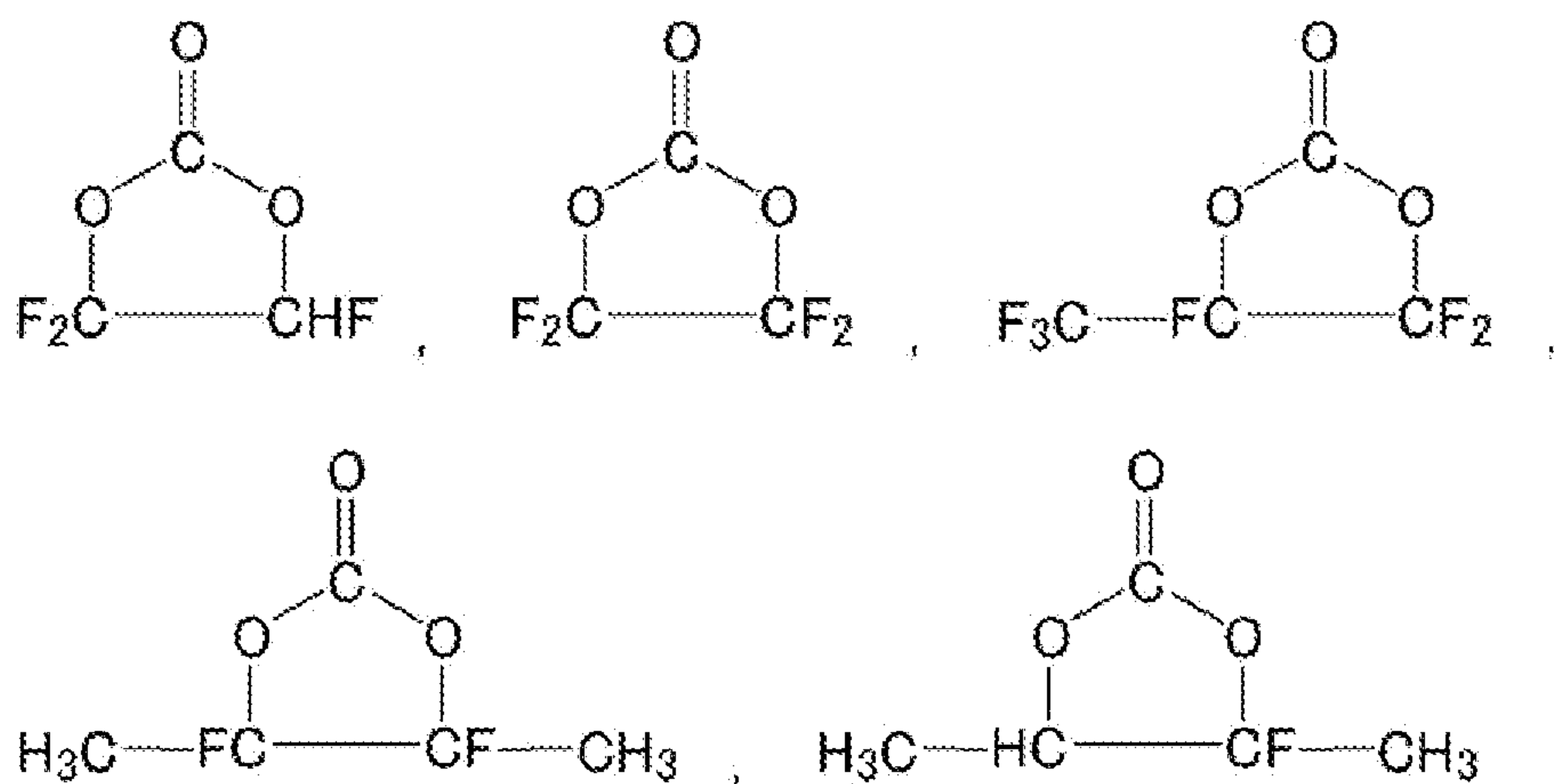
[化23]



[0280] これらの化合物は、耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良好である。

[0281] 他に、下記化合物等も使用できる。

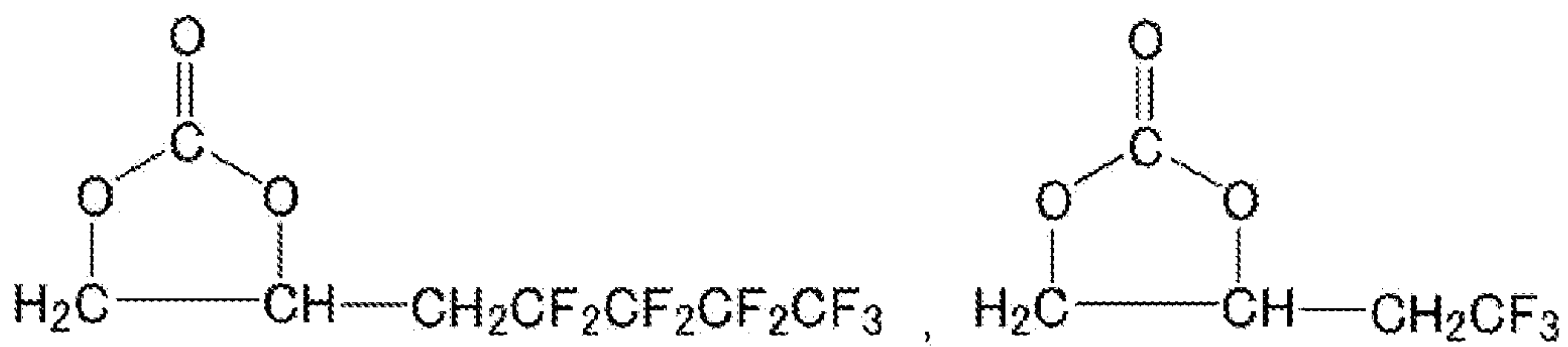
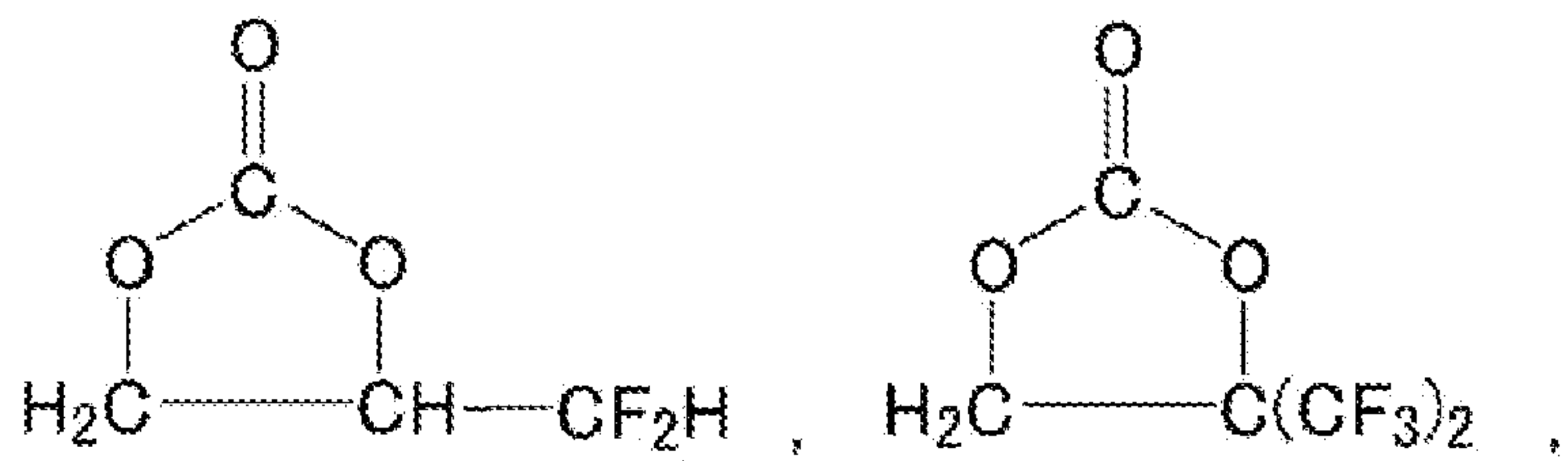
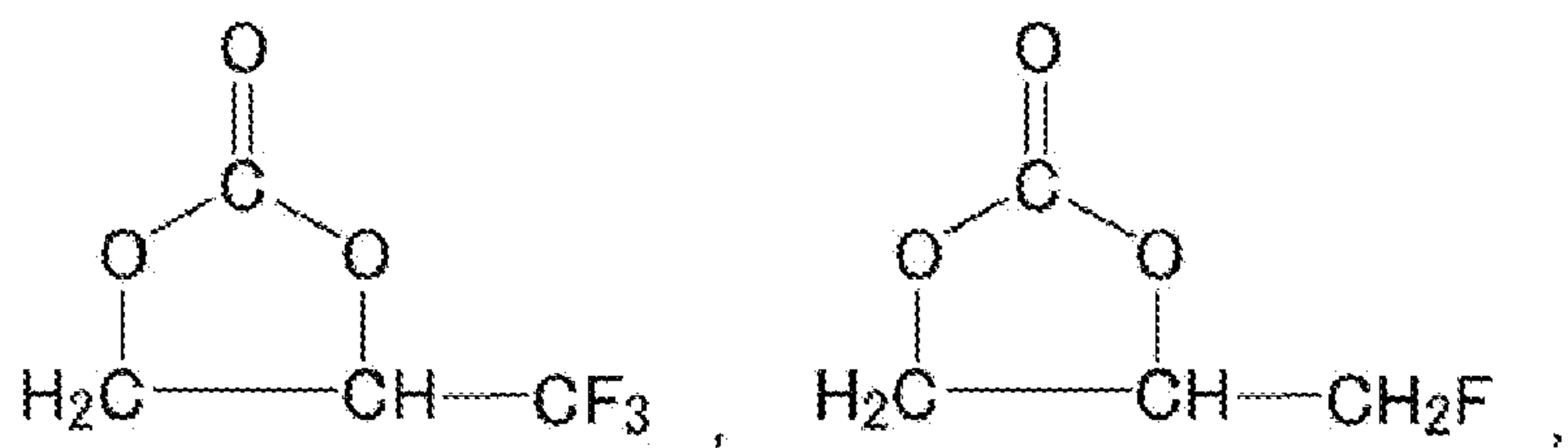
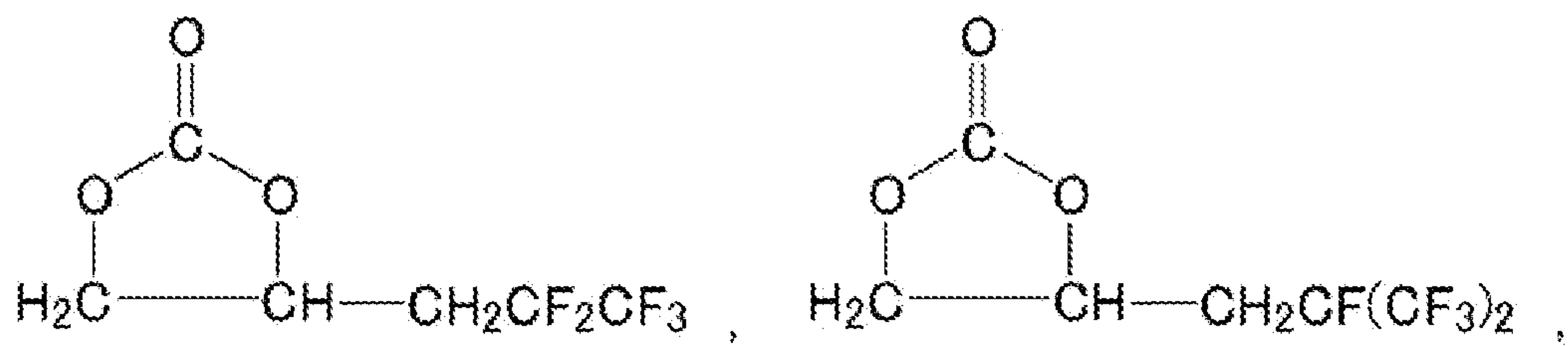
[0282] [化24]



[0283] $X^1 \sim X^4$ の少なくとも 1 つがフッ素化アルキル基 (a) であり、かつ残りが全て -H であるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、下記化合物等が挙げられる。

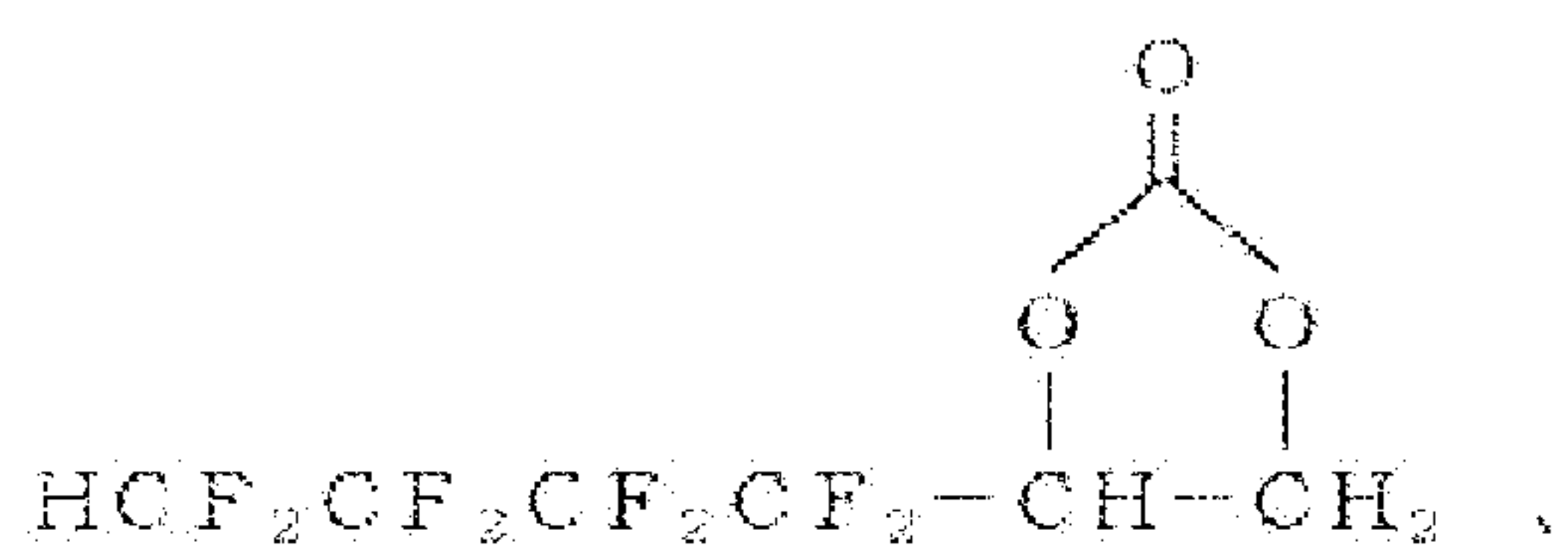
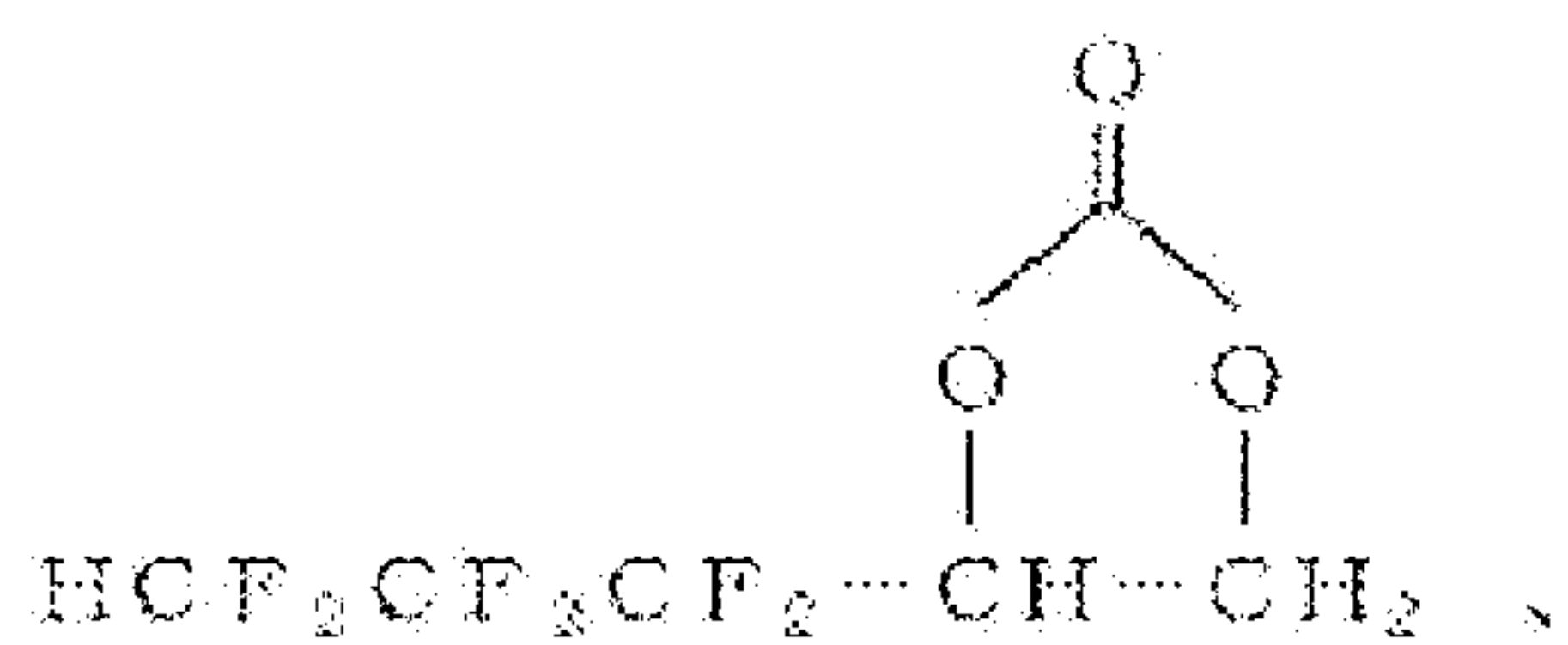
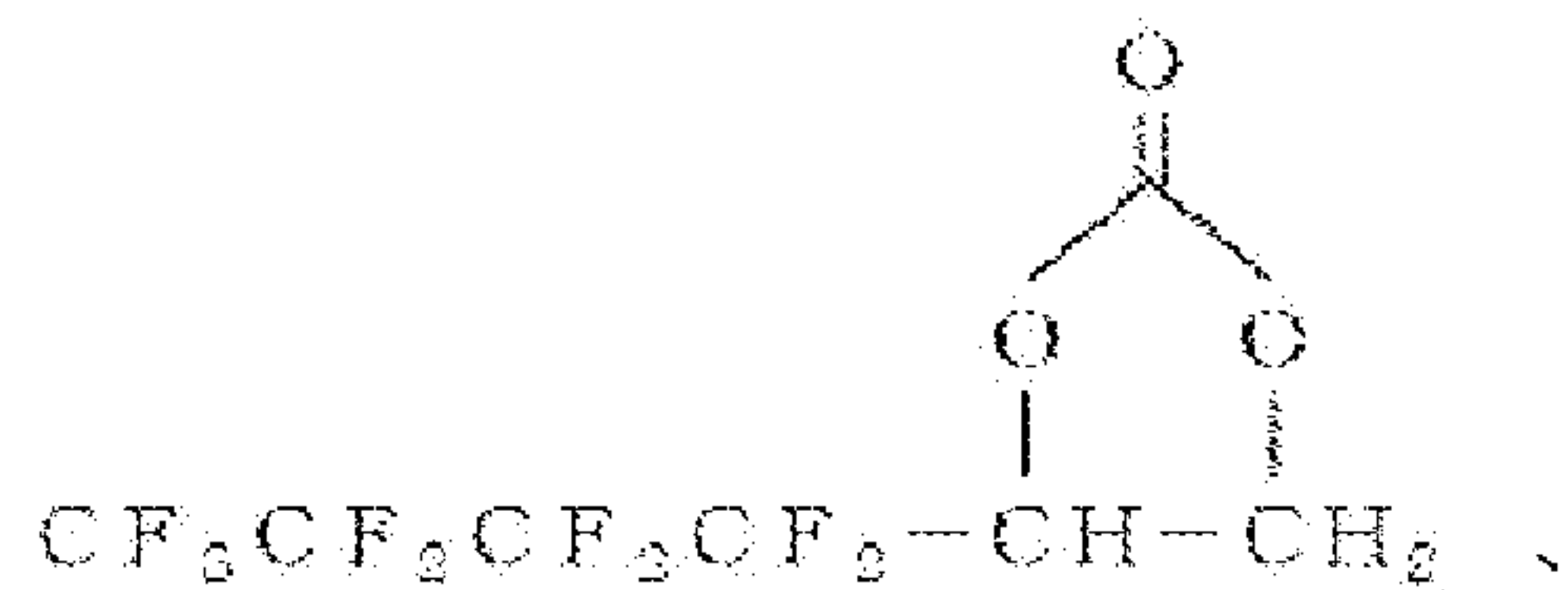
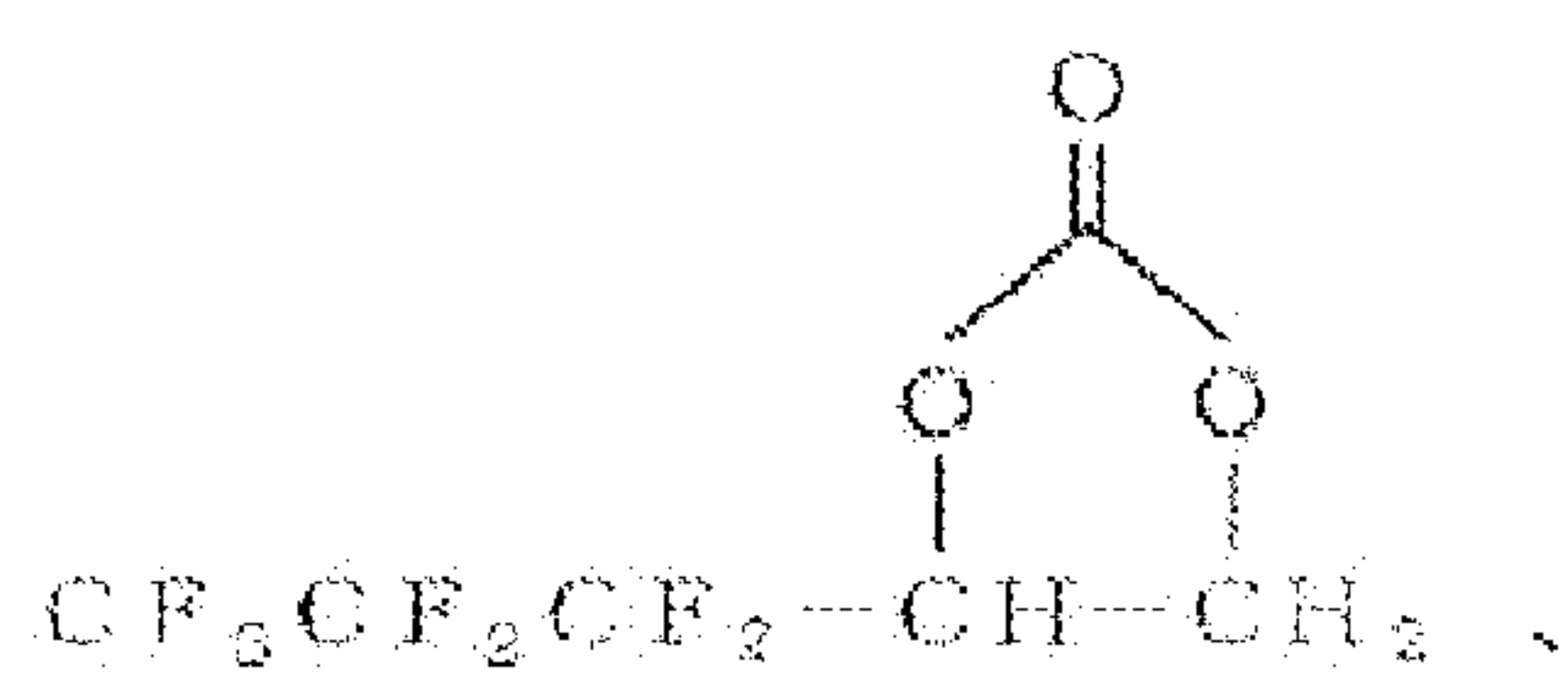
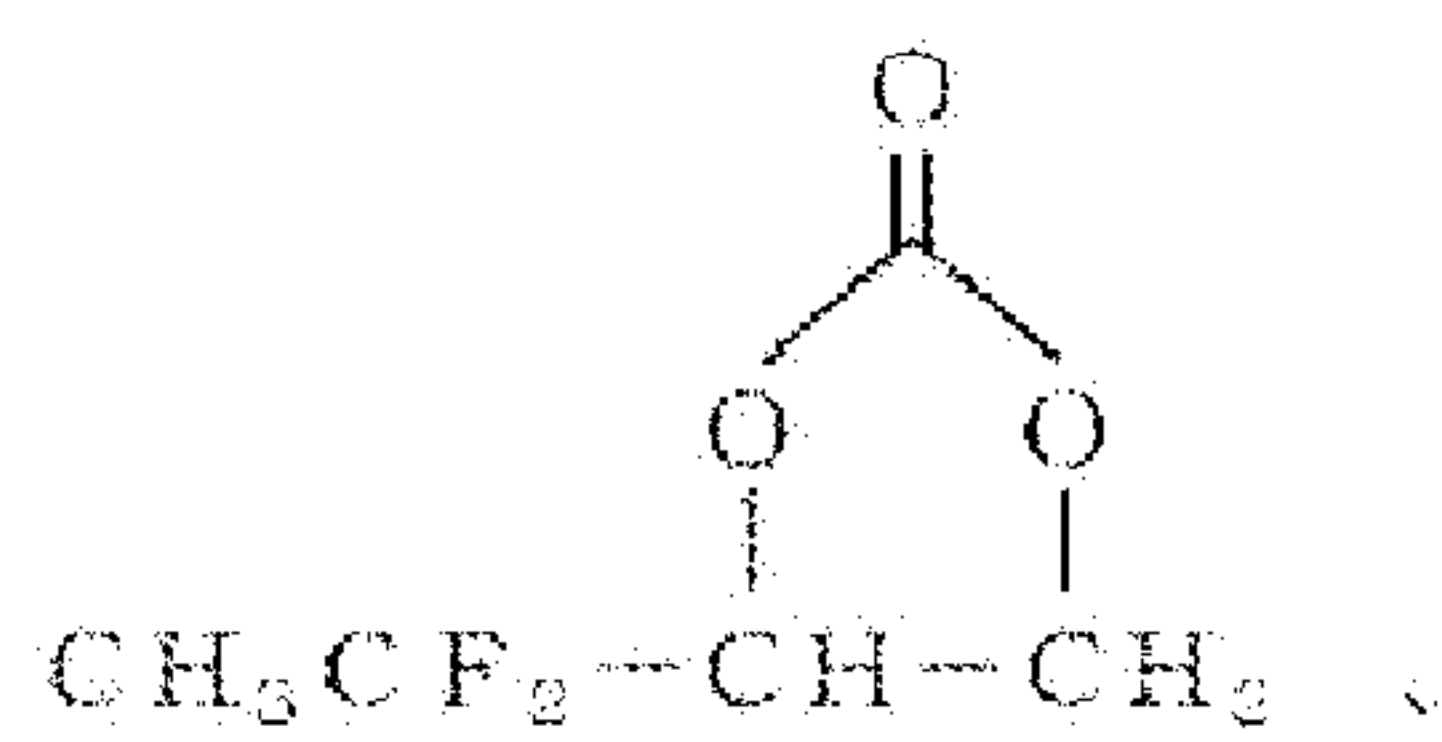
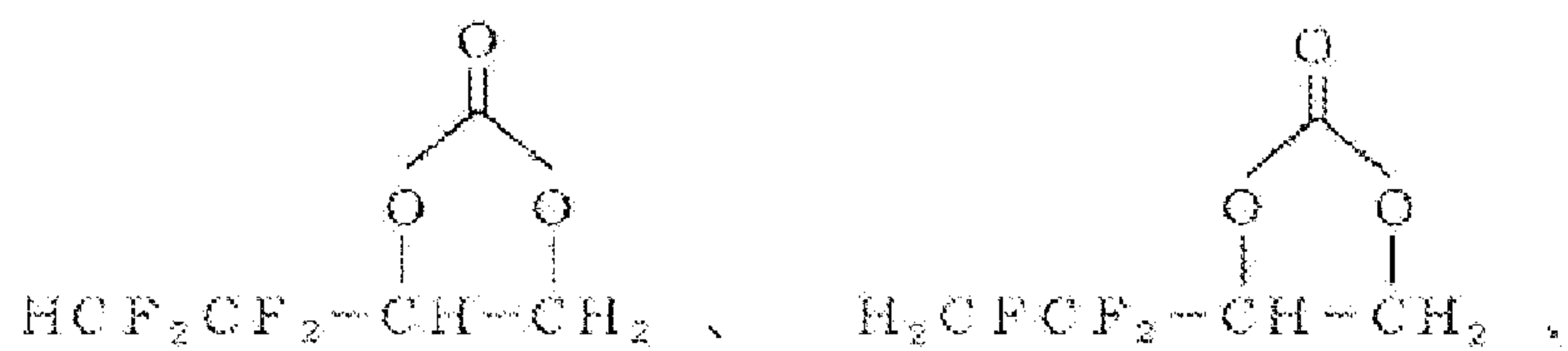
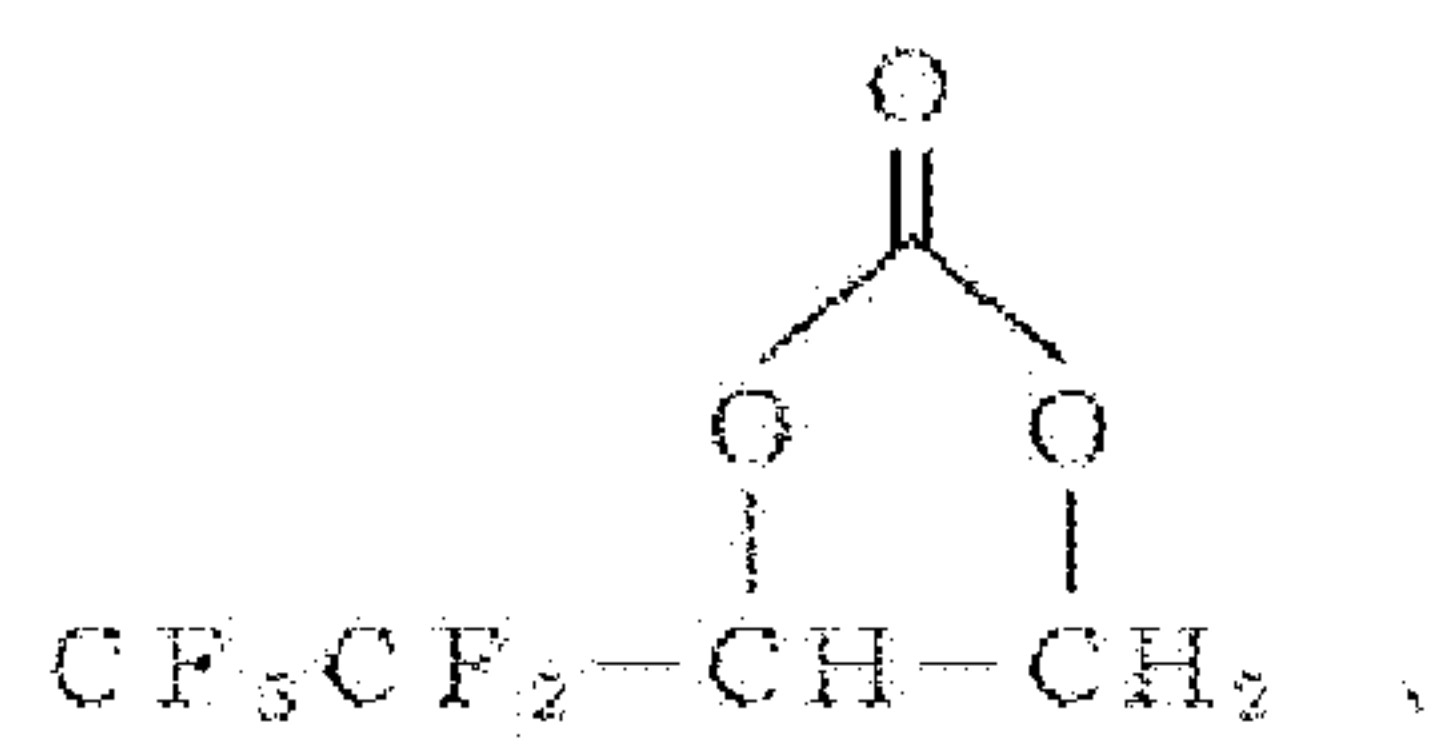
[0284]

[化25]



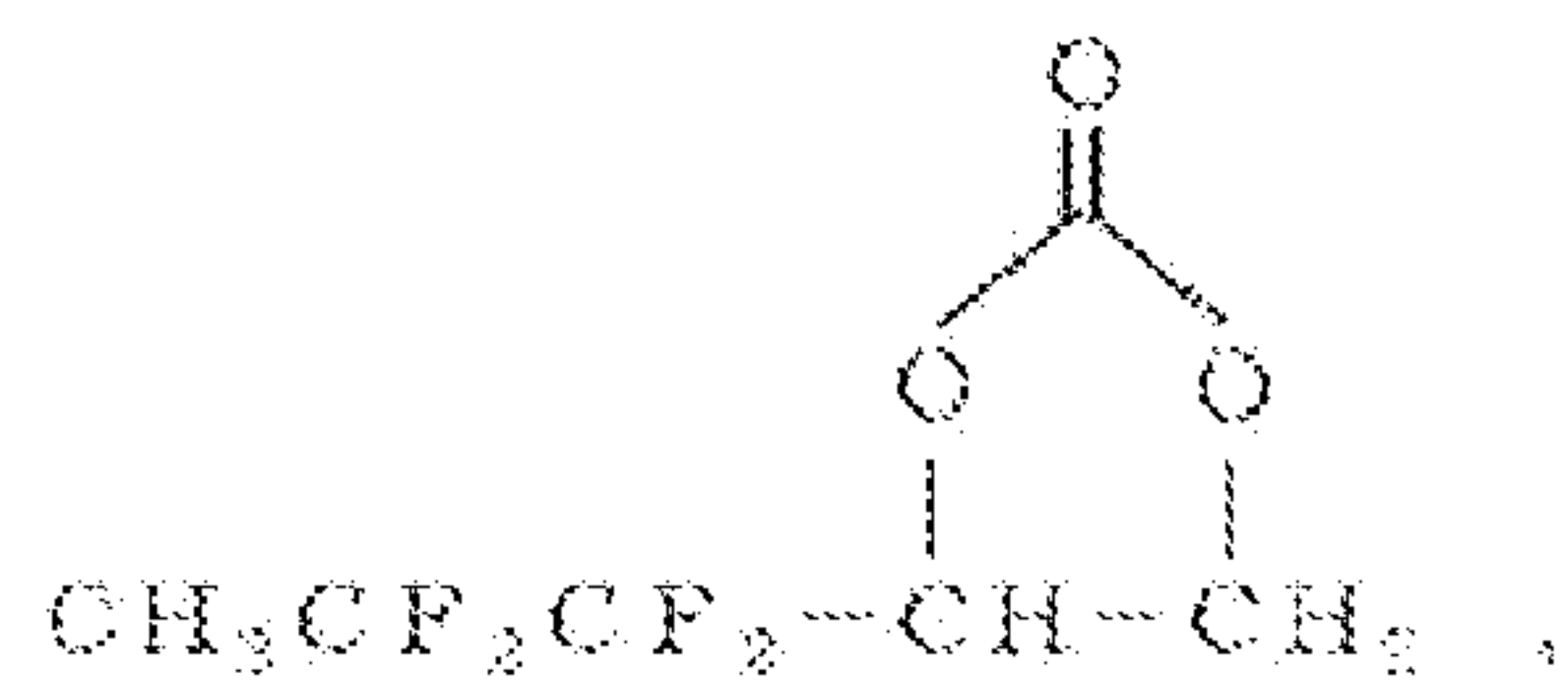
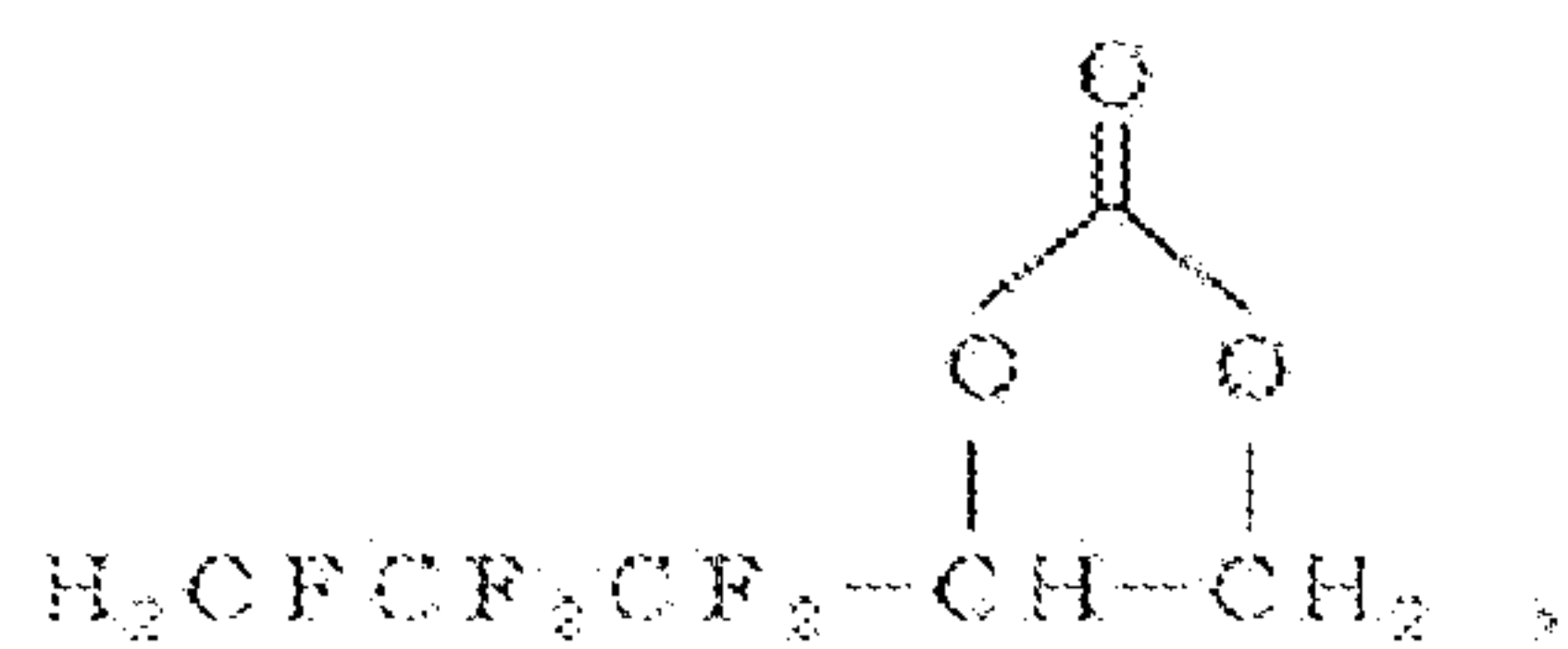
[0285]

[化26]



[0286]

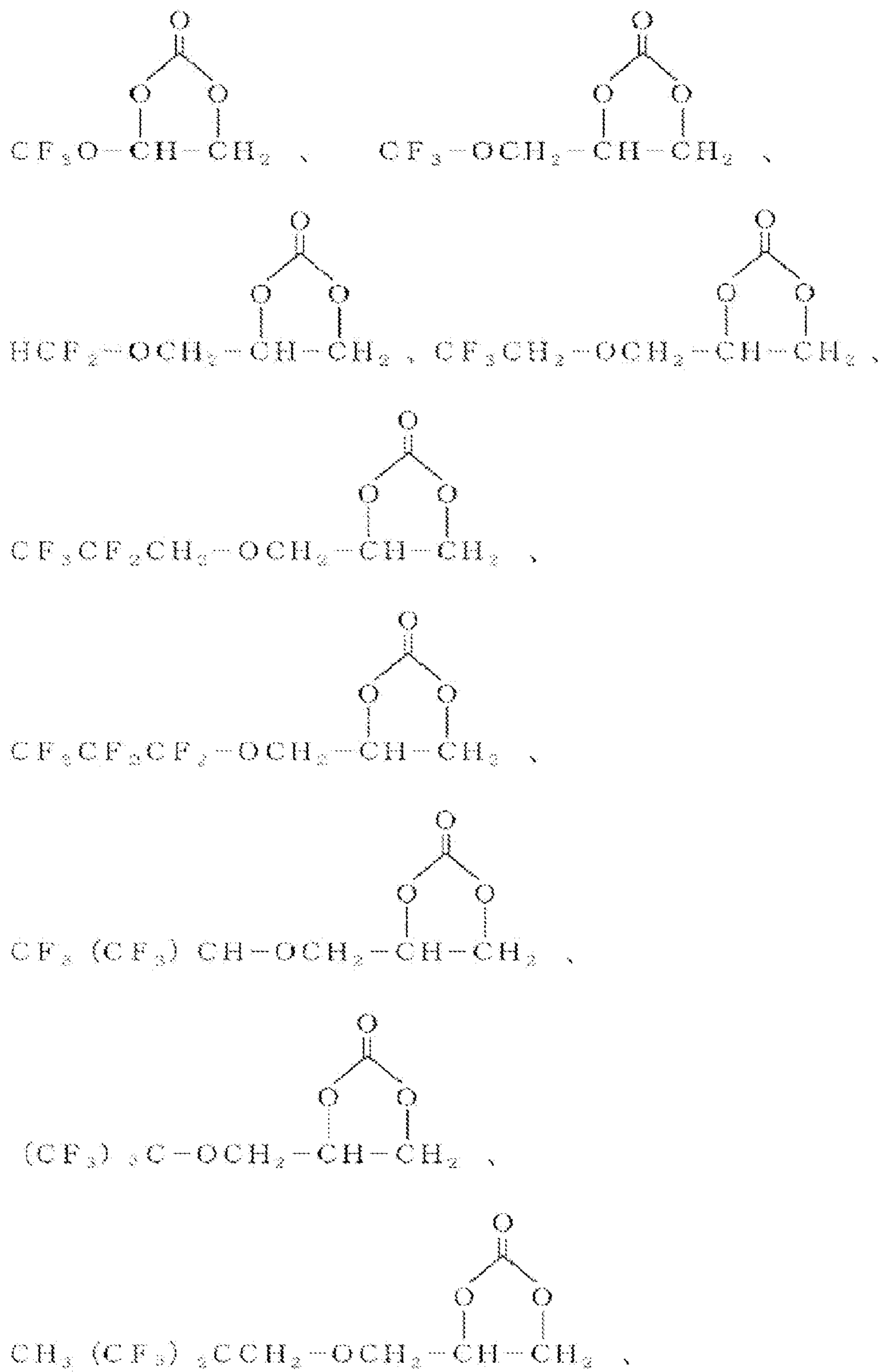
[化27]



[0287] $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つが、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、又は、フッ素化アルコキシ基（c）であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、下記化合物等が挙げられる。

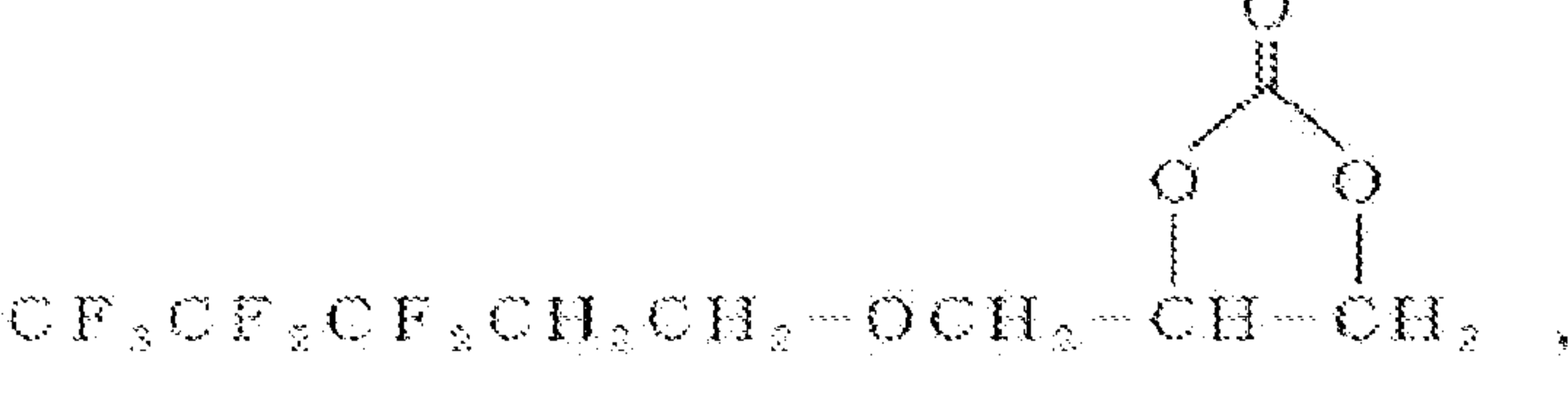
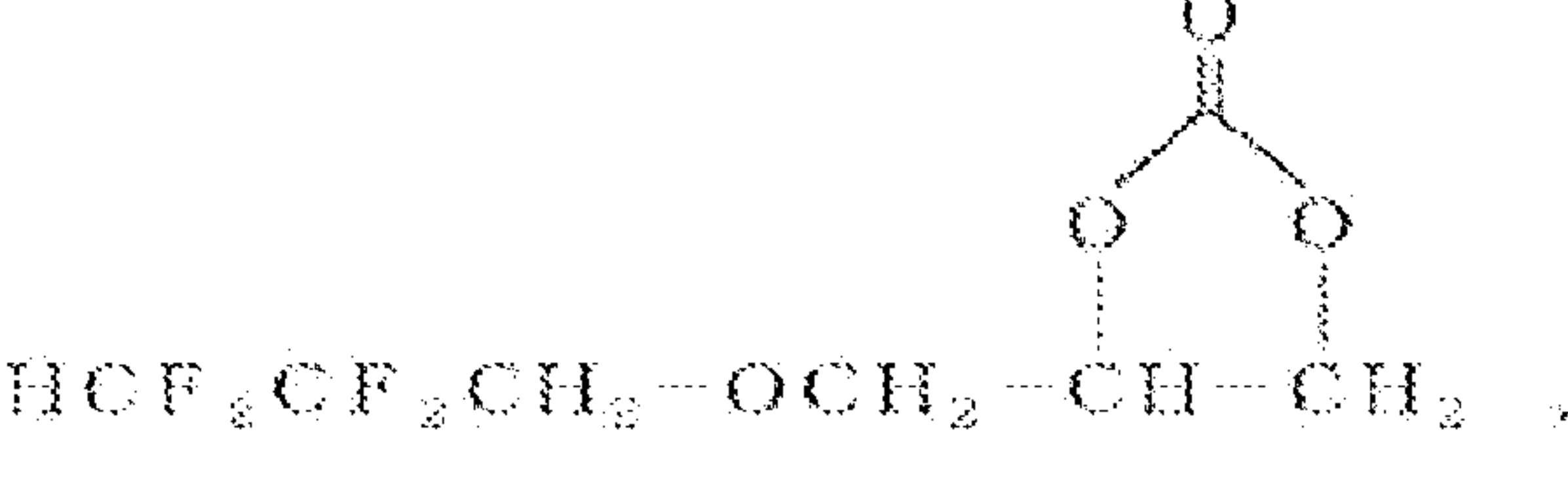
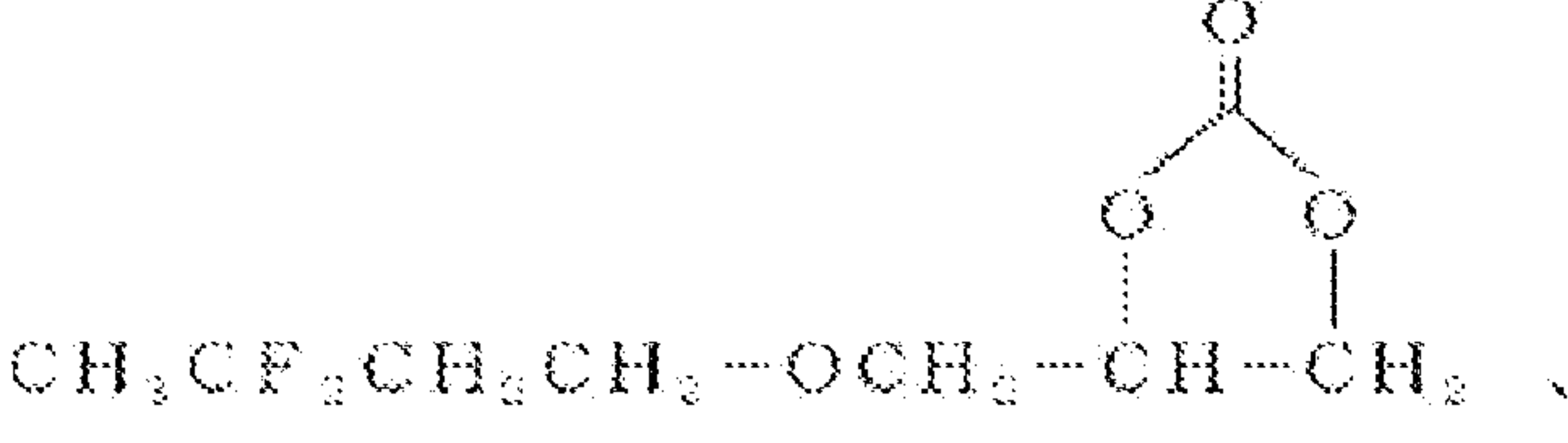
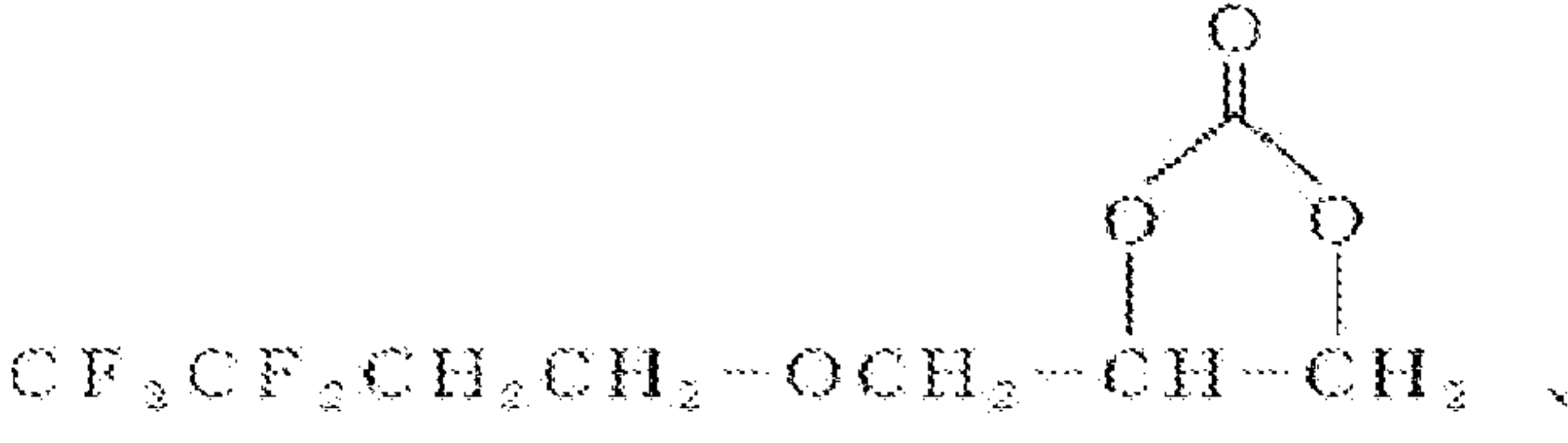
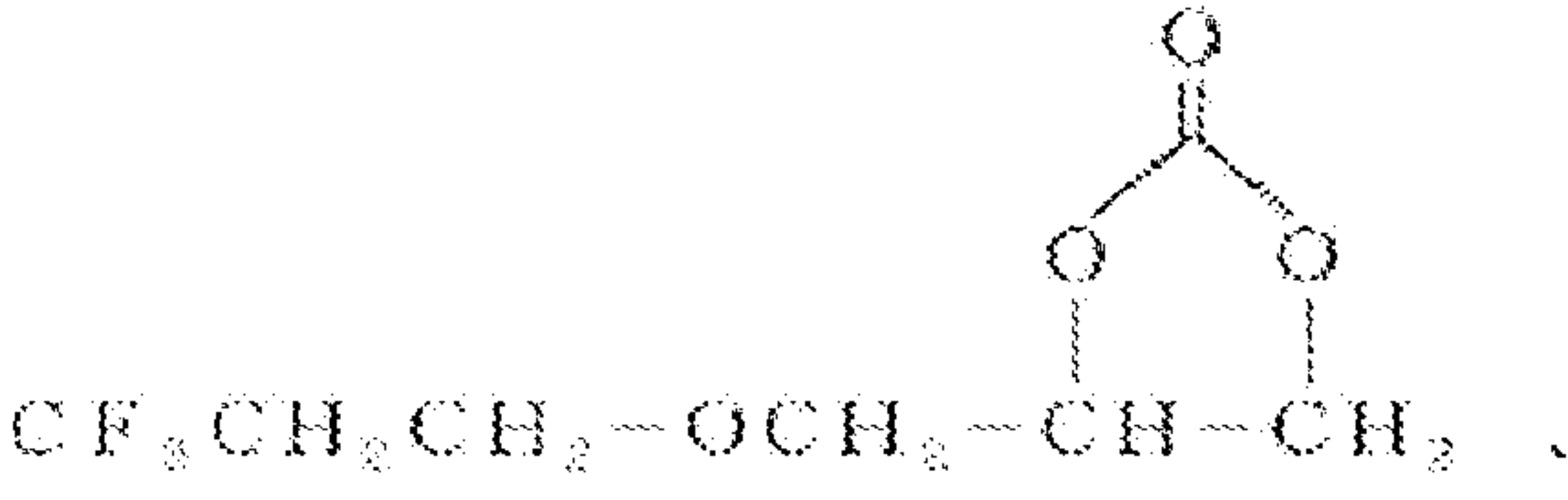
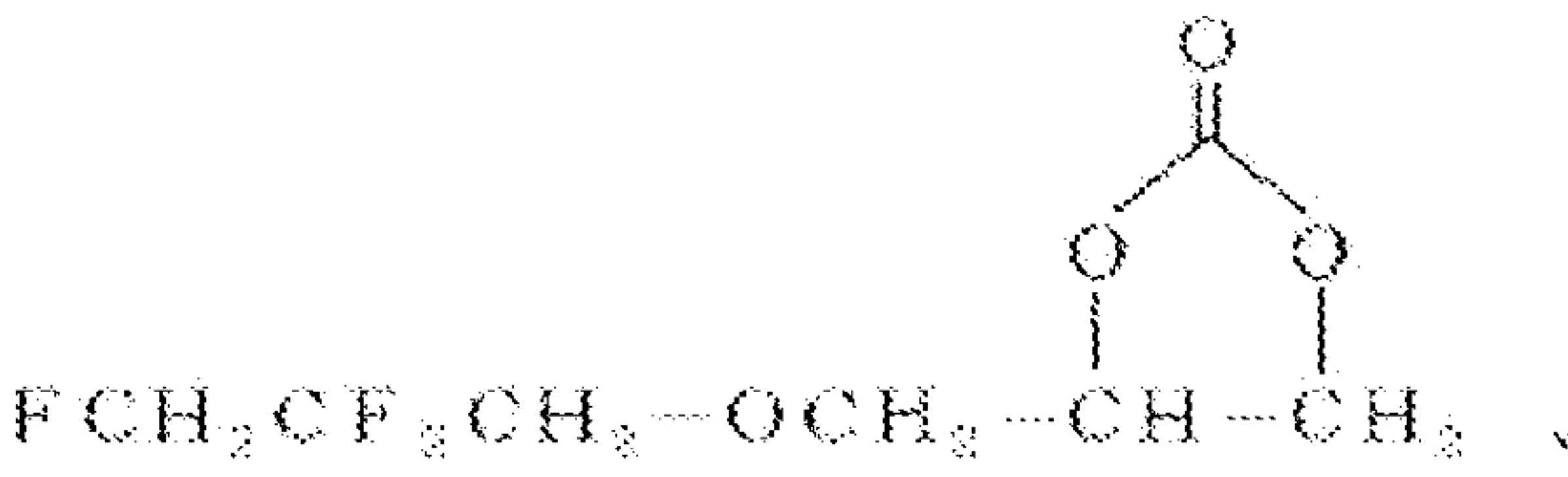
[0288]

[化28]



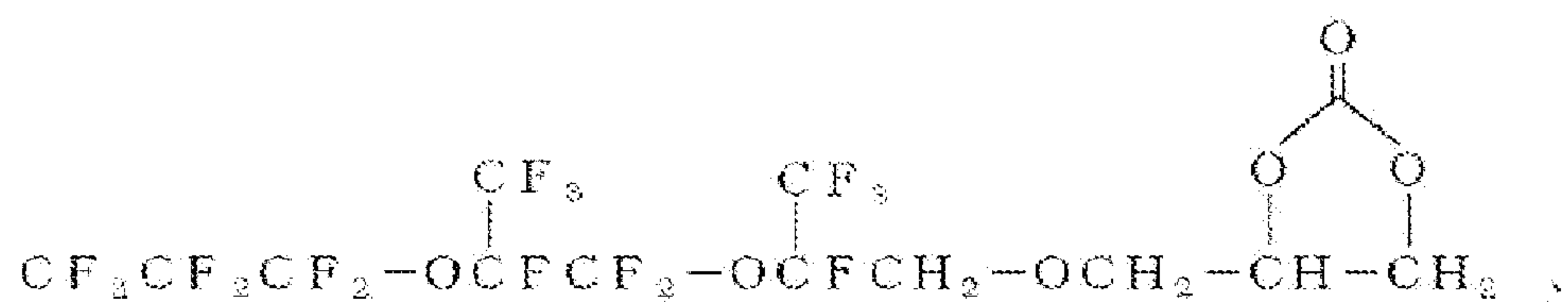
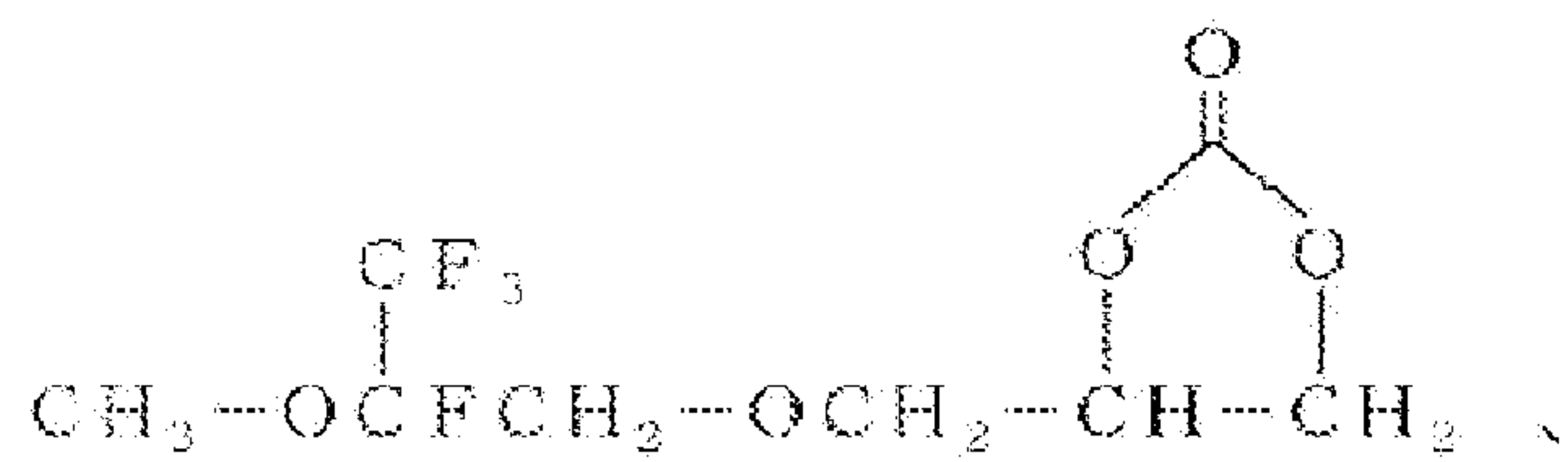
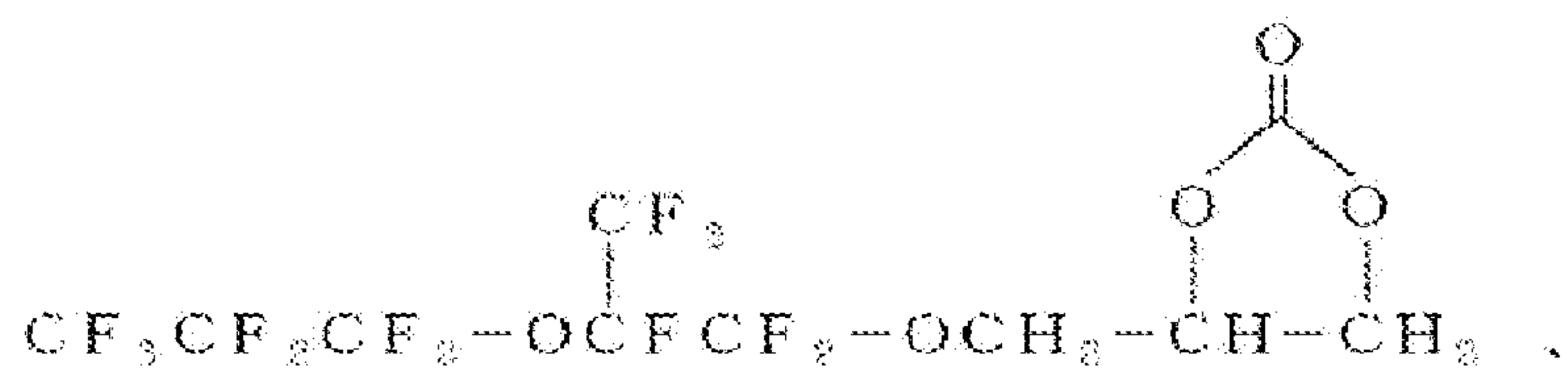
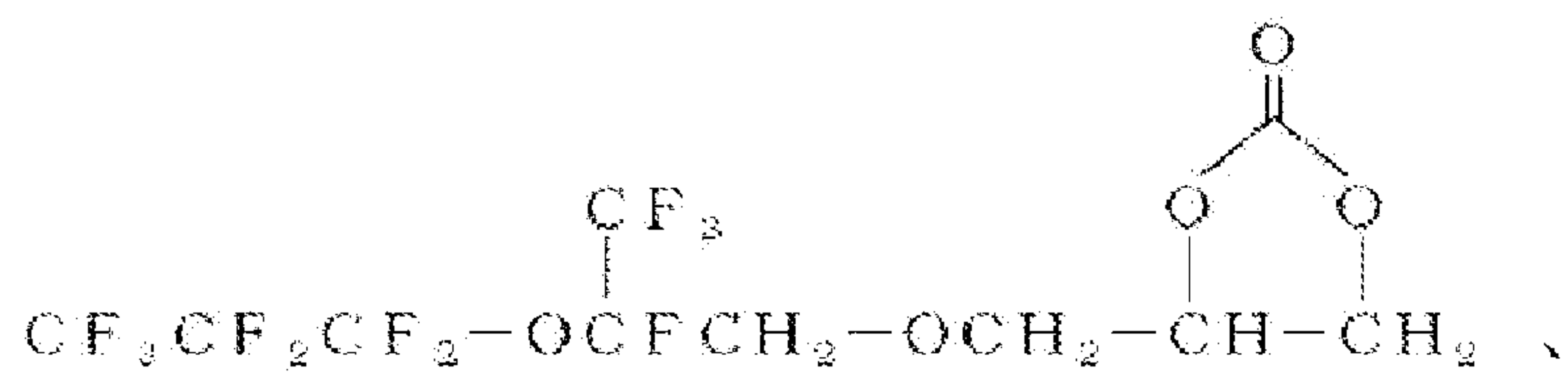
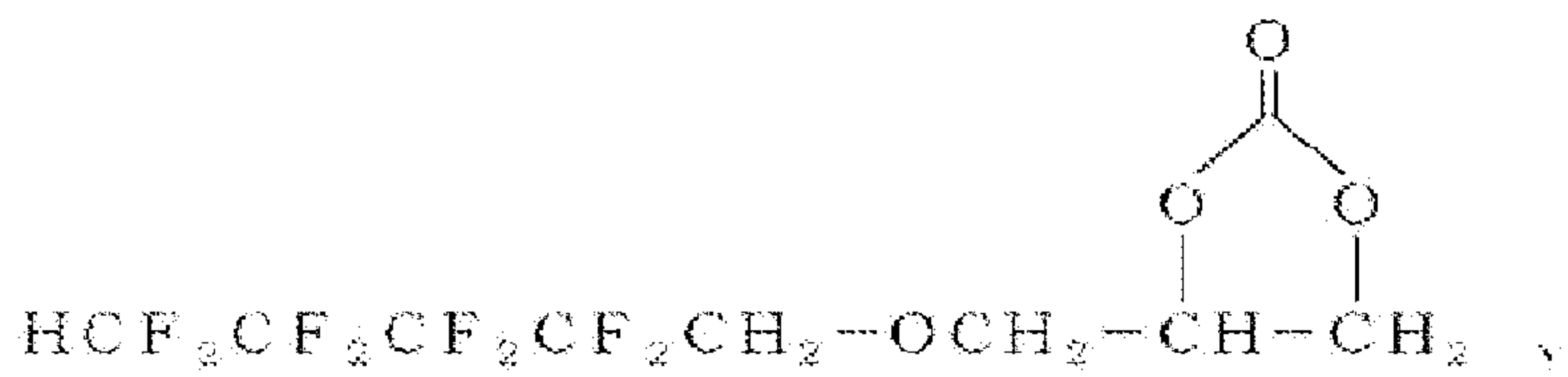
[0289]

[化29]



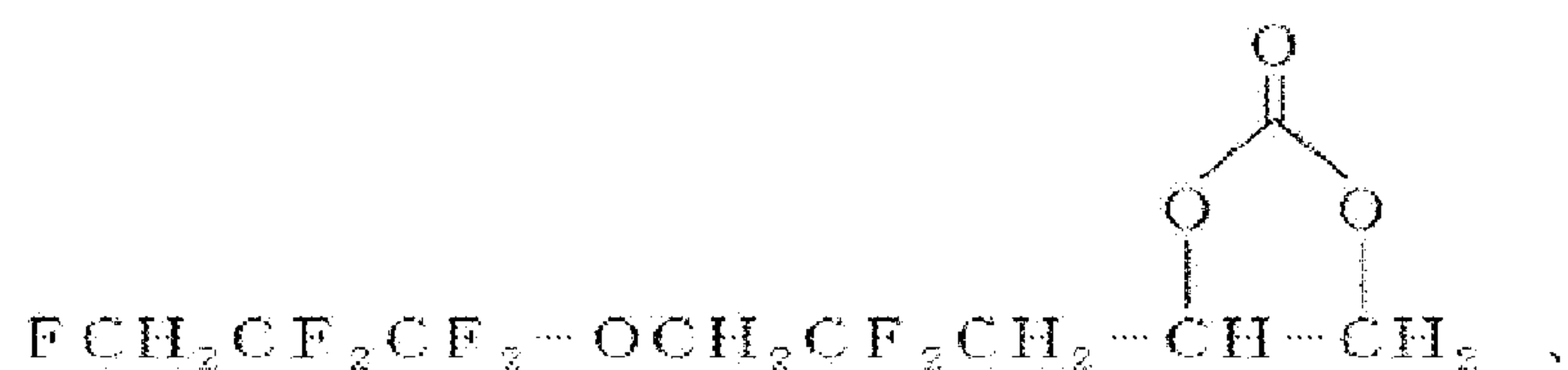
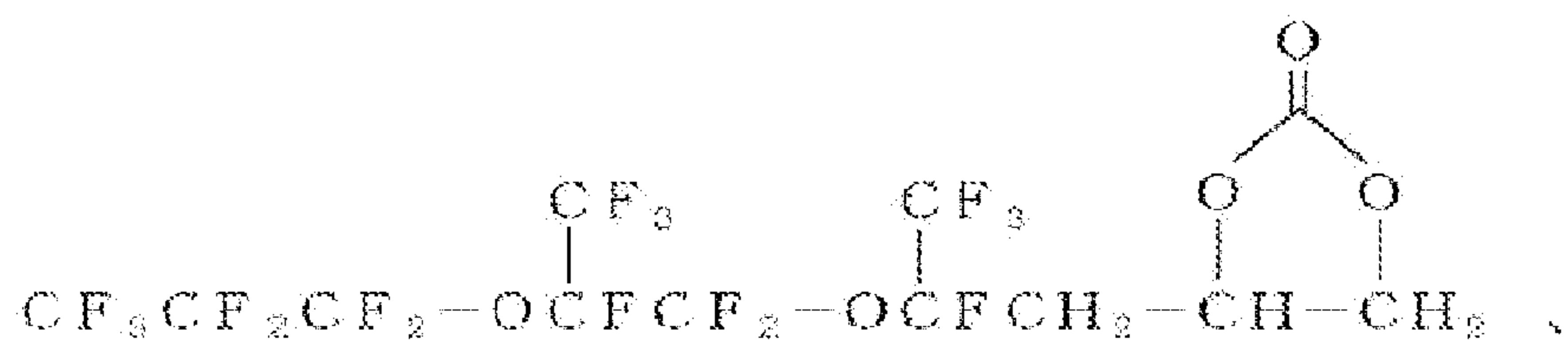
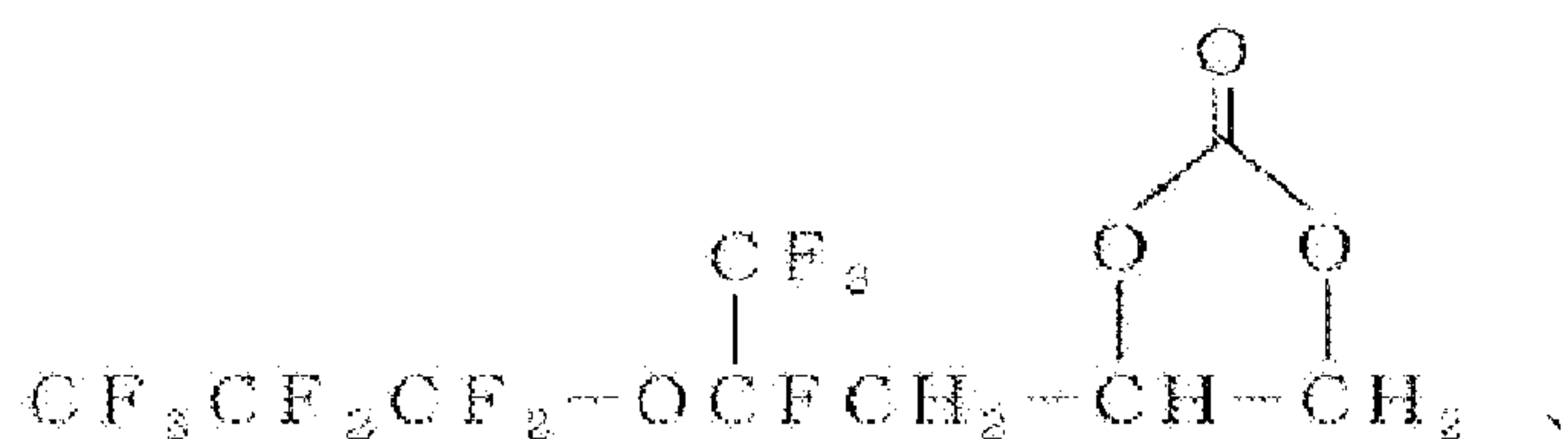
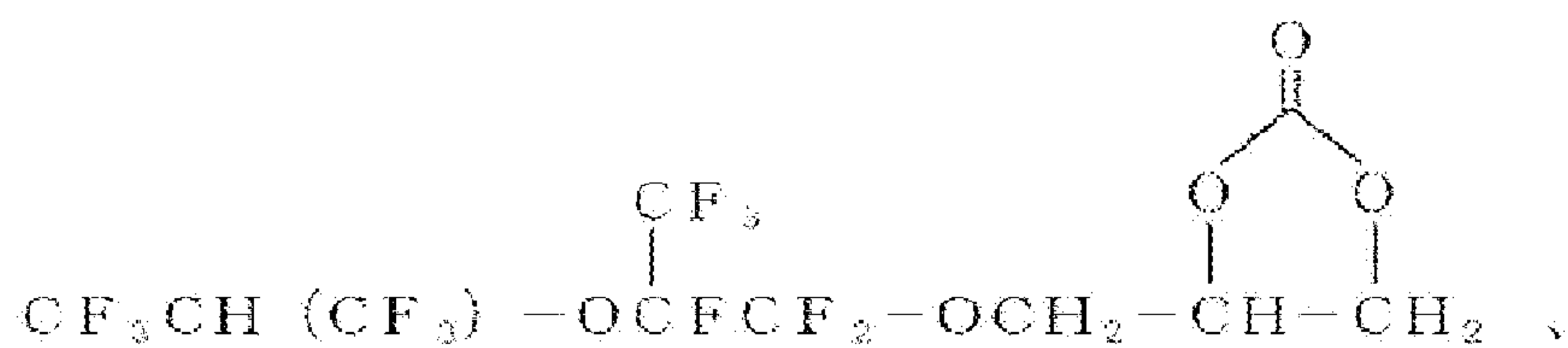
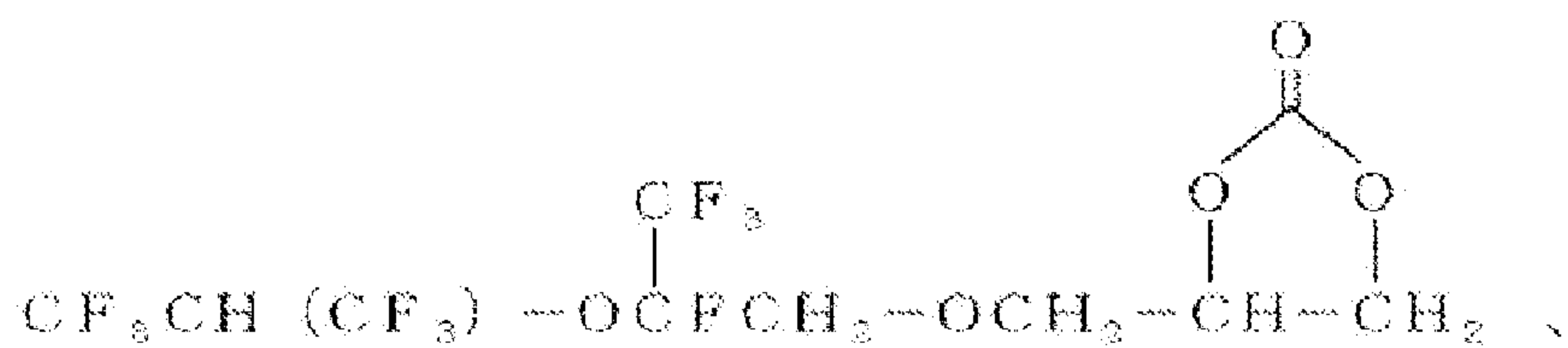
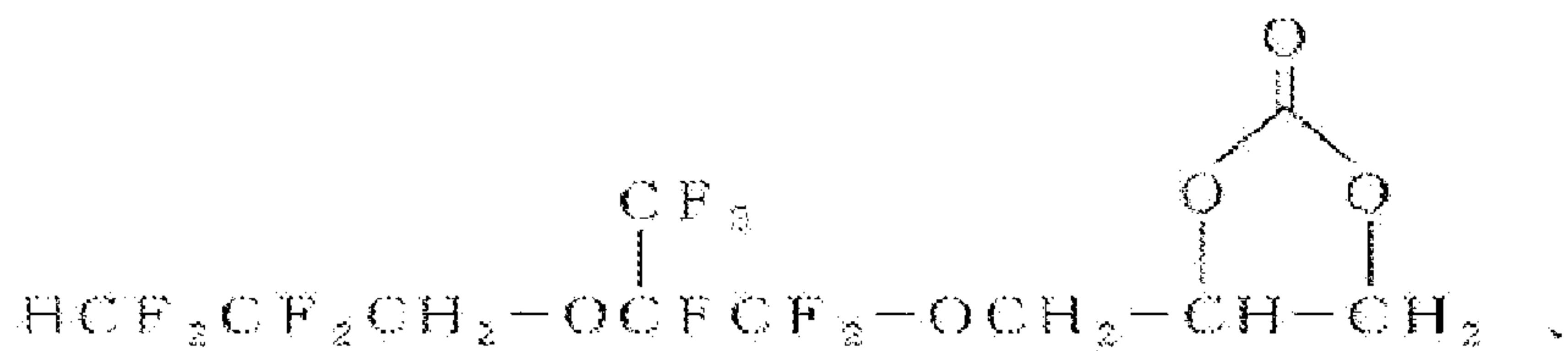
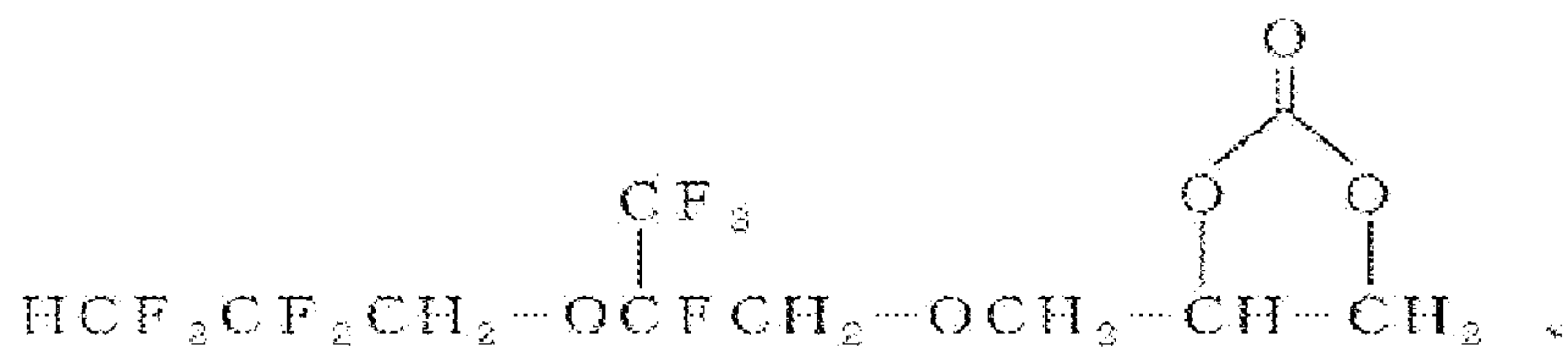
[0290]

[化30]



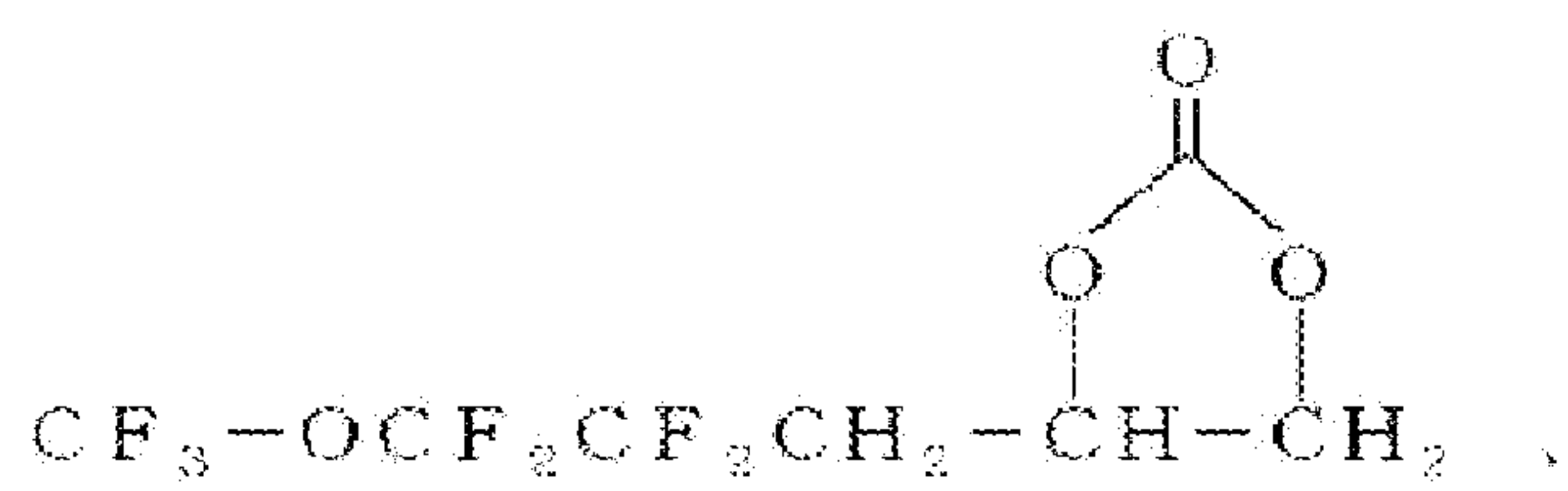
[0291]

[化31]



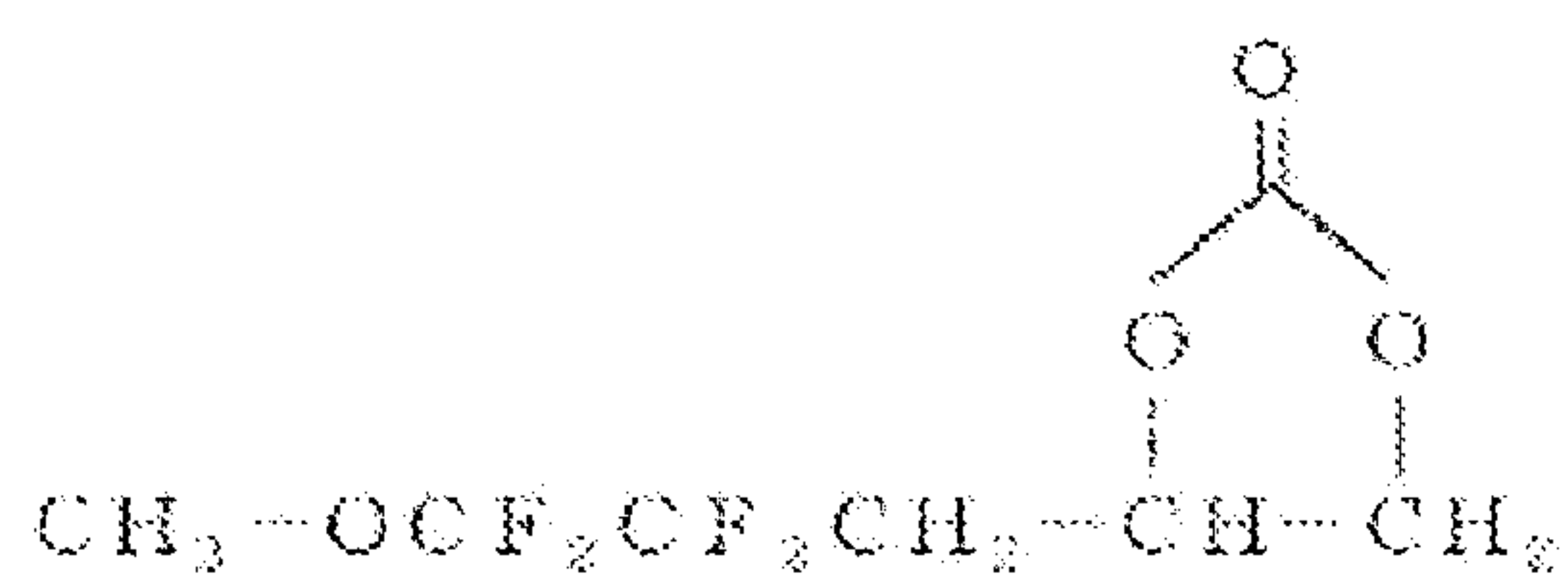
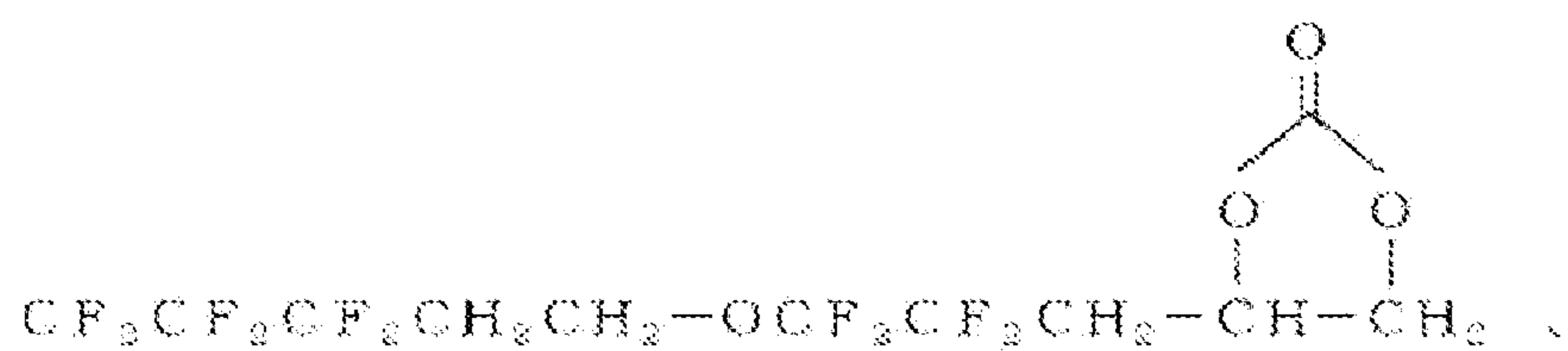
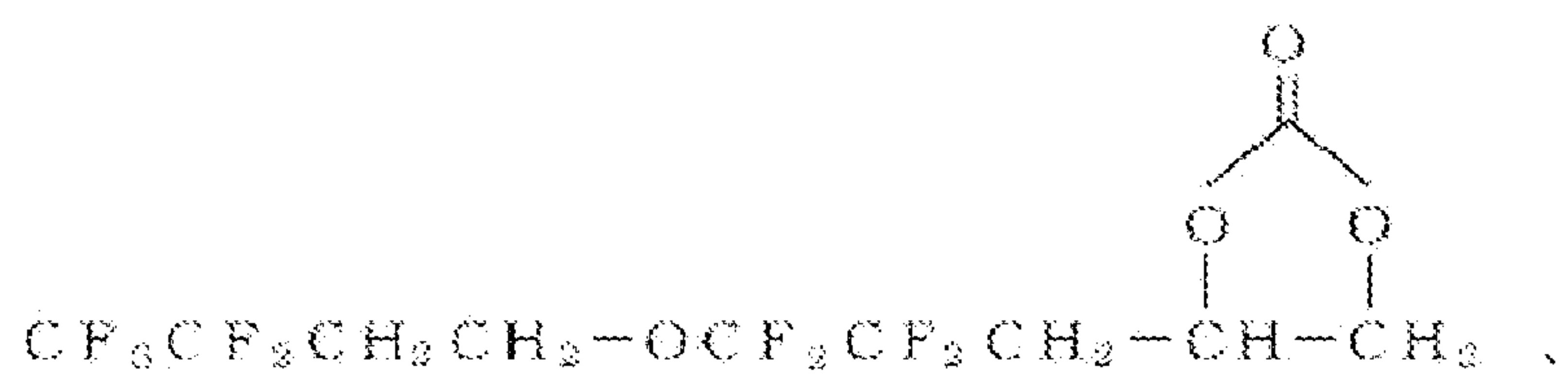
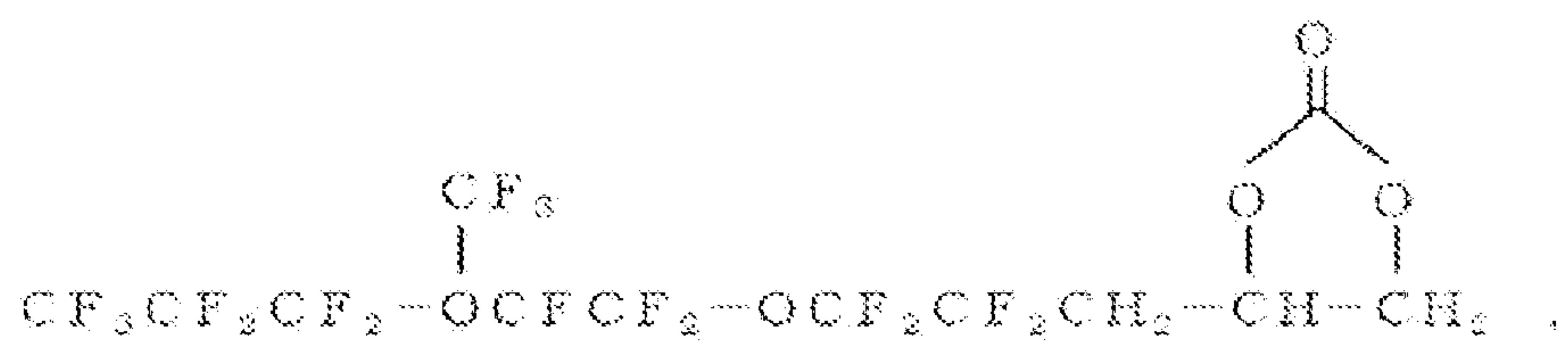
[0292]

[化32]



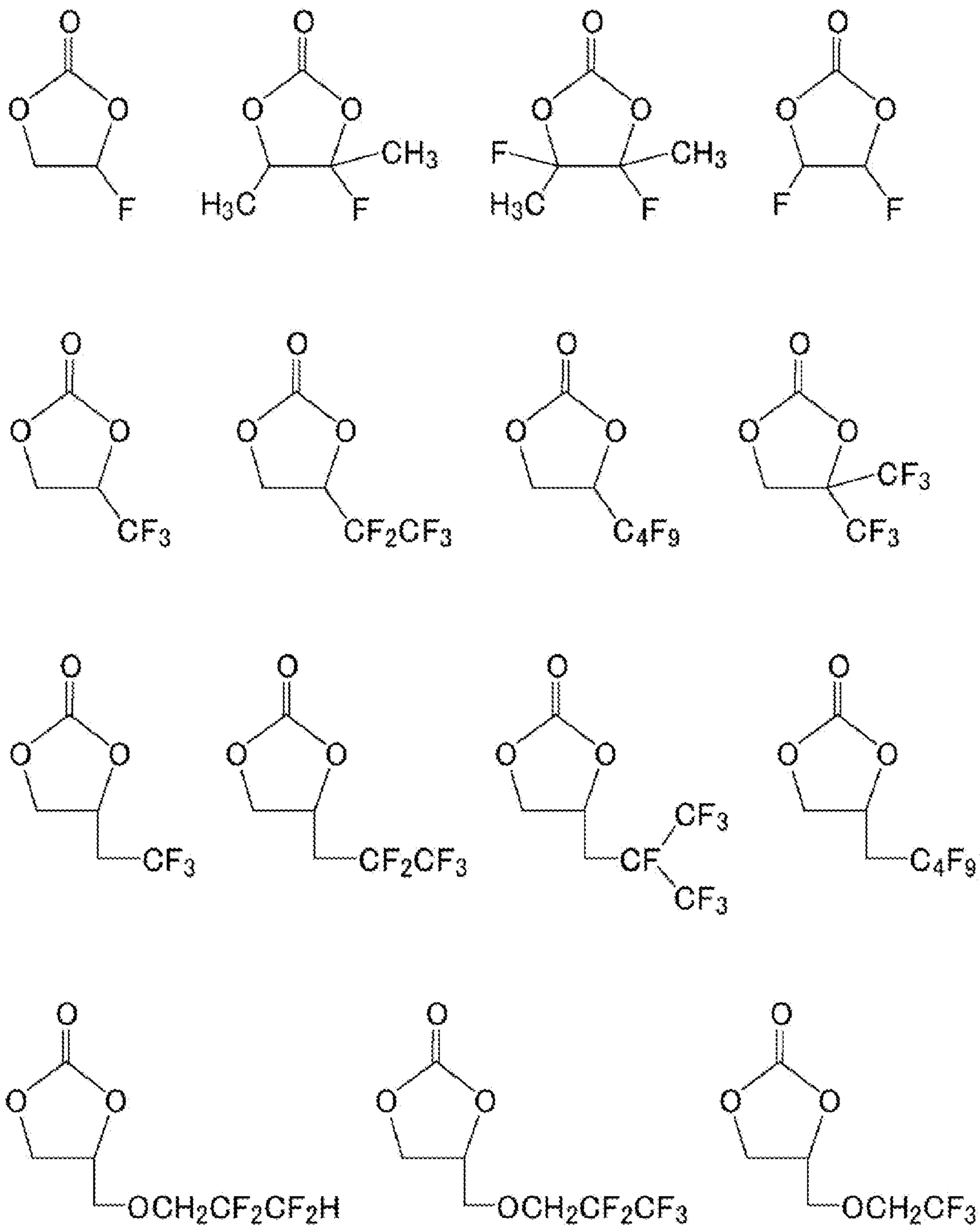
[0293]

[化33]



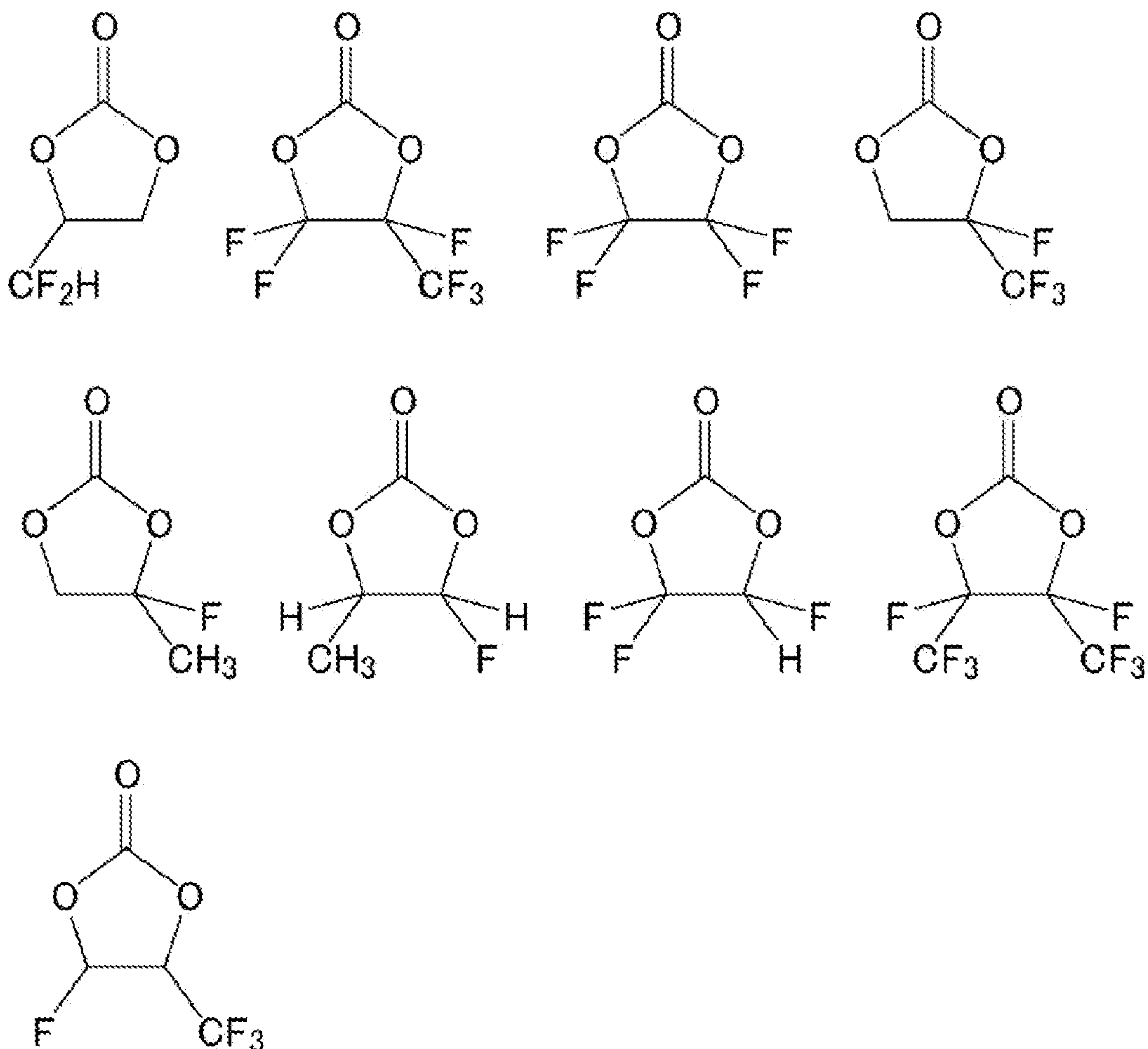
[0294] なかでも、上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0295] [化34]



[0296]

[化35]



[0297] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、その他にも、*trans*-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(1, 1-ジフルオロエチル)-4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オ

ン等が挙げられる。

[0298] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート（3，3，3-トリフルオロプロピレンカーボネート）、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネートがより好ましい。

[0299] 上記フッ素化不飽和環状カーボネートは、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネートであり、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体が好ましい。具体的には、4，4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0300] 上記フッ素化環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0301] 上記フッ素化環状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。

[0302] 上記鎖状カーボネートは、非フッ素化鎖状カーボネートであってもよいし、フッ素化鎖状カーボネートであってもよい。

[0303] 上記非フッ素化鎖状カーボネートとしては、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCCOCH}_3$

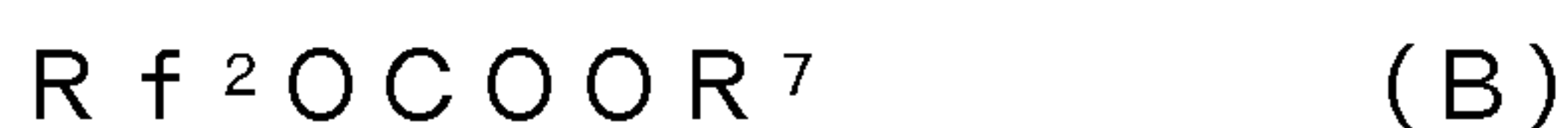
(ジメチルカーボネート：DMC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (ジエチルカーボネート：DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (エチルメチルカーボネート：EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (メチルプロピルカーボネート)、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルー2-フェニルフェニルカーボネート、フェニルー2-フェニルフェニルカーボネート、トランス-2, 3-ペンチレンカーボネート、トランス-2, 3-ブチレンカーボネート、エチルフェニルカーボネート等の炭化水素系鎖状カーボネートが挙げられる。なかでも、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジメチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0304] 上記非フッ素化鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0305] 上記非フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0306] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素原子を有する鎖状カーボネートである。フッ素化鎖状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0307] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、一般式 (B) :



(式中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は、炭素数1～7のフッ素化アルキル基であり、 R^7 は、炭素数1～7のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。)で示される化合物を挙げることができる。

[0308] $\text{R}^{\text{f}2}$ は、炭素数1～7のフッ素化アルキル基であり、 R^7 は、炭素数1～7のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。

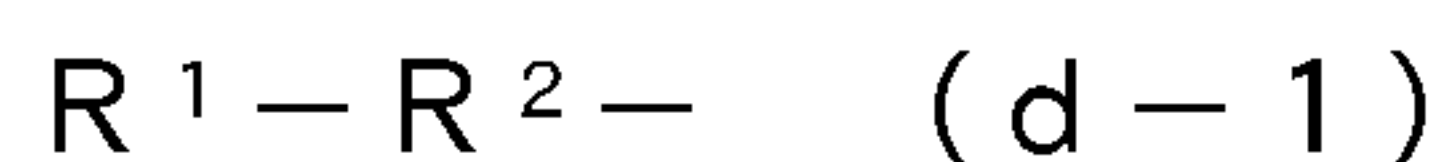
上記フッ素化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。R⁷がフッ素原子を含むアルキル基である場合、フッ素化アルキル基となる。

R^{f2}及びR⁷は、低粘性である点で、炭素数が1～7であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりするおそれがあり、炭素数が少な過ぎると、電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、更には粘性の増大等がみられることがある。

[0309] 炭素数が1のフッ素化アルキル基としては、CFH₂－、CF₂H－、CF₃－等が挙げられる。特に、CFH₂－又はCF₃－が高温保存特性上好ましい。

[0310] 炭素数が2以上のフッ素化アルキル基としては、下記一般式（d－1）：



（式中、R¹はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基；R²はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、R¹及びR²の少なくとも一方はフッ素原子を有している）で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

なお、R¹及びR²は、更に、炭素原子、水素原子及びフッ素原子以外の、その他の原子を有していてもよい。

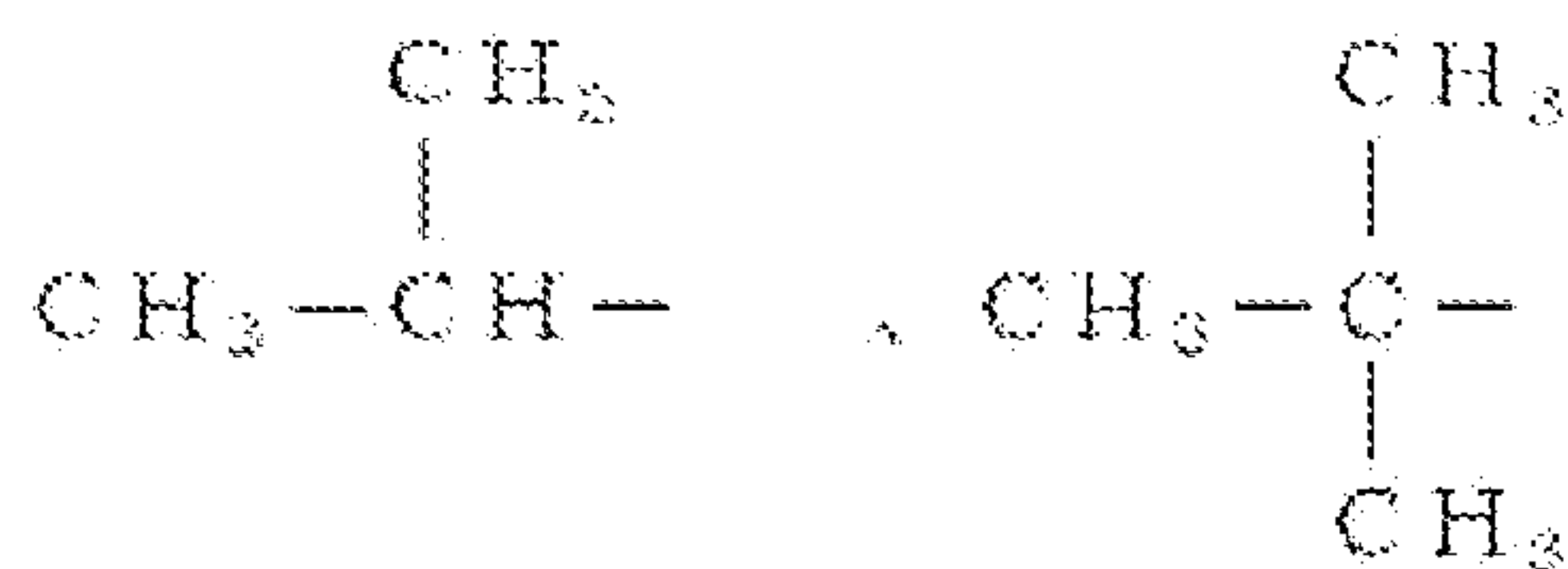
[0311] R¹は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。

R¹としては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

R¹の炭素数としては、1～3がより好ましい。

[0312] R¹として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、CH₃－、CF₃－、CH₃CH₂－、CH₃CH₂CH₂－、CH₃CH₂CH₂CH₂－、

[化36]

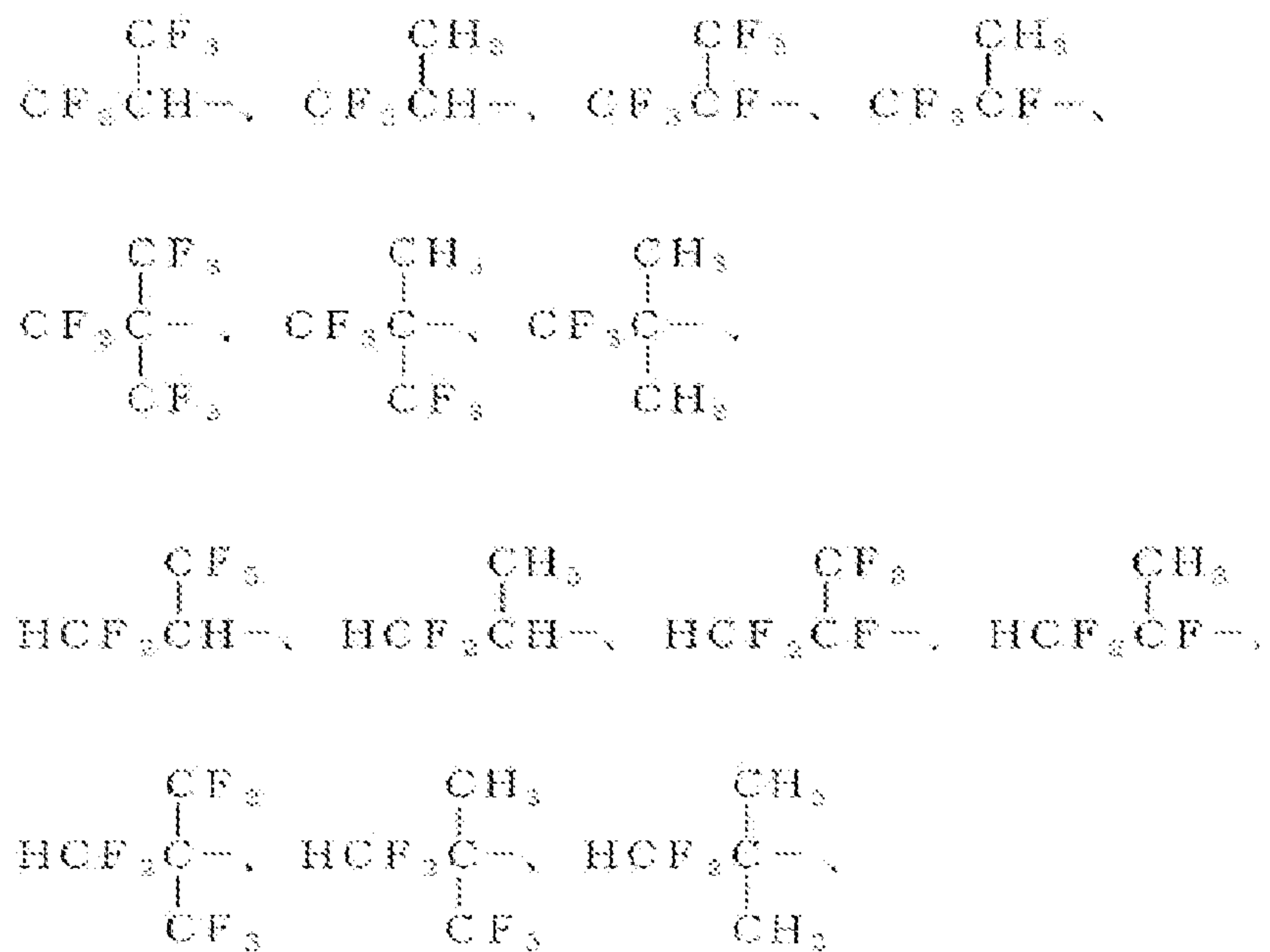


等が挙げられる。

[0313] また、 R^1 がフッ素原子を有する直鎖状のアルキル基である場合、 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 等が挙げられる。

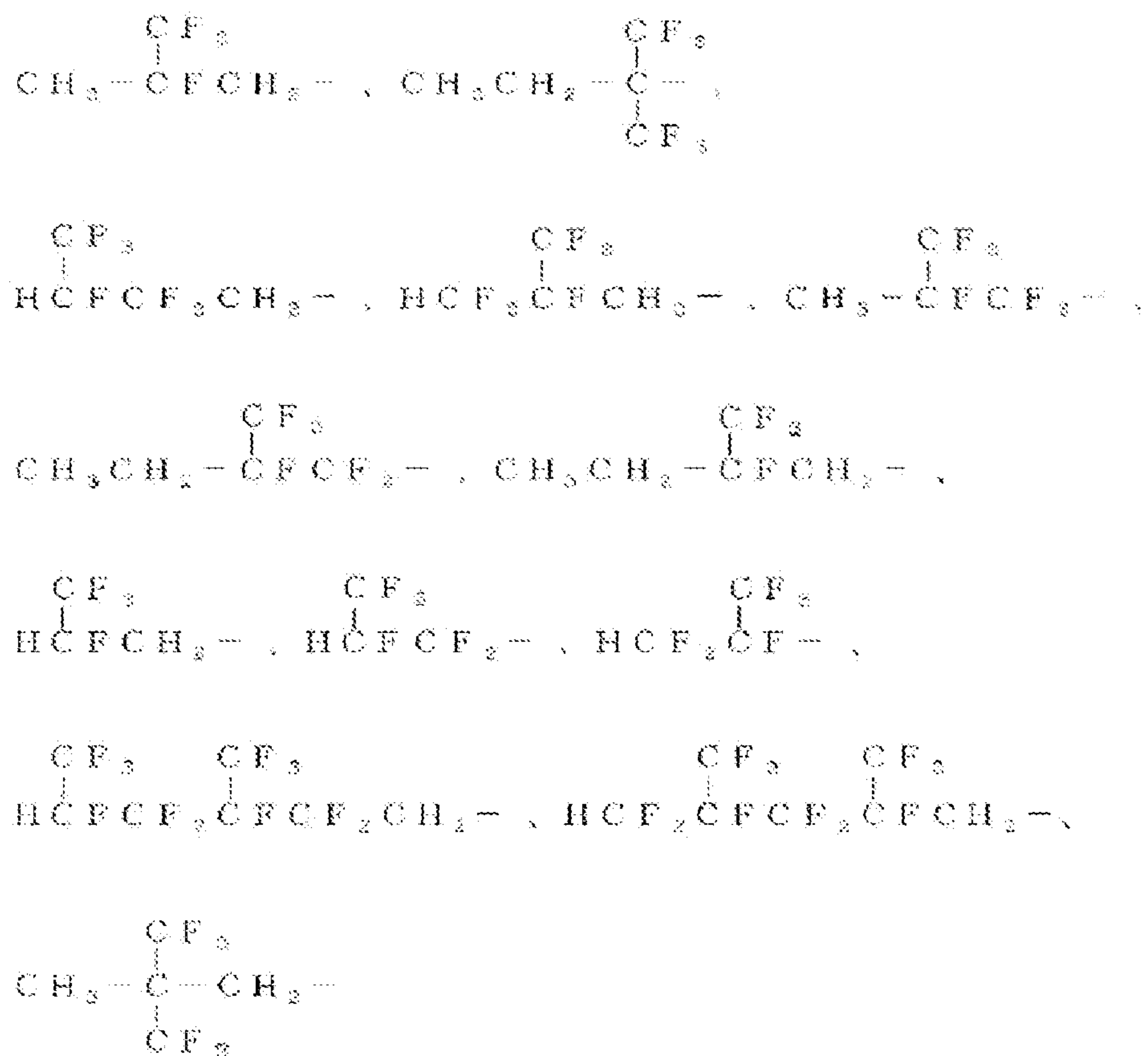
[0314] また、 R^1 がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、下記の基等が好ましく挙げられる。

[0315] [化37]



[0316]

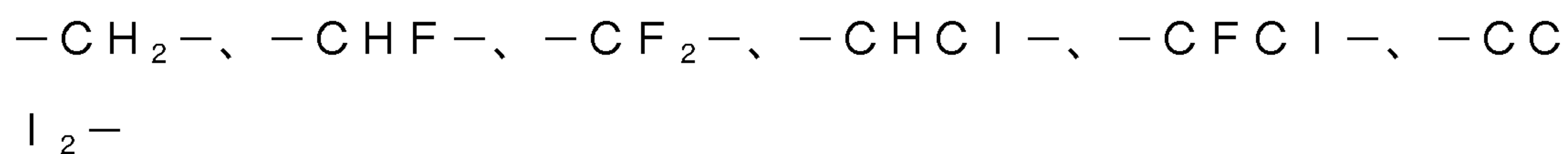
[化38]



[0317] ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない（1個）かゼロであることがより好ましい。

[0318] R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基である。 R^2 は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一列を下記に示す。 R^2 はこれらの単独又は組合せで構成される。

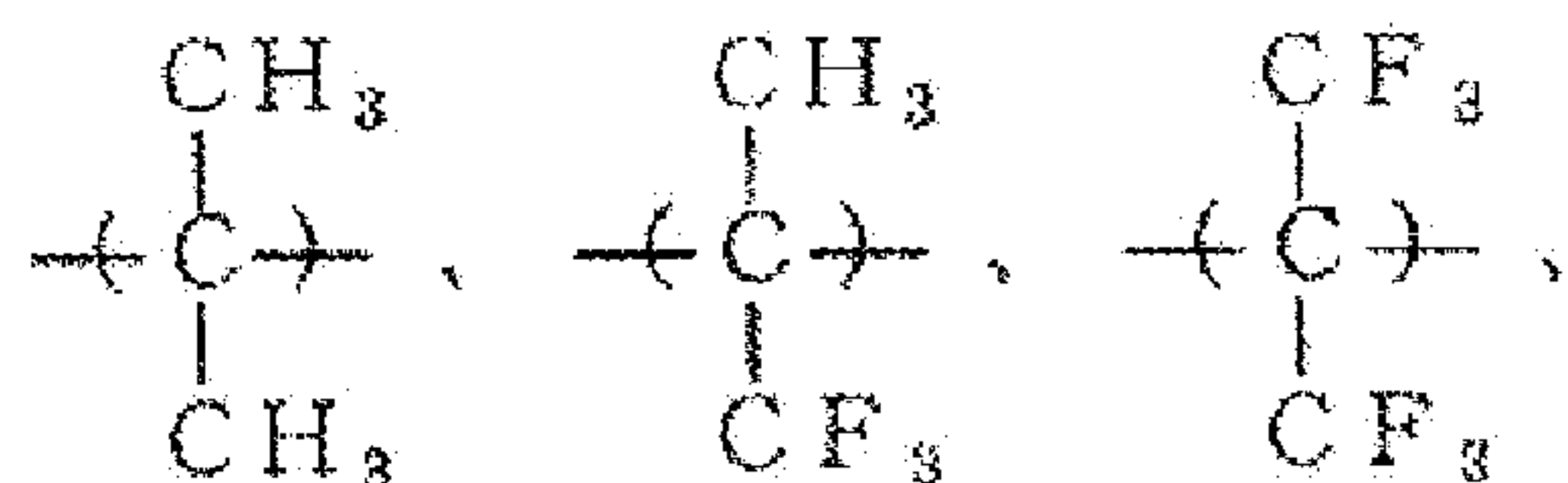
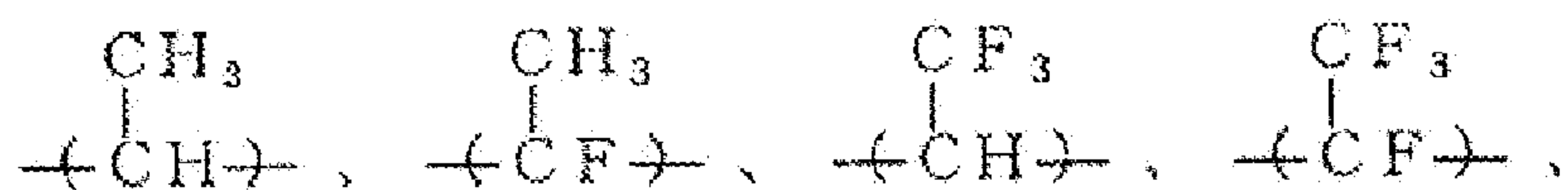
[0319] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0320] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0321]

[化39]



[0322] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

[0323] R²は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構成単位のみからなるものであり、なかでも—CH₂—、—CH₂CH₂—又は—CF₂—が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、—CH₂—又は—CH₂CH₂—がより好ましい。

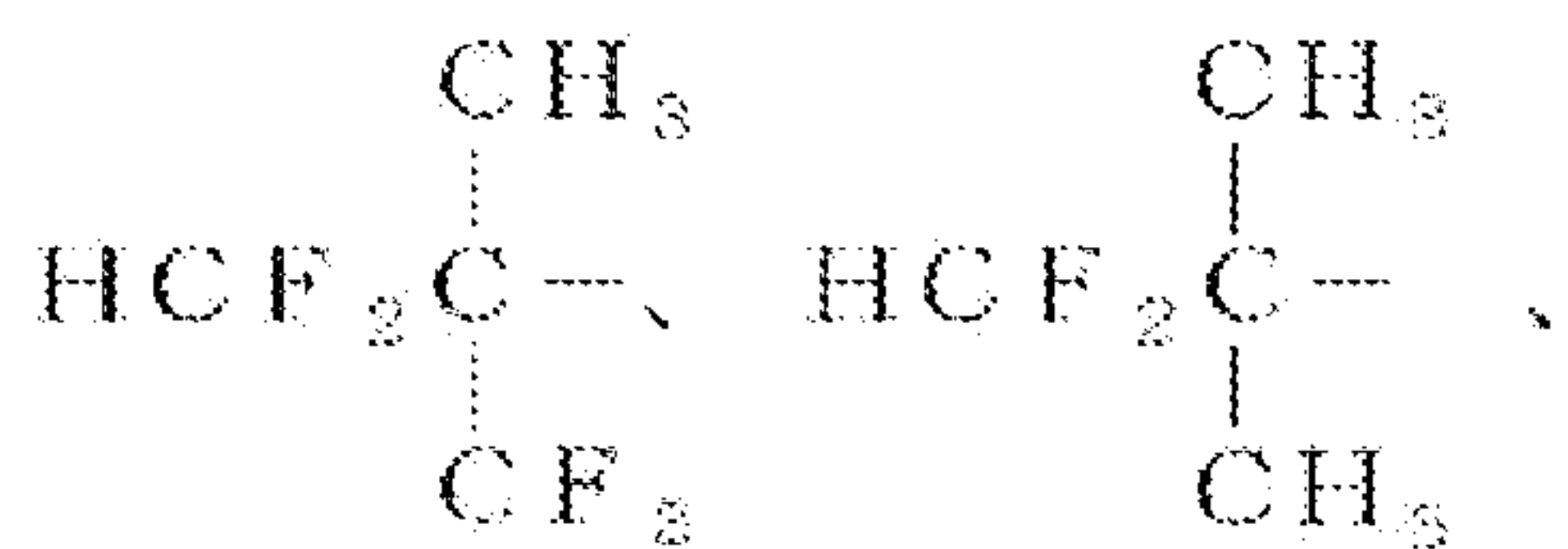
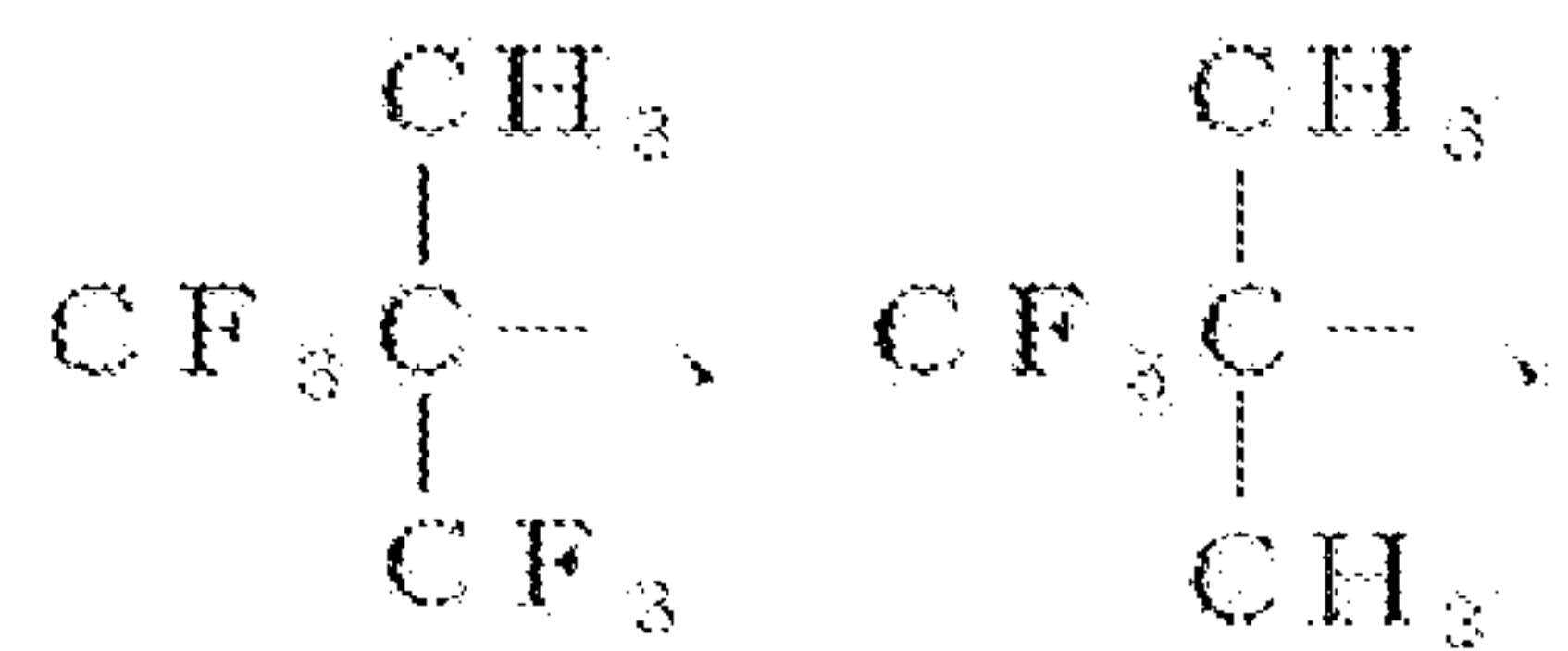
[0324] R²は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構成単位を少なくとも1つ含んでなるものであり、一般式—(CX^aX^b)—(X^aはH、F、CH₃又はCF₃；X^bはCH₃又はCF₃。ただし、X^bがCF₃の場合、X^aはH又はCH₃である)で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

[0325] 好ましいフッ素化アルキル基としては、具体的には、例えば、下記の基等が挙げられる。

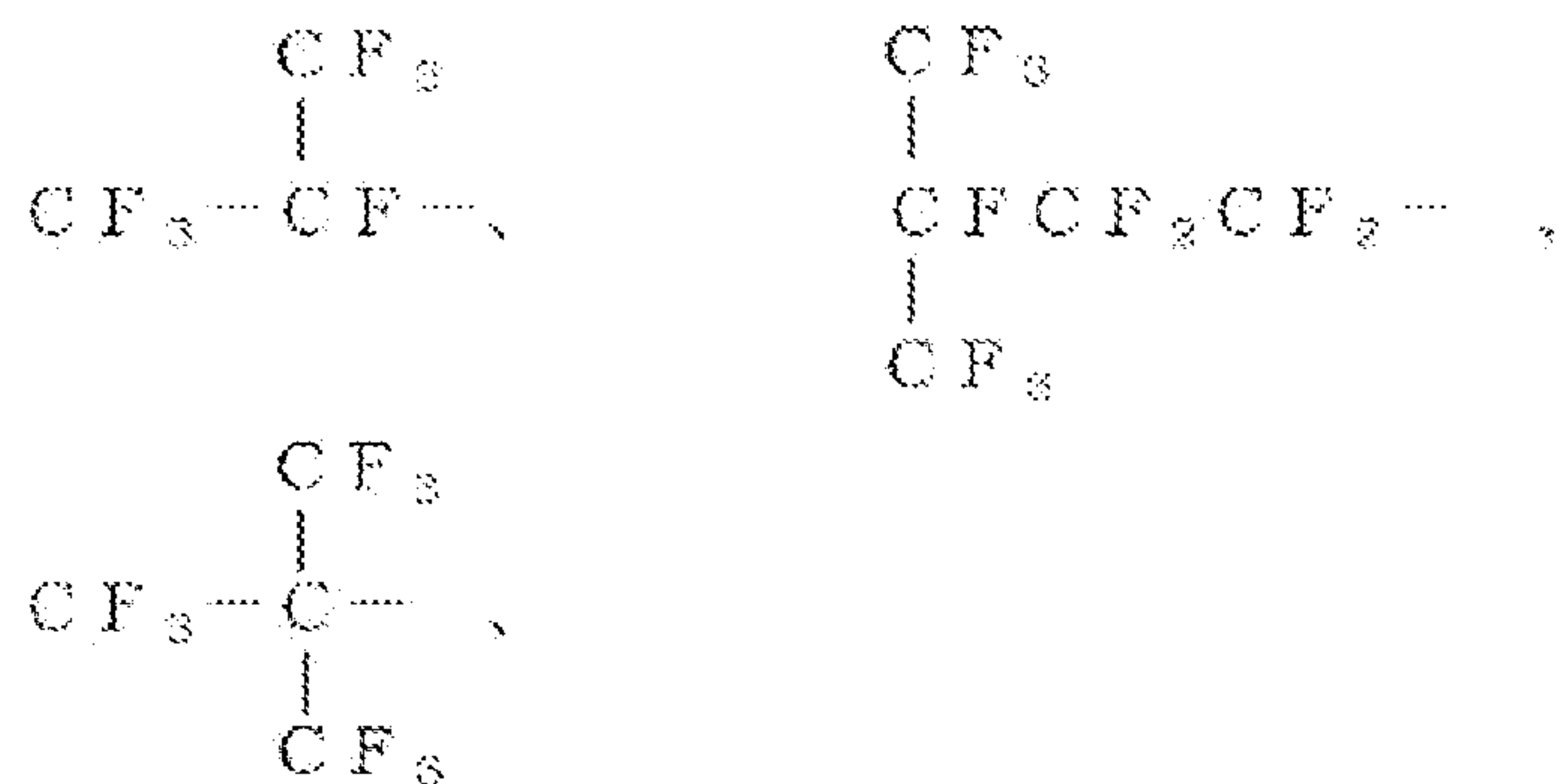
[0326] CF₃CF₂—、HCF₂CF₂—、H₂CF CF₂—、CH₃CF₂—、CF₃CH₂—、CF₃CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CF₂—、H₂CF CF₂CF₂—、CH₃CF₂CF₂—、

[0327]

[化40]



[0328] [化41]



[0329] なかでも、 R^{f2} と R^7 のフッ素化アルキル基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ 、 CF_3CH_2- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ が好ましく、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ がより好ましい。

[0330] R^7 がフッ素原子を含まないアルキル基の場合は炭素数1～7のアルキル基である。 R^7 は、低粘性である点で、炭素数が1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0331] 上記フッ素原子を含まないアルキル基としては、例えば、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $(CH_3)_2CH-$ 、 C_3H_7- 等が挙げられる。なかでも、粘度が低く、レート特性が良好な点から、 CH_3- 、 CH_3CH_2- が好ましい。

[0332] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素含有率が15～70質量%であることが好ましい。フッ素含有率が上述の範囲であると、溶剤との相溶性、塩の溶解性を維持することができる。上記フッ素含有率は、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、35質量%以上が特に好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。なお、本開示においてフッ素含有率は、上記フッ素化鎖状カーボネートの構造式に基づいて、

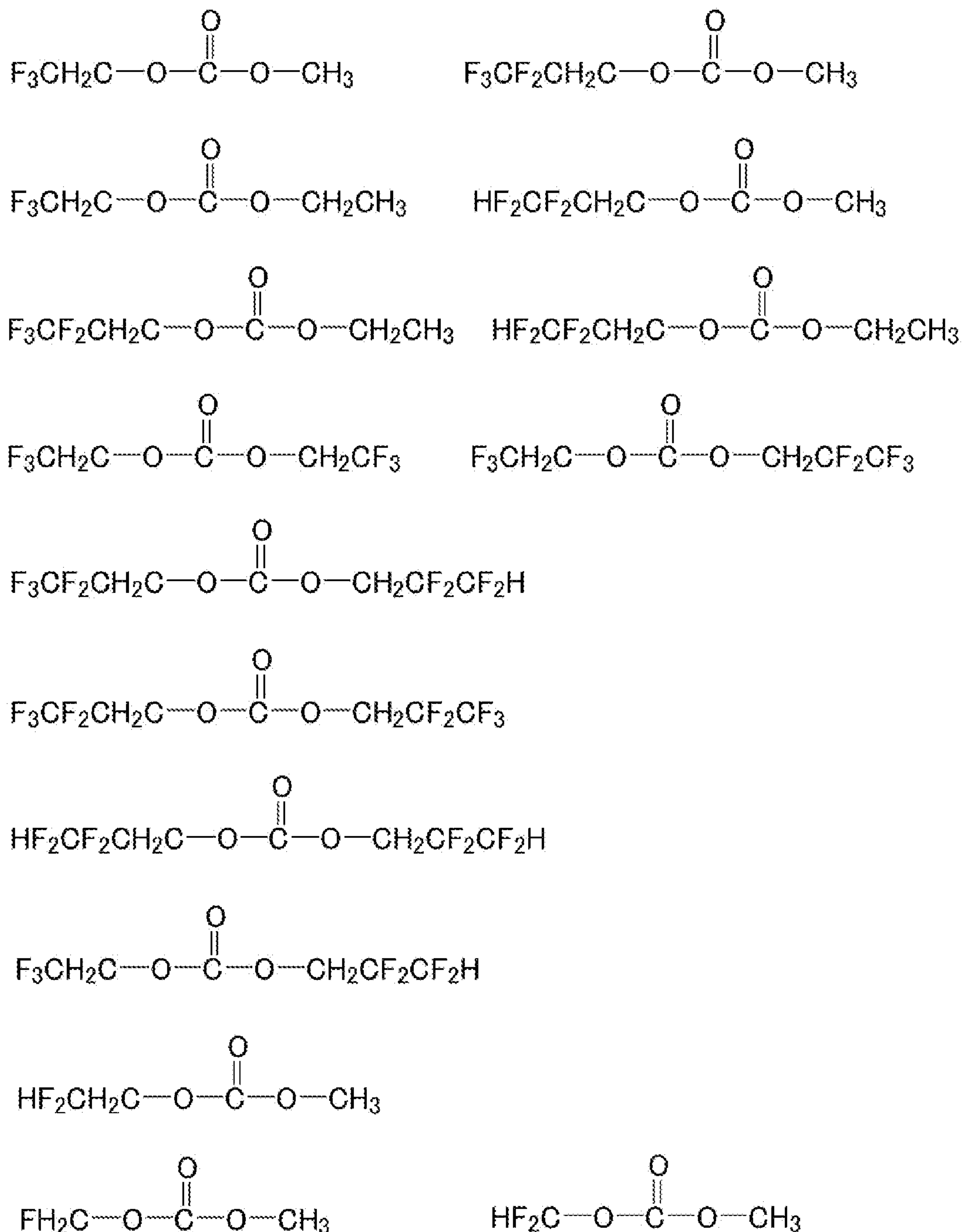
$$\left\{ (\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化鎖状カーボネートの分子量} \right\} \times 100 (\%)$$

により算出した値である。

[0333] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、低粘性である点で、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0334]

[化42]



[0335] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、メチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート ($\text{F}_3\text{CH}_2\text{COC}(=\text{O})\text{OCH}_3$) が特に好ましい。

[0336] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0337] 上記フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して 10～90 体積%であることが好まし

く、40～85体積％であることがより好ましく、50～80体積％であることが更に好ましい。

[0338] 上記カルボン酸エステルは、環状カルボン酸エステルであってもよいし、鎖状カルボン酸エステルであってもよい。

[0339] 上記環状カルボン酸エステルは、非フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよいし、フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよい。

[0340] 上記非フッ素化環状カルボン酸エステルとしては、非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが挙げられ、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが好ましい。

[0341] 炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの具体的な例としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンが挙げられる。なかでも、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトンがリチウムイオン解離度の向上及び負荷特性向上の点から特に好ましい。

[0342] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0343] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して0～90体積％であることが好ましく、0.001～90体積％であることがより好ましく、1～60体積％であることが更に好ましく、5～40体積％であることが特に好ましい。

[0344] 上記鎖状カルボン酸エステルは、非フッ素化鎖状カルボン酸エステルであってもよいし、フッ素化鎖状カルボン酸エステルであってもよい。上記溶媒が上記鎖状カルボン酸エステルを含む場合、電解液の高温保存後の抵抗増加を一層抑制することができる。

[0345] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、tert-ブチル

プロピオネート、*tert*-ブチルブチレート、*sec*-ブチルプロピオネート、*sec*-ブチルブチレート、*n*-ブチルブチレート、ピロリン酸メチル、ピロリン酸エチル、*tert*-ブチルホルメート、*tert*-ブチルアセテート、*sec*-ブチルホルメート、*sec*-ブチルアセテート、*n*-ヘキシルピバレート、*n*-プロピルホルメート、*n*-プロピルアセテート、*n*-ブチルホルメート、*n*-ブチルピバレート、*n*-オクチルピバレート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、イソプロピルプロピオネート、イソプロピルアセテート、エチルホルメート、エチル 2-プロピニルオキサレート、イソプロピルホルメート、イソプロピルブチレート、イソブチルホルメート、イソブチルプロピオネート、イソブチルブチレート、イソブチルアセテート等が挙げられる。

[0346] なかでも、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルが好ましく、特に好ましくはプロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルである。

[0347] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0348] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して 0～90 体積%であることが好ましく、0.001～90 体積%であることがより好ましく、1～60 体積%であることが更に好ましく、5～40 体積%であることが特に好ましい。

[0349] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、フッ素原子を有する鎖状カルボン酸エステルである。フッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0350] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、下記一般式：



(式中、 R^{31} 及び R^{32} は、互いに独立に、炭素数1～4のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基であり、 R^{31} 及び R^{32} の少なくとも一方はフッ素原子を含む。)で示されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルが、他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

[0351] R^{31} 及び R^{32} としては、例えばメチル基($-CH_3$)、エチル基($-CH_2CH_3$)、プロピル基($-CH_2CH_2CH_3$)、イソプロピル基($-CH(CH_3)_2$)、ノルマルブチル基($-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、ターシャリーブチル基($-C(CH_3)_3$)等の非フッ素化アルキル基； $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CFH_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CFH_2$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_2H)_2$ 、 $-CF(CFH_2)_2$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH(CF_2H)_2$ 、 $-CH(CFH_2)_2$ 、 $-CF(OCH_3)CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CFH_2$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_2H)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CFH_2)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2H$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CFH_2$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CF_2H$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CFH_2$ 、 $-CH(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_2H)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CFH_2)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)CF_2CF_2H$ 、 $-CH(CF_3)CF_2CFH_2$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CF_2H$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CFH_2$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_2H)CF_3$ 、 $-CF_2CF(CFH_2)CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2H$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CFH_2$ 、 $-CH_2CF(CF_3)$

CF_3 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CFH}_2)(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_2\text{H})_3$ 、 $-\text{C}(\text{CFH}_2)_3$ 等のフッ素化アルキル基等が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2$ が他溶媒との相溶性、粘度、耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

[0352] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの具体例としては、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (ジフルオロ酢酸メチル)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (ジフルオロ酢酸エチル)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (トリフルオロ酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、ペンタフルオロ酪酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ヘプタフルオロイソ酪酸メチル、トリフルオロ酪酸イソプロピル、トリフルオロ酪酸エチル、トリフルオロ酢酸tert-ブチル、トリフルオロ酢酸n-ブチル、テトラフルオロ-2-(メトキシ)プロピオン酸メチル、酢酸2, 2-ジフルオロエチル、酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ (酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル)、酢酸1H, 1H-ヘプタフルオロブチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸3, 3, 3トリ

フルオロプロピル、3-(トリフルオロメチル)酪酸エチル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2, 2-ジフルオロ酢酸ブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2-(トリフルオロメチル)-3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ヘプタフルオロ酪酸メチル等の1種又は2種以上が例示できる。

なかでも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、ペンタフルオロ酪酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ヘプタフルオロイソ酪酸メチル、トリフルオロ酪酸イソプロピル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸tert-ブチル、トリフルオロ酢酸n-ブチル、テトラフルオロ-2-(メトキシ)プロピオン酸メチル、酢酸2, 2-ジフルオロエチル、酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、酢酸1H, 1H-ヘプタフルオロブチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3-(トリフルオロメチル)酪酸エチル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2, 2-ジフルオロ酢酸ブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2-(トリフルオロメチル)-3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ヘプタフルオロ酪酸メチルが、他溶媒との相溶性及びレート特性が良好な点から好ましく、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ がより好ましく、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ が特に好ましい。

[0353] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

- [0354] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。
- [0355] 上記溶媒は、上記環状カーボネート、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記環状カーボネートは、飽和環状カーボネートであることが好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、電気化学デバイスの高温保存特性やサイクル特性を一層向上させることができる。
- [0356] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、10～100体積%含むことが好ましく、30～100体積%含むことがより好ましく、50～100体積%含むことが更に好ましい。
- [0357] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。
- [0358] 上記溶媒は、また、上記非フッ素化飽和環状カーボネート、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことも好ましく、上記非フッ素化飽和

環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスに好適に利用できる。

[0359] 上記溶媒が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5～100体積%含むことが好ましく、20～100体積%含むことがより好ましく、30～100体積%含むことが更に好ましい。

[0360] 上記電解液が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0361] 上記溶媒は、また、上記フッ素化飽和環状カーボネート、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことも好ましく、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスだけでなく、比較的高電圧で使用される電気化学デバイスにも好適に利用できる。

- [0362] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5～100体積%含むことが好ましく、10～100体積%含むことがより好ましく、30～100体積%含むことが更に好ましい。
- [0363] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。
- [0364] また、上記溶媒として、イオン液体を用いることもできる。「イオン液体」とは、有機カチオンとアニオンとを組み合わせたイオンからなる液体である。
- [0365] 有機カチオンとしては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン；テトラアルキルアンモニウムイオン；アルキルピリジニウムイオン；ジアルキルピロリジニウムイオン；及びジアルキルピペリジニウムイオンが挙げられる。
- [0366] これらの有機カチオンのカウンターとなるアニオンとしては、特に限定されないが、例えば、 PF_6^- アニオン、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ アニオン、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ アニオン、 BF_4^- アニオン、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$ アニオン、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)$ アニオン、ビスオキサトホウ酸アニオン、 $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2^-$ アニオン、 Tf^- （トリフルオロメタンスルホニル）アニオン、 Nf^- （ノナフルオロブタン

スルホニル) アニオン、ビス (フルオロスルホニル) イミドアニオン、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオン、ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミドアニオン、ジシアノアミンアニオン、ハロゲン化物アニオンを用いることができる。

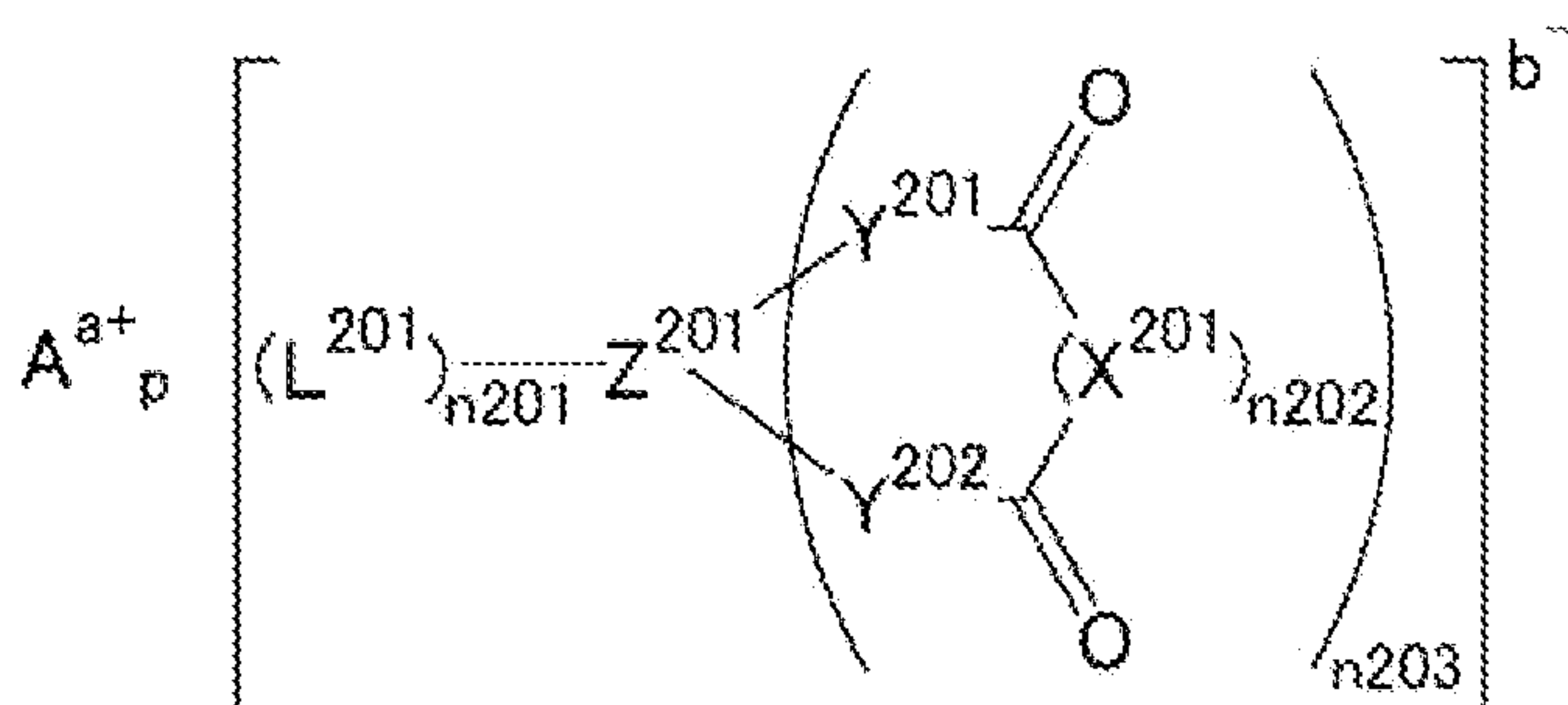
[0367] 上記溶媒は、非水溶媒であることが好ましく、本開示で用いられる電解液は、非水電解液であることが好ましい。

上記溶媒の含有量は、電解液中 70～99.999 質量%であることが好ましく、80 質量%以上がより好ましく、92 質量%以下がより好ましい。

[0368] 本開示で用いられる電解液は、更に、一般式 (5) で示される化合物 (5) を含んでもよい。

[0369] 一般式 (5) :

[化43]



(式中、 A^{a+} は金属イオン、水素イオン又はオニウムイオン。 a は1～3の整数、 b は1～3の整数、 p は b/a 、 $n203$ は1～4の整数、 $n201$ は0～8の整数、 $n202$ は0又は1、 Z^{201} は遷移金属、周期律表のⅠⅠⅠ族、ⅠⅤ族又はⅤ族の元素。

X^{201} は、O、S、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基 (アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、及び、ハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また $n202$ が1で $n203$ が2～4のときには $n203$ 個の X^{201} はそれぞれが結合していてもよい)。

L^{201} は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1

～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基（アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、及び、ハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また $n \geq 1$ が2～8のときには n 個の L^{201} はそれぞれが結合して環を形成してもよい）又は $-Z^{203}Y^{203}$ 。

Y^{201} 、 Y^{202} 及び Z^{203} は、それぞれ独立でO、S、N、 Y^{204} 、炭化水素基又はフッ素化炭化水素基。 Y^{203} 及び Y^{204} は、それぞれ独立でH、F、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基（アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基及びハロゲン化アリール基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、 Y^{203} 又は Y^{204} が複数個存在する場合にはそれぞれが結合して環を形成してもよい）。

[0370] A^{a+} としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、セシウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、チタンイオン、鉛イオン、クロムイオン、バナジウムイオン、ルテニウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドイオン、アクチノイドイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、水素イオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン等が挙げられる。

[0371] 電気化学的なデバイス等の用途に使用する場合、 A^{a+} は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、水素イオンが好ましく、リチウムイオンが特に好ましい。 A^{a+} のカチオンの価数 a は、1～3の整数である。3より大きい場合、結晶格子エネル

ギーが大きくなるため、溶媒に溶解することが困難になるという問題が起こる。そのため溶解度を必要とする場合は1がより好ましい。アニオンの価数 b も同様に1～3の整数であり、特に1が好ましい。カチオンとアニオンの比を表す定数 p は、両者の価数の比 b/a で必然的に決まる。

[0372] 次に、一般式(5)の配位子の部分について説明する。本明細書において、一般式(5)における Z^{201} に結合している有機又は無機の部分を配位子と呼ぶ。

[0373] Z^{201} は、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf又はSbであることが好ましく、Al、B又はPであることがより好ましい。

[0374] X^{201} は、O、S、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基及びアリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよい。具体的には、アルキレン基及びアリーレン基上の水素の代わりに、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基を置換基として持ってもよいし、アルキレン及びアリーレン上の炭素の代わりに、窒素、硫黄、酸素が導入された構造であってもよい。また n_{202} が1で n_{203} が2～4のときには、 n_{203} 個の X^{201} はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

[0375] L^{201} は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基又は $-Z^{203}Y^{203}$ (Z^{203} 、 Y^{203} については後述)を表す。ここでのアルキル基及びアリール基も、 X^{201} と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また n_{201} が2～8のときには n_{201} 個の L^{201} はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。

。L²⁰¹としては、フッ素原子又はシアノ基が好ましい。フッ素原子の場合には、アニオン化合物の塩の溶解度や解離度が向上し、これに伴ってイオン伝導度が向上するからである。また、耐酸化性が向上し、これにより副反応の発生を抑制することができるからである。

[0376] Y²⁰¹、Y²⁰²及びZ²⁰³は、それぞれ独立で、O、S、NY²⁰⁴、炭化水素基又はフッ素化炭化水素基を表す。Y²⁰¹及びY²⁰²は、O、S又はNY²⁰⁴であることが好ましく、Oであることがより好ましい。化合物(5)の特徴として、同一の配位子内にY²⁰¹及びY²⁰²によるZ²⁰¹との結合があるため、これらの配位子がZ²⁰¹とキレート構造を構成している。このキレートの効果により、この化合物の耐熱性、化学的安定性、耐加水分解性が向上している。この配位子中の定数n²⁰²は0又は1であるが、特に、0の場合はこのキレートリングが五員環になるため、キレート効果が最も強く発揮され安定性が増すため好ましい。

なお、本明細書において、フッ素化炭化水素基は、炭化水素基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された基である。

[0377] Y²⁰³及びY²⁰⁴は、それぞれ独立で、H、F、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基であり、これらのアルキル基及びアリール基は、その構造中に置換基又はヘテロ原子を有してもよく、またY²⁰³又はY²⁰⁴が複数個存在する場合には、それぞれが結合して環を形成してもよい。

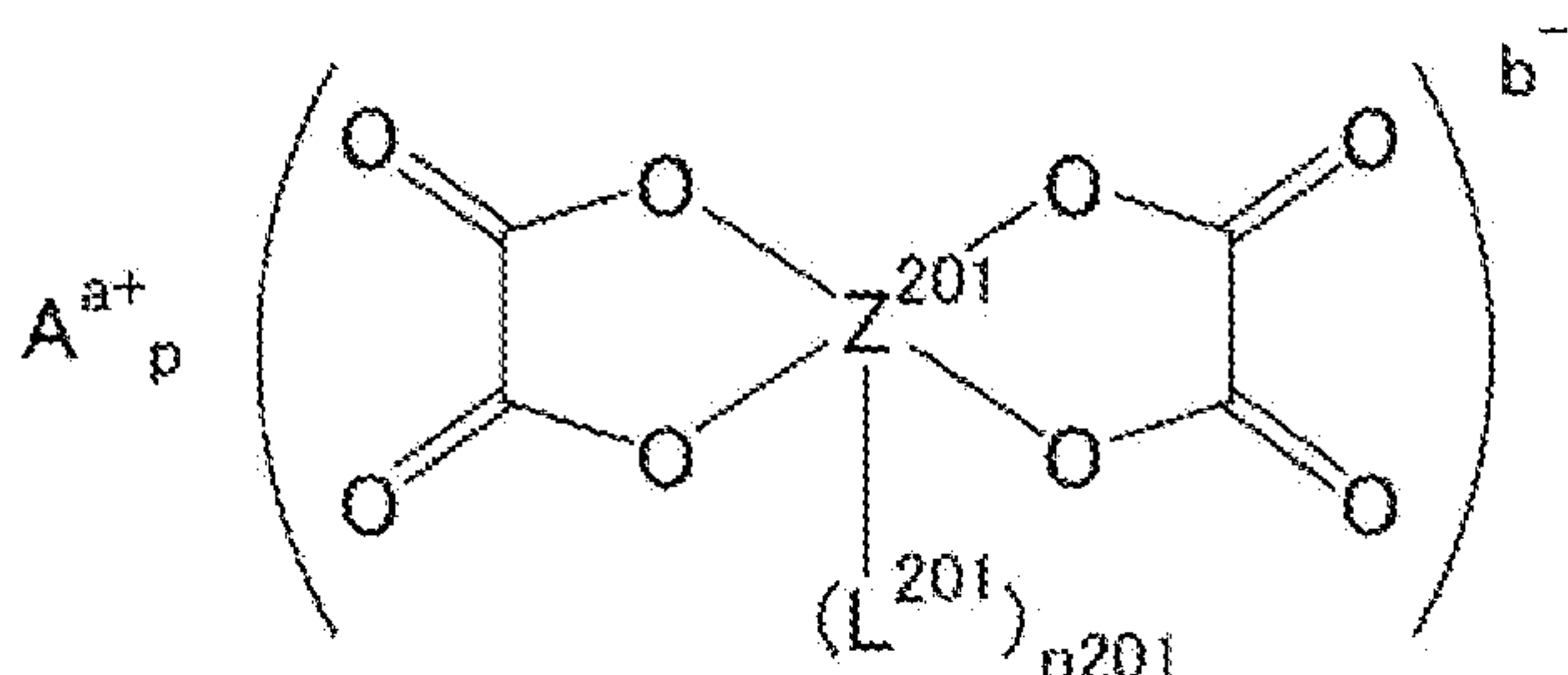
[0378] また、上述した配位子の数に関係する定数n²⁰³は、1～4の整数であり、好ましくは1又は2であり、より好ましくは2である。また、上述した配位子の数に関係する定数n²⁰¹は、0～8の整数であり、好ましくは0～4の整数であり、より好ましくは0、2又は4である。更に、n²⁰³が1のときn²⁰¹は2、n²⁰³が2のときn²⁰¹は0であることが好ましい。

[0379] 一般式(5)において、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基

、ハロゲン化アリール基は、分岐や水酸基、エーテル結合等の他の官能基を持つものも含む。

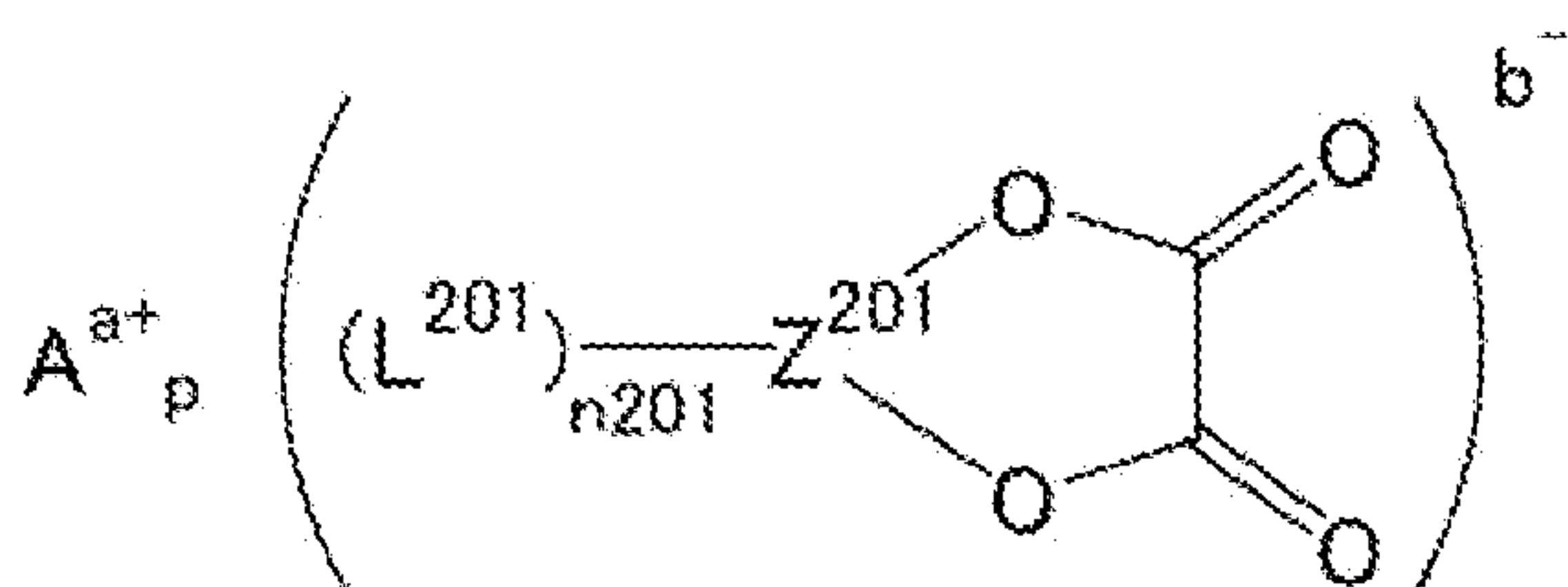
[0380] 化合物（５）としては、一般式：

[化44]



（式中、 A^{a+} 、 a 、 b 、 p 、 n_{201} 、 Z^{201} 及び L^{201} は上述したとおり）
で示される化合物、又は、一般式：

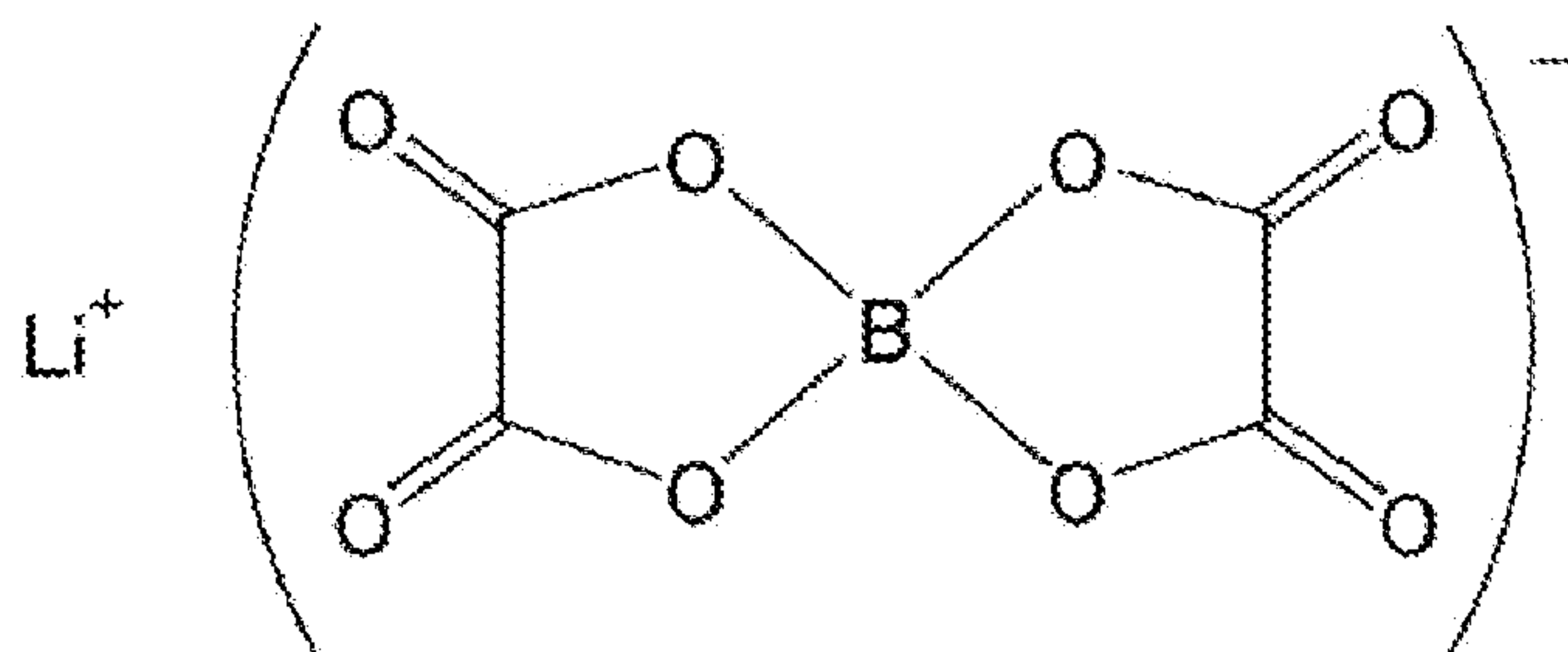
[化45]



（式中、 A^{a+} 、 a 、 b 、 p 、 n_{201} 、 Z^{201} 及び L^{201} は上述したとおり）
で示される化合物であることが好ましい。

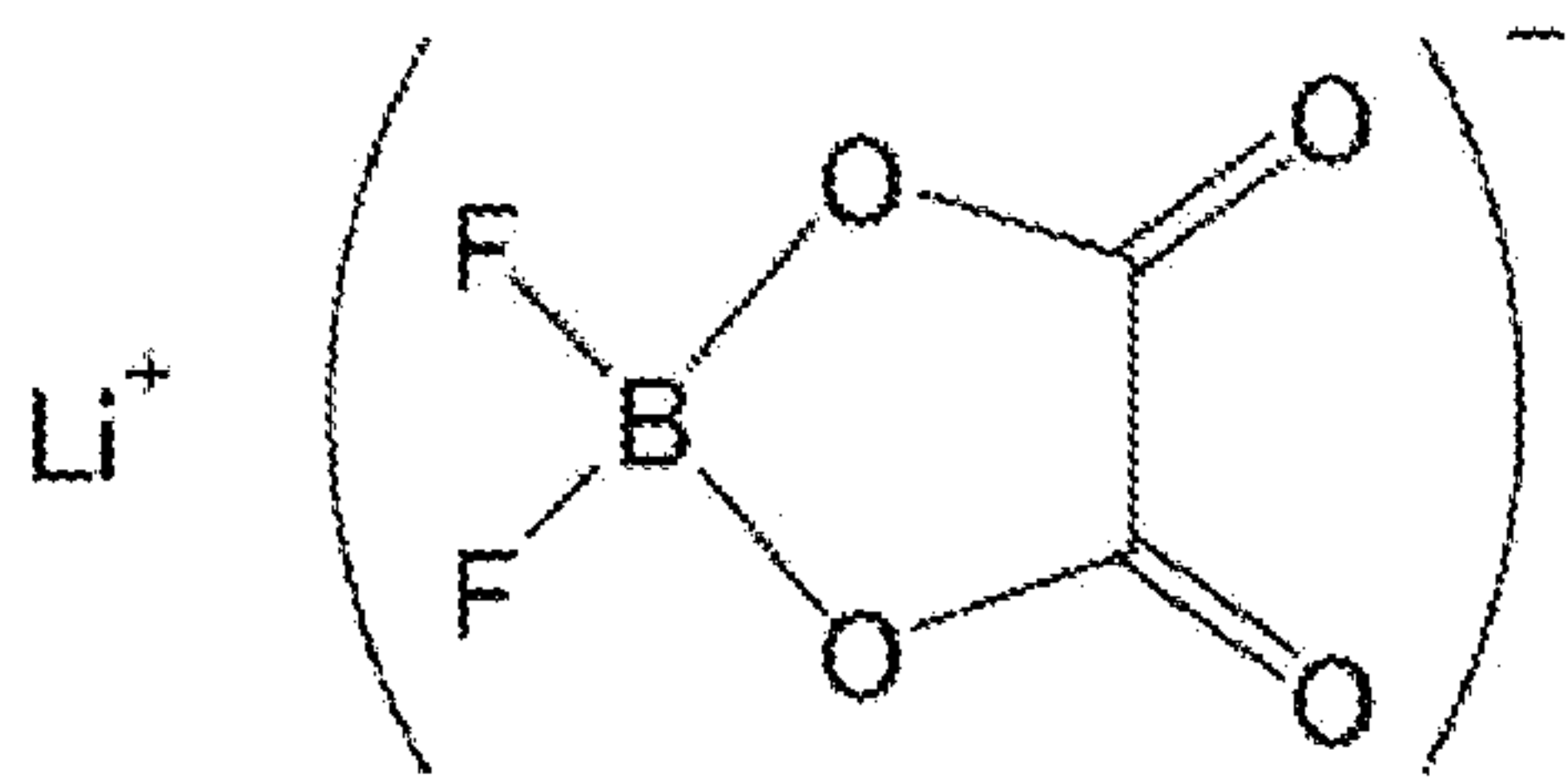
[0381] 化合物（５）としては、リチウムオキサラトボレート塩類が挙げられ、下記式：

[化46]



で示されるリチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）、下記式：

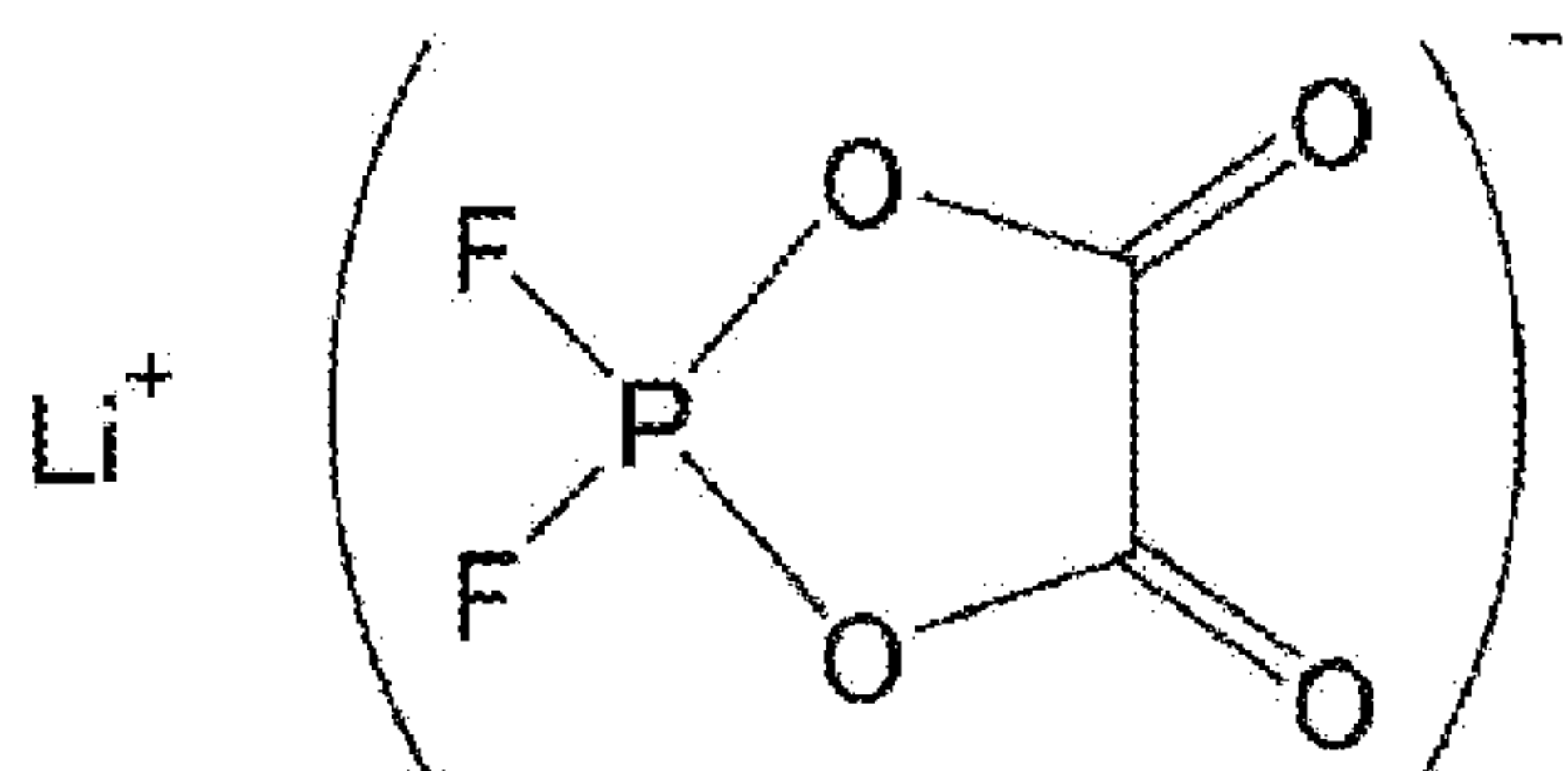
[化47]



で示されるリチウムジフルオロオキサトボレート (L I D F O B)、

[0382] 化合物 (5) としては、また、下記式：

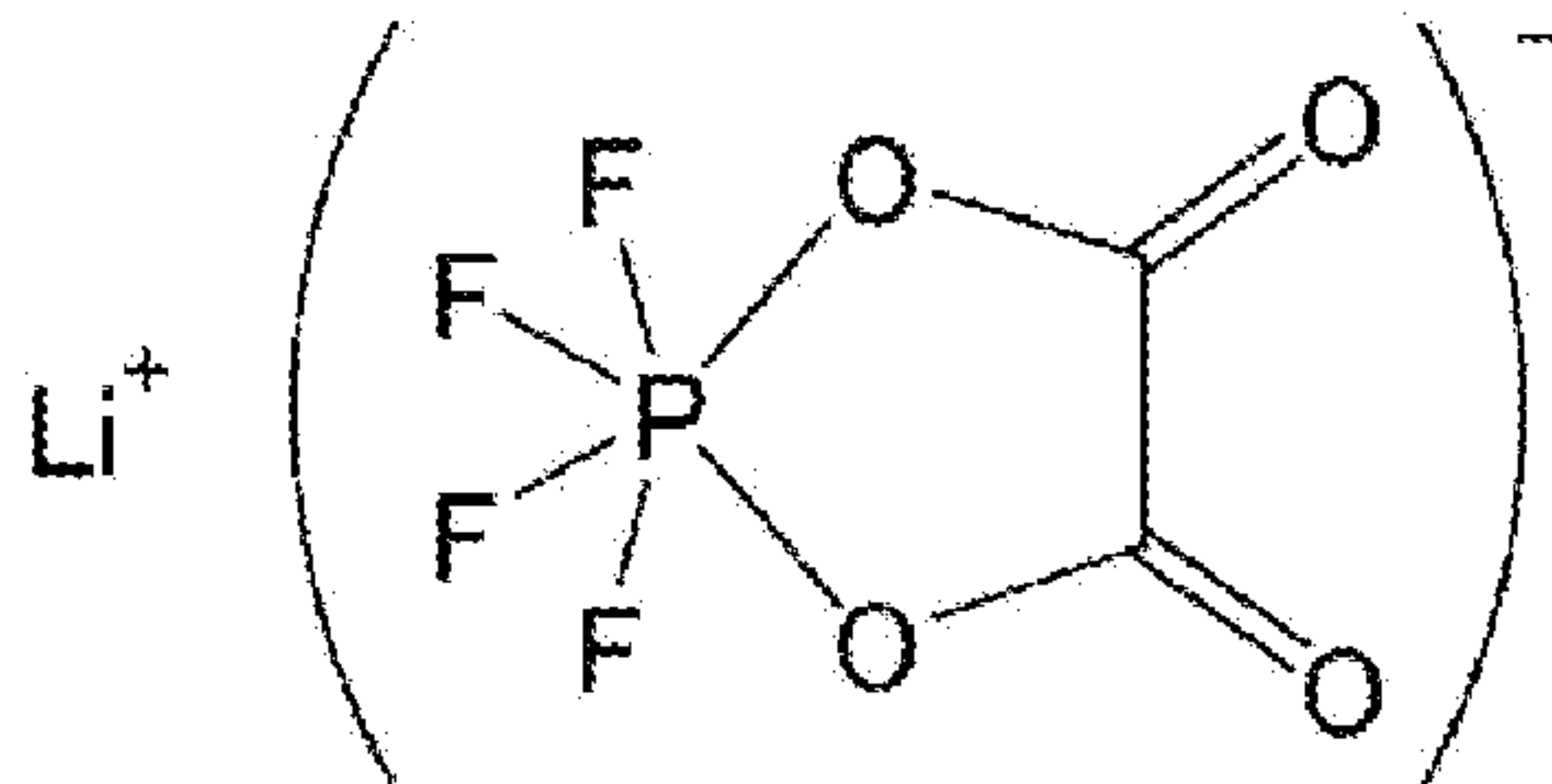
[化48]



で示されるリチウムジフルオロオキサトホスファナイト (L I D F O P)

、下記式：

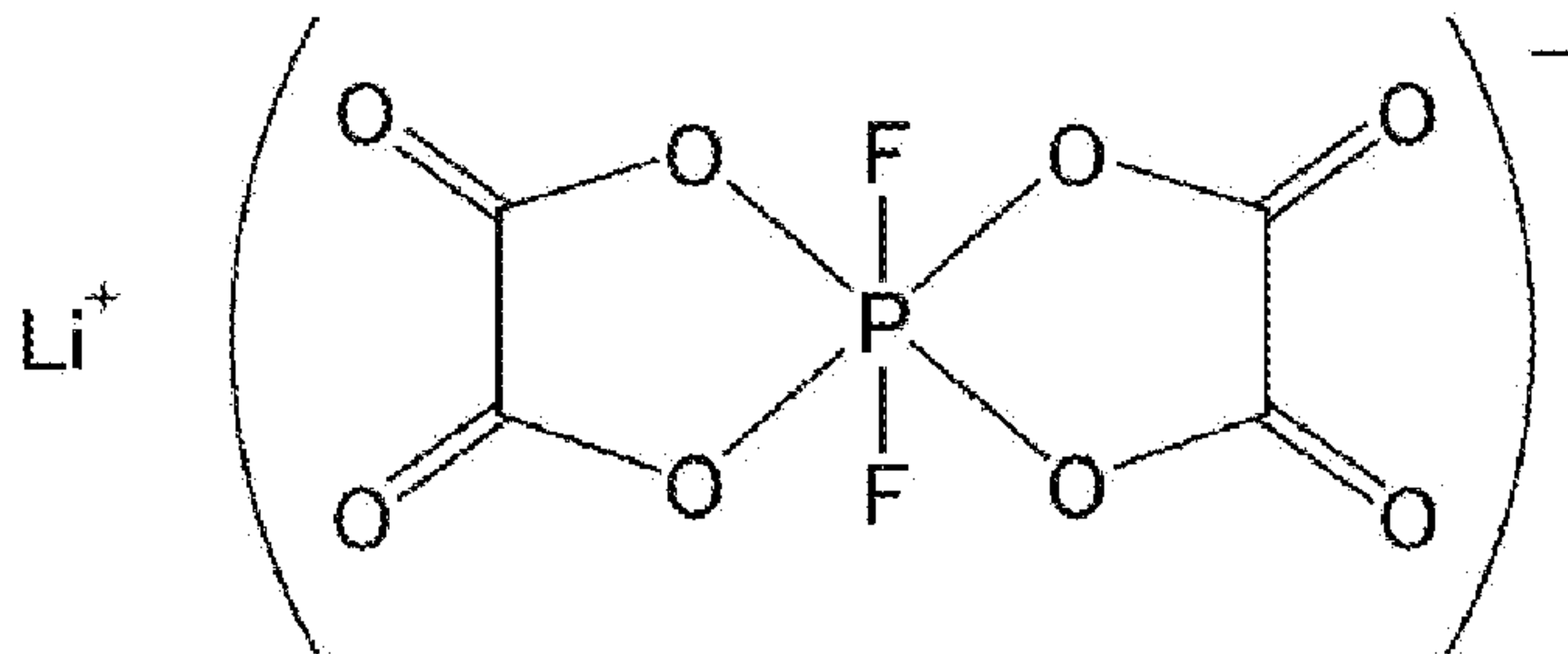
[化49]



で示されるリチウムテトラフルオロオキサトホスファナイト (L I T F O

P)、下記式：

[化50]



で示されるリチウムビス（オキサラト）ジフルオロホスファナイト等が挙げられる。

[0383] その他、錯体中心元素がホウ素であるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、リチウムビス（マロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（マロナト）ボレート、リチウムビス（メチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（メチルマロナト）ボレート、リチウムビス（ジメチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（ジメチルマロナト）ボレート等が挙げられる。

[0384] 錯体中心元素がリンであるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（マロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（マロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（マロナト）ホスフェート、リチウムトリス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムトリス（ジメチルマロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（ジメチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（ジメチルマロナト）ホスフェート等が挙げられる。

[0385] 錯体中心元素がアルミニウムであるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiAlF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等が挙げられる。

[0386] 中でも、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートが、入手の容易さや安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができる点から、より好適に用いられる。

化合物（5）としては、リチウムビス（オキサラト）ボレートが特に好ましい。

[0387] 化合物（5）の含有量としては、より一層の優れたサイクル特性が得られることから、上記溶媒に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、10質量%以下が好ましく、3質量%以下が

より好ましい。

[0388] 本開示で用いられる電解液は、更に、電解質塩（但し、化合物（1）及び（5）を除く）を含むことが好ましい。上記電解質塩としては、リチウム塩、アンモニウム塩、金属塩のほか、液体状の塩（イオン性液体）、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩等、電解液に使用することができる任意のものをを用いることができる。

[0389] リチウムイオン二次電池用電解液の電解質塩としては、リチウム塩が好ましい。

上記リチウム塩として任意のものをを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 Li_2SiF_6 、 Li_2PF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ 等の無機リチウム塩；

LiWOF_5 等のタングステン酸リチウム類；

HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類；

FSO_3Li 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ ）、リチウム2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート等の $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩類；

$\text{LiN}(\text{FCO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビスパーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンスルホニルイミド、リチウム環状1, 2-エタン

ジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-プロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{POF}_2)_2$ 等のリチウムイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等のリチウムメチド塩類；

その他、式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ （式中、 a は0～5の整数であり、 n は1～6の整数である）で表される塩（例えば $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類、 LiSCN 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ （ b は0～3の整数）等が挙げられる。

[0390] 中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等が出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましく、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び LiBF_4 からなる群より選択される少なくとも1種のリチウム塩が最も好ましい。

[0391] これらの電解質塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以

上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用や、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ 又は FSO_3Li との併用であり、高温保存特性、負荷特性やサイクル特性を向上させる効果がある。

[0392] この場合、電解液全体100質量%に対する LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ 又は FSO_3Li の配合量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示で用いられる電解液に対して、通常、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、また、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0393] また、他の一例は、無機リチウム塩と有機リチウム塩との併用であり、この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。有機リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等であるのが好ましい。この場合には、電解液全体100質量%に対する有機リチウム塩の割合は、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

[0394] 電解液中のこれらの電解質塩の濃度は、本開示の効果を損なわない限り特に制限されない。電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、電解液中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.3 mol/L以上、より好ましくは0.4 mol/L以上、更に好ましくは0.5 mol/L以上であり、また、好ましくは3 mol/L以下、より好ましくは2.5 mol/L以下、更に好ましくは2.0 mol/L以下である。

[0395] リチウムの総モル濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場

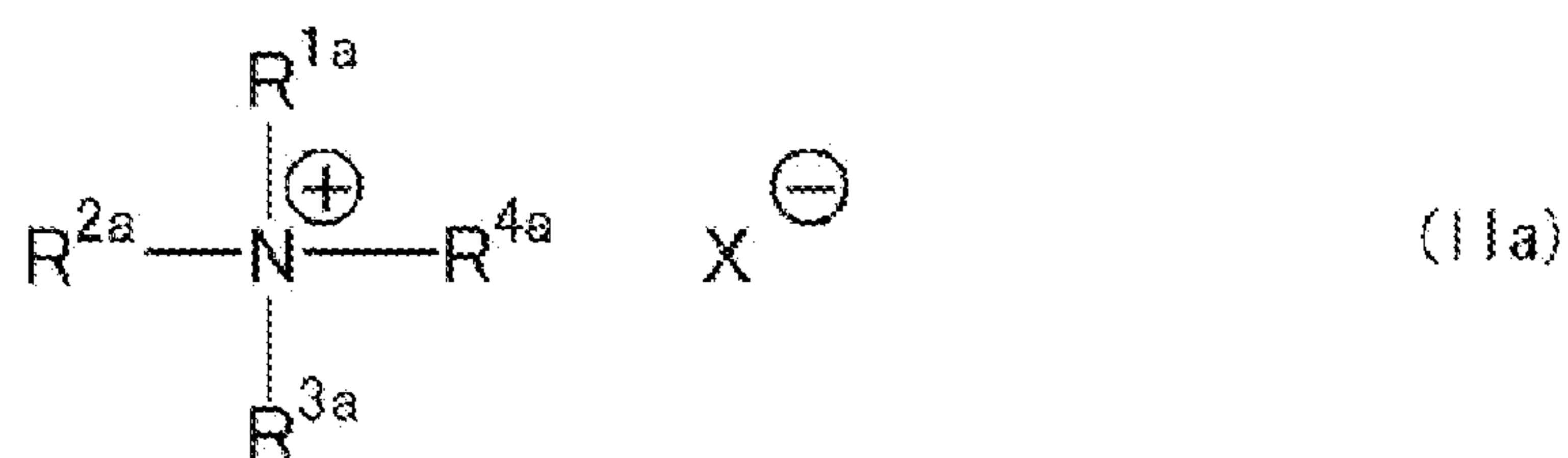
合があり、電池性能が低下する場合がある。

[0396] 電気二重層キャパシタ用電解液の電解質塩としては、アンモニウム塩が好ましい。上記アンモニウム塩としては、以下 (I I a) ~ (I I e) が挙げられる。

(I I a) テトラアルキル 4 級アンモニウム塩

一般式 (I I a) :

[0397] [化51]



(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数 1 ~ 6 のエーテル結合を含んでもよいアルキル基； X^- はアニオン)

で示されるテトラアルキル 4 級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0398] 具体例としては、一般式 (I I a - 1) :

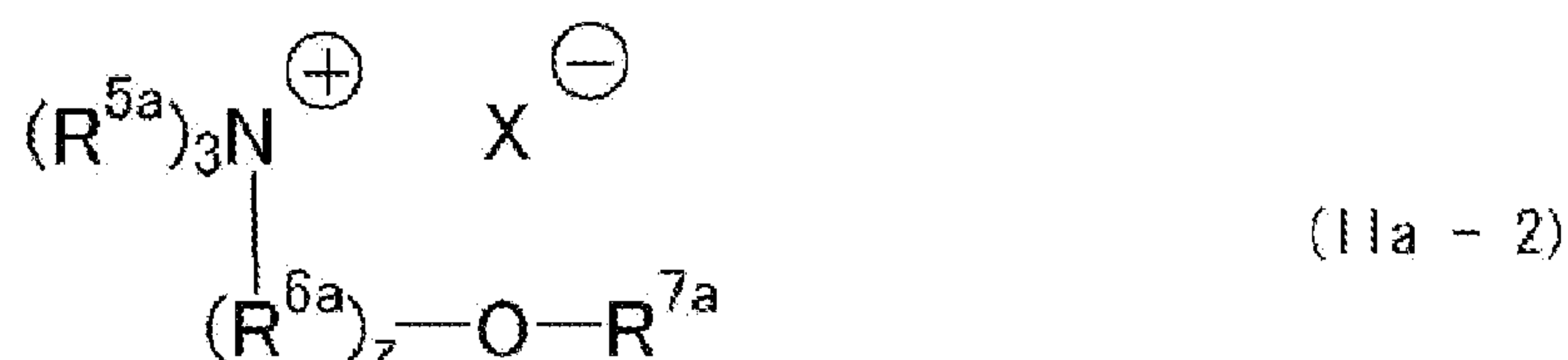
[0399] [化52]



(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び X^- は前記と同じ； x 及び y は同じか又は異なり 0 ~ 4 の整数で、かつ $x + y = 4$)

で示されるテトラアルキル 4 級アンモニウム塩、一般式 (I I a - 2) :

[0400] [化53]



(式中、 R^{5a} は炭素数1～6のアルキル基； R^{6a} は炭素数1～6の2価の炭化水素基； R^{7a} は炭素数1～4のアルキル基； z は1又は2； X^- はアニオン)

で示されるアルキルエーテル基含有トリアルキルアンモニウム塩、
等が挙げられる。アルキルエーテル基を導入することにより、粘性の低下を図ることができる。

[0401] アニオン X^- は、無機アニオンでも有機アニオンでもよい。無機アニオンとしては、例えば $AlCl_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 TaF_6^- 、 I^- 、 SbF_6^- が挙げられる。有機アニオンとしては、例えばビスオキサトボレートアニオン、ジフルオロオキサトボレートアニオン、テトラフルオロオキサトホスフェートアニオン、ジフルオロビスオキサトフォスフェートアニオン、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 等が挙げられる。

[0402] これらのうち、耐酸化性やイオン解離性が良好な点から、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましい。

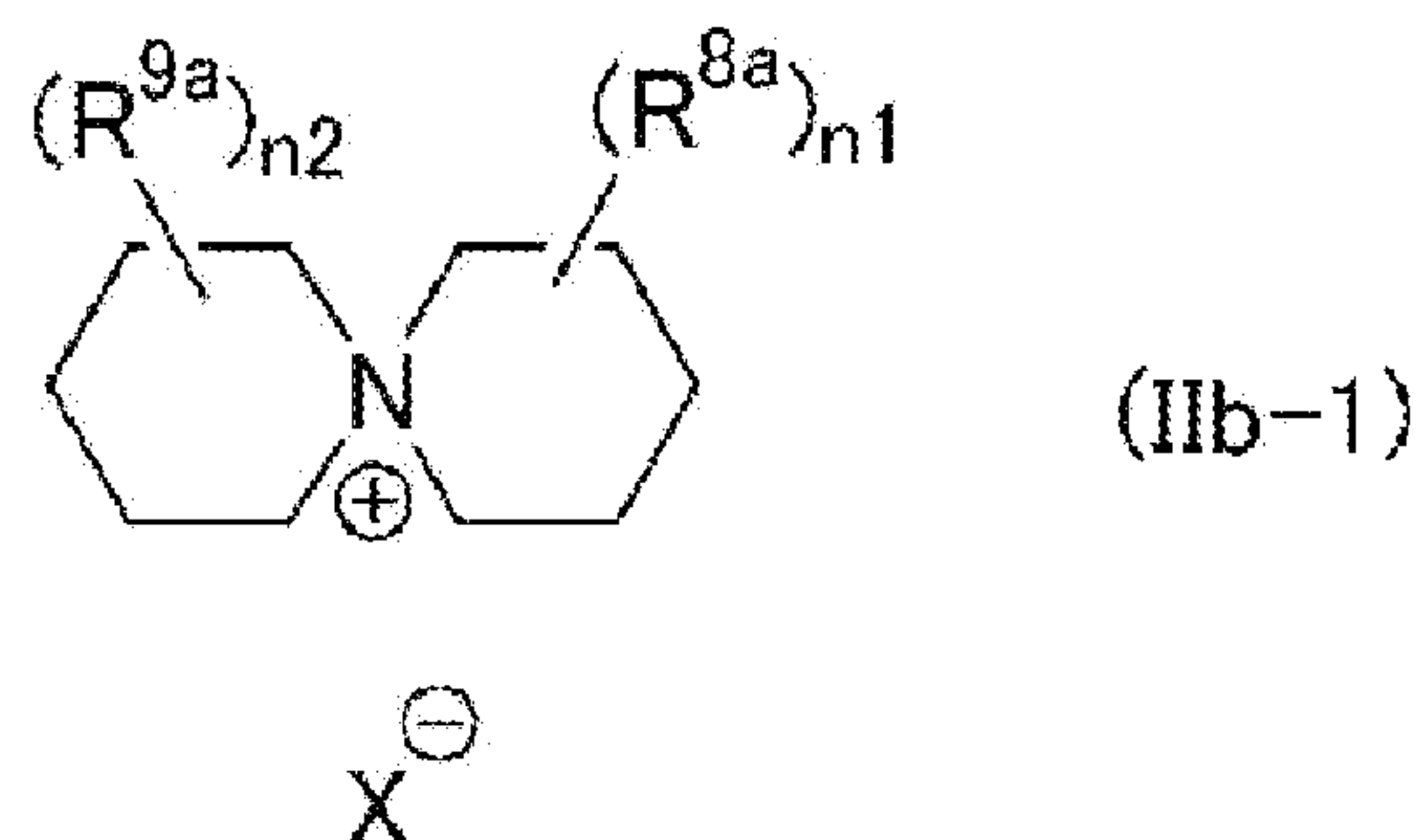
[0403] テトラアルキル4級アンモニウム塩の好適な具体例としては、 Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbF_6 、 $Et_4NCF_3SO_3$ 、 $Et_4N(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_4NC_4F_9SO_3$ 、 Et_3MeNBF_4 、 $Et_3MeNClO_4$ 、 Et_3MeNPF_6 、 $Et_3MeNAsF_6$ 、 $Et_3MeNSbF_6$ 、 $Et_3MeNCF_3SO_3$ 、 $Et_3MeN(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_3MeNC_4F_9SO_3$ を用いればよく、特に、 Et_4NBF_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NSbF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_3MeNBF_4 、 N,N -ジエチル- N -メチル- N -(2-メトキシエチル)アンモニウム塩等が挙げられる。

[0404] (IIb) スピロ環ビピロリジニウム塩

一般式 (IIb-1) :

[0405]

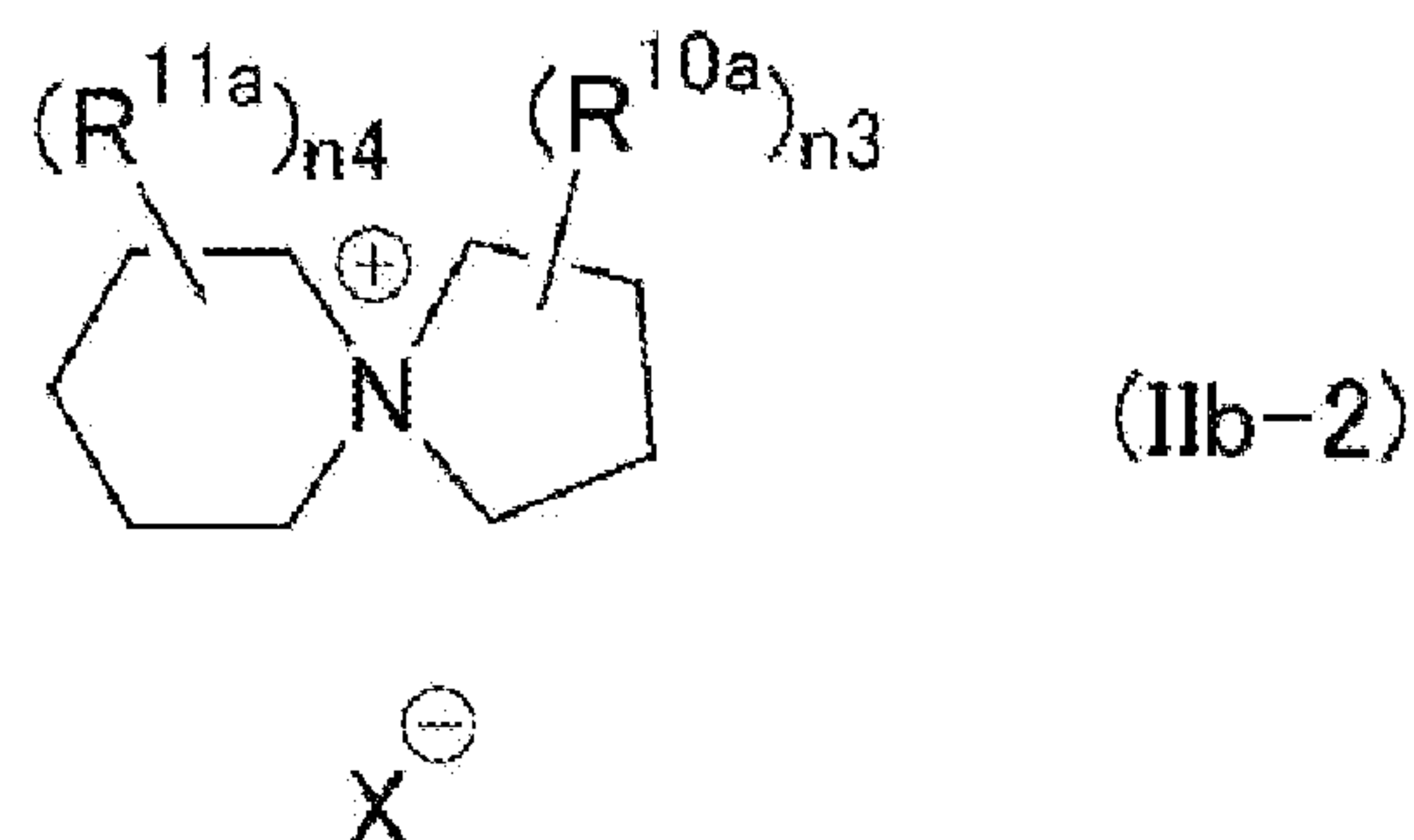
[化54]



(式中、 R^{8a} 及び R^{9a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～4のアルキル基； X^- はアニオン； n_1 は0～5の整数； n_2 は0～5の整数)

で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、一般式 (IIb-2)：

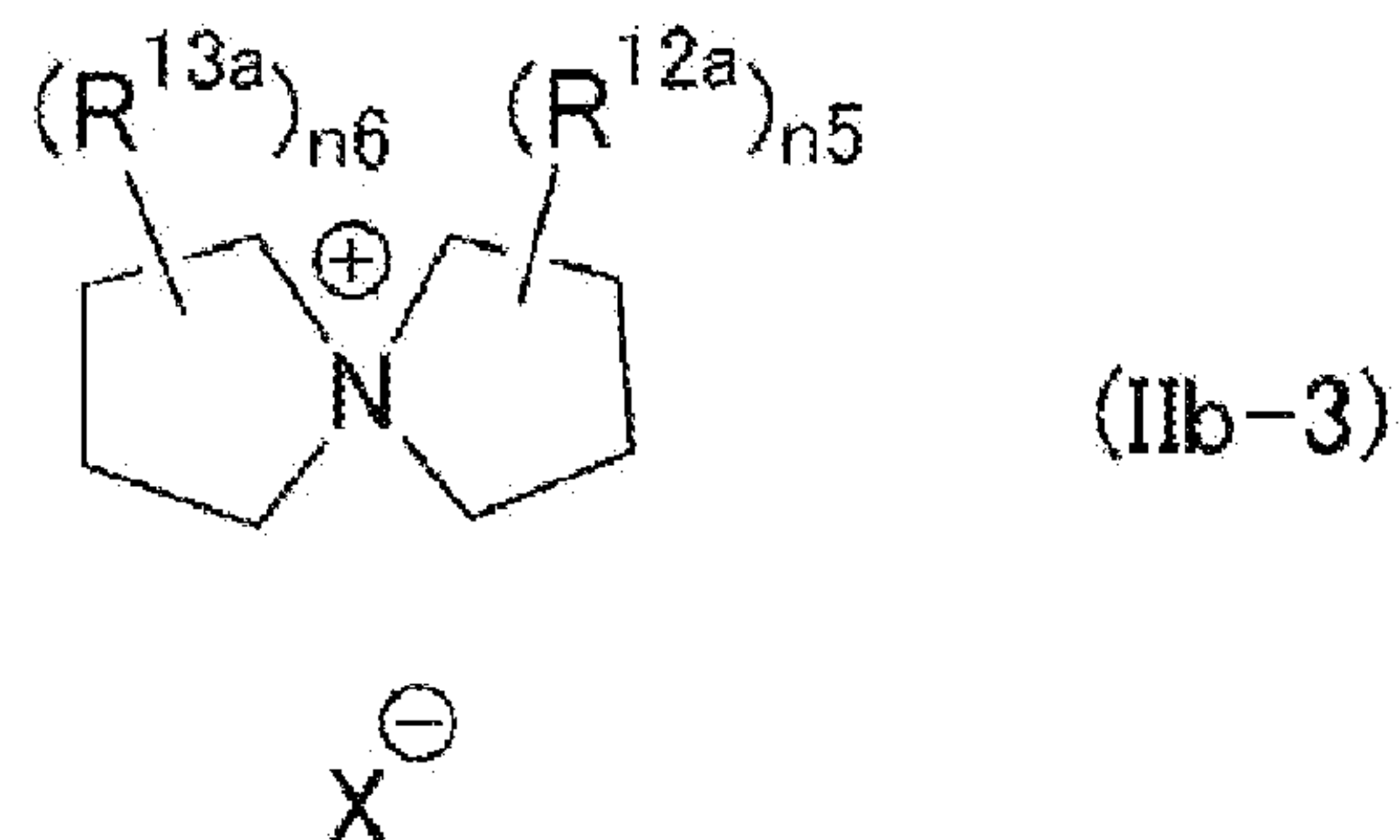
[0406] [化55]



(式中、 R^{10a} 及び R^{11a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～4のアルキル基； X^- はアニオン； n_3 は0～5の整数； n_4 は0～5の整数)

で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、又は、一般式 (IIb-3)：

[0407] [化56]



(式中、 R^{12a} 及び R^{13a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～4のアルキル基； X^- はアニオン； n_5 は0～5の整数； n_6 は0～5の整数)

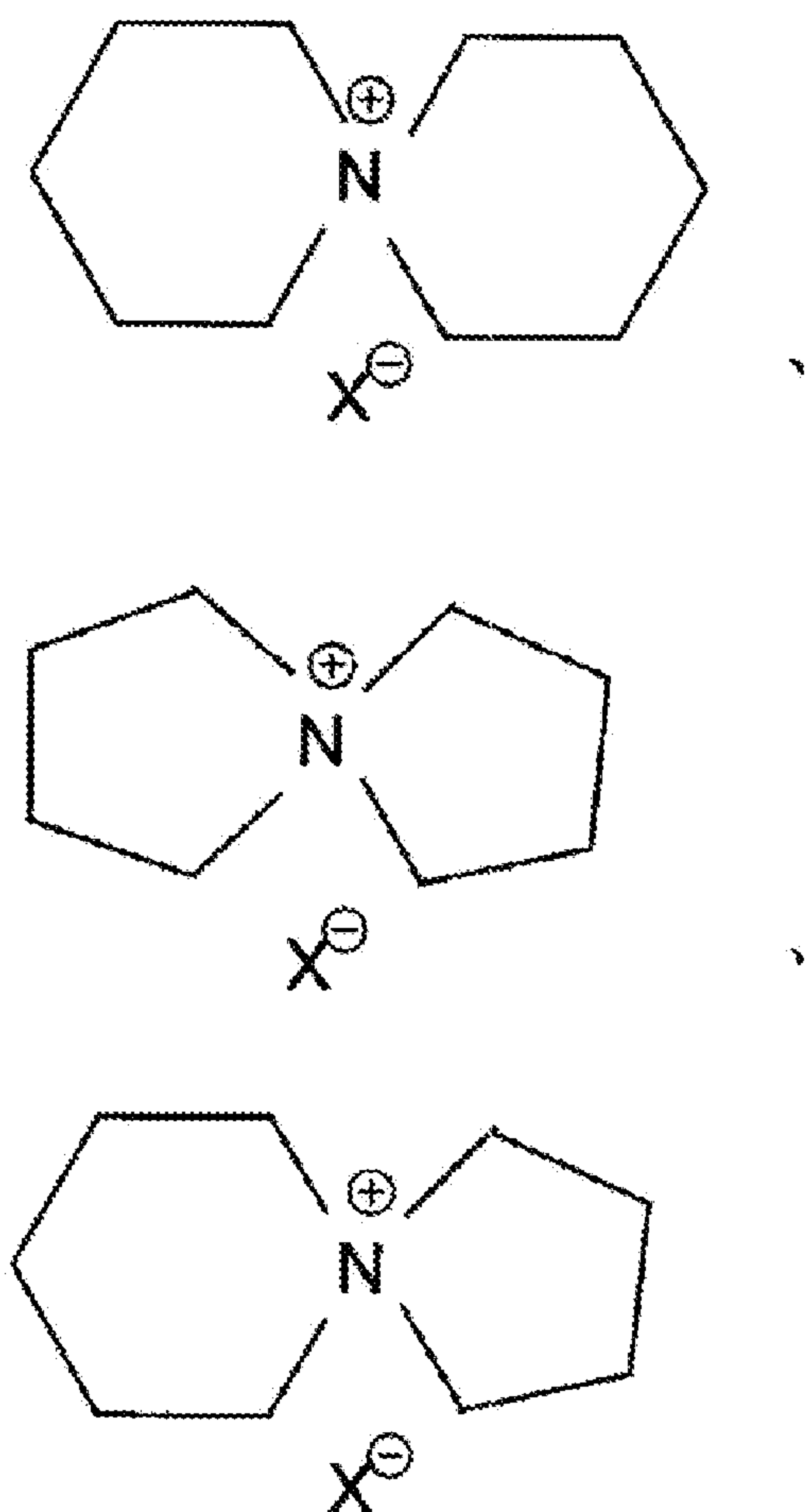
で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩が好ましく挙げられる。また、この

スピロ環ビピロリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数 1 ～ 4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0408] アニオン X^- の好ましい具体例は、(I I a) の場合と同じである。なかでも、解離性が高く、高電圧下での内部抵抗が低い点から、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ が好ましい。

[0409] スピロ環ビピロリジニウム塩の好ましい具体例としては、例えば、下記の塩等が挙げられる。

[化57]

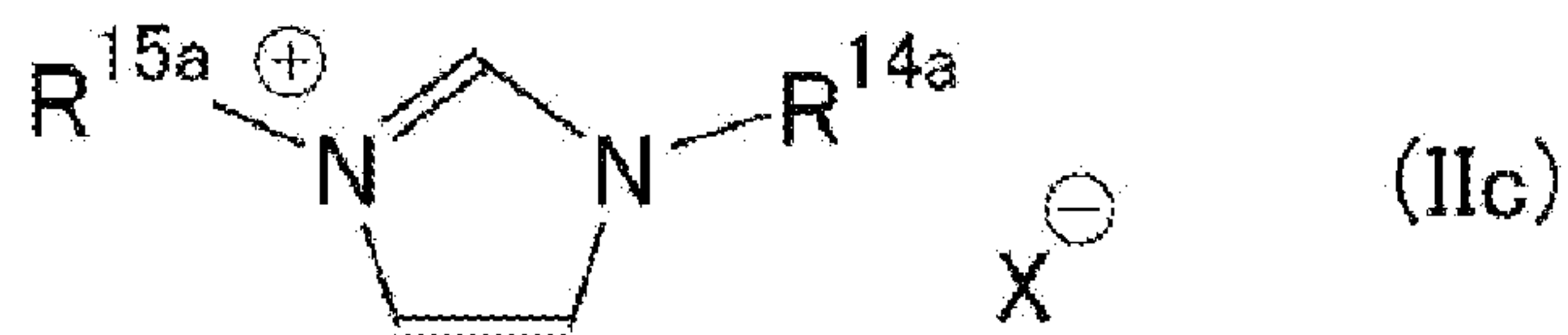


[0410] このスピロ環ビピロリジニウム塩は溶媒への溶解性、耐酸化性、イオン伝導性の点で優れている。

[0411] (I I c) イミダゾリウム塩

一般式 (I I c) :

[0412] [化58]



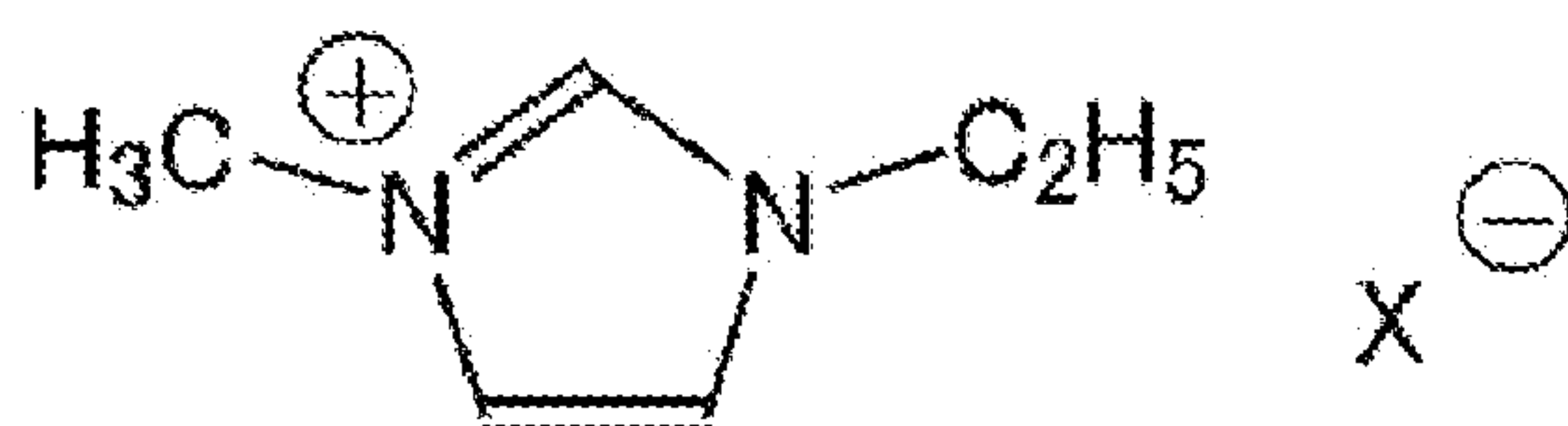
(式中、 $\text{R}^{14\text{a}}$ 及び $\text{R}^{15\text{a}}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基； X^- はアニオン)

で示されるイミダゾリウム塩が好ましく例示できる。また、このイミダゾリウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0413] アニオン X^- の好ましい具体例は、(IIa)と同じである。

[0414] 好ましい具体例としては、例えば下記化合物等が挙げられる。

[0415] [化59]

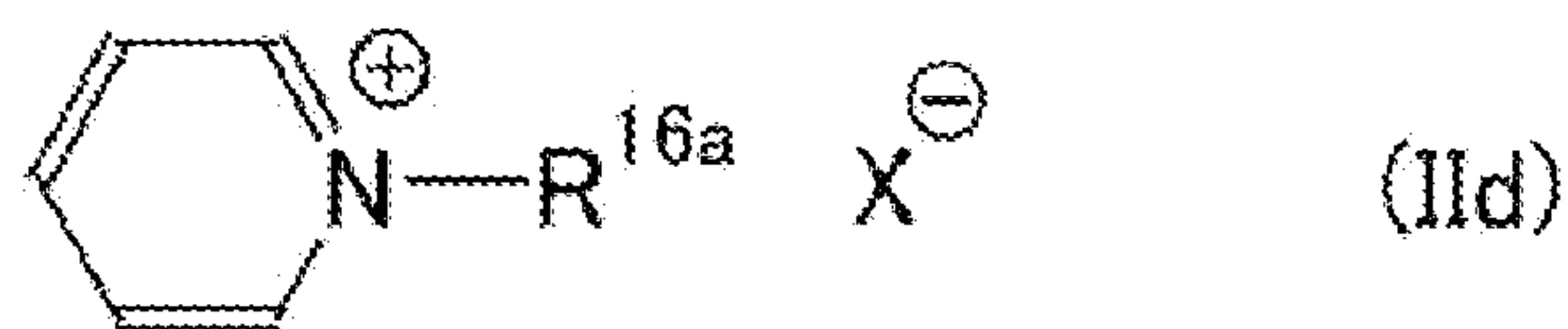


[0416] このイミダゾリウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

[0417] (II d) : N-アルキルピリジニウム塩

一般式 (II d) :

[0418] [化60]



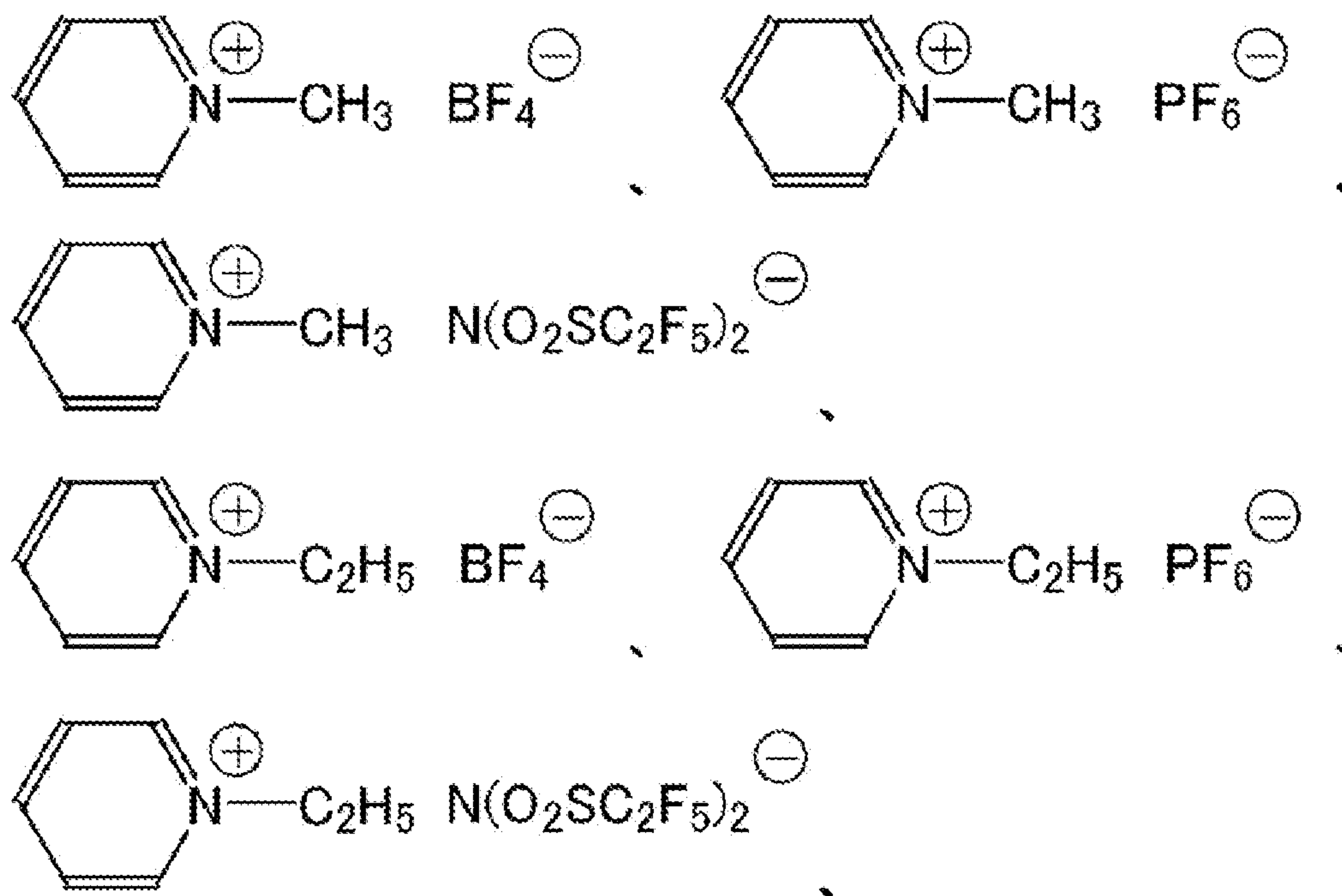
(式中、 $\text{R}^{16\text{a}}$ は炭素数1～6のアルキル基； X^- はアニオン)

で示されるN-アルキルピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このN-アルキルピリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0419] アニオン X⁻ の好ましい具体例は、(I I a) と同じである。

[0420] 好ましい具体例としては、例えば下記化合物等が挙げられる。

[0421] [化61]

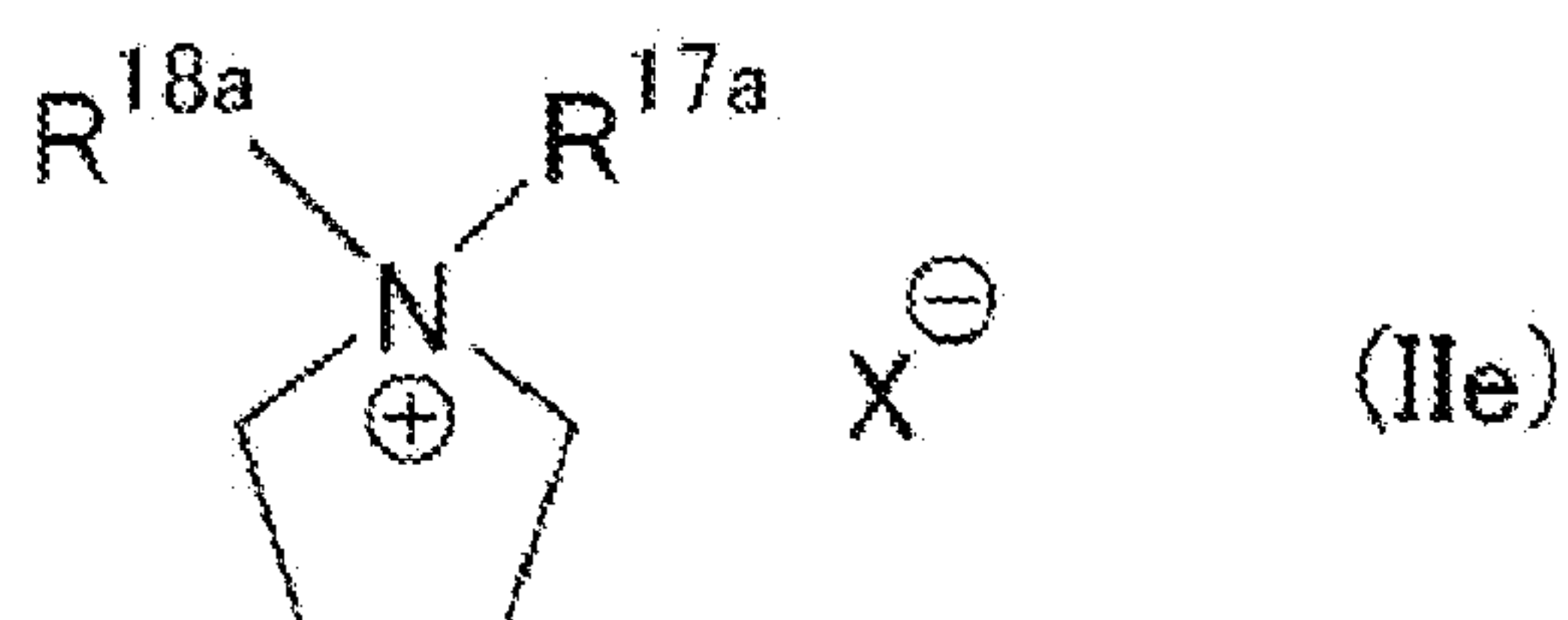


[0422] この N-アルキルピリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

[0423] (I I e) N, N-ジアルキルピロリジニウム塩

一般式 (I I e) :

[0424] [化62]



(式中、 R^{17a} 及び R^{18a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数 1 ~ 6 のアルキル基； X^- はアニオン)

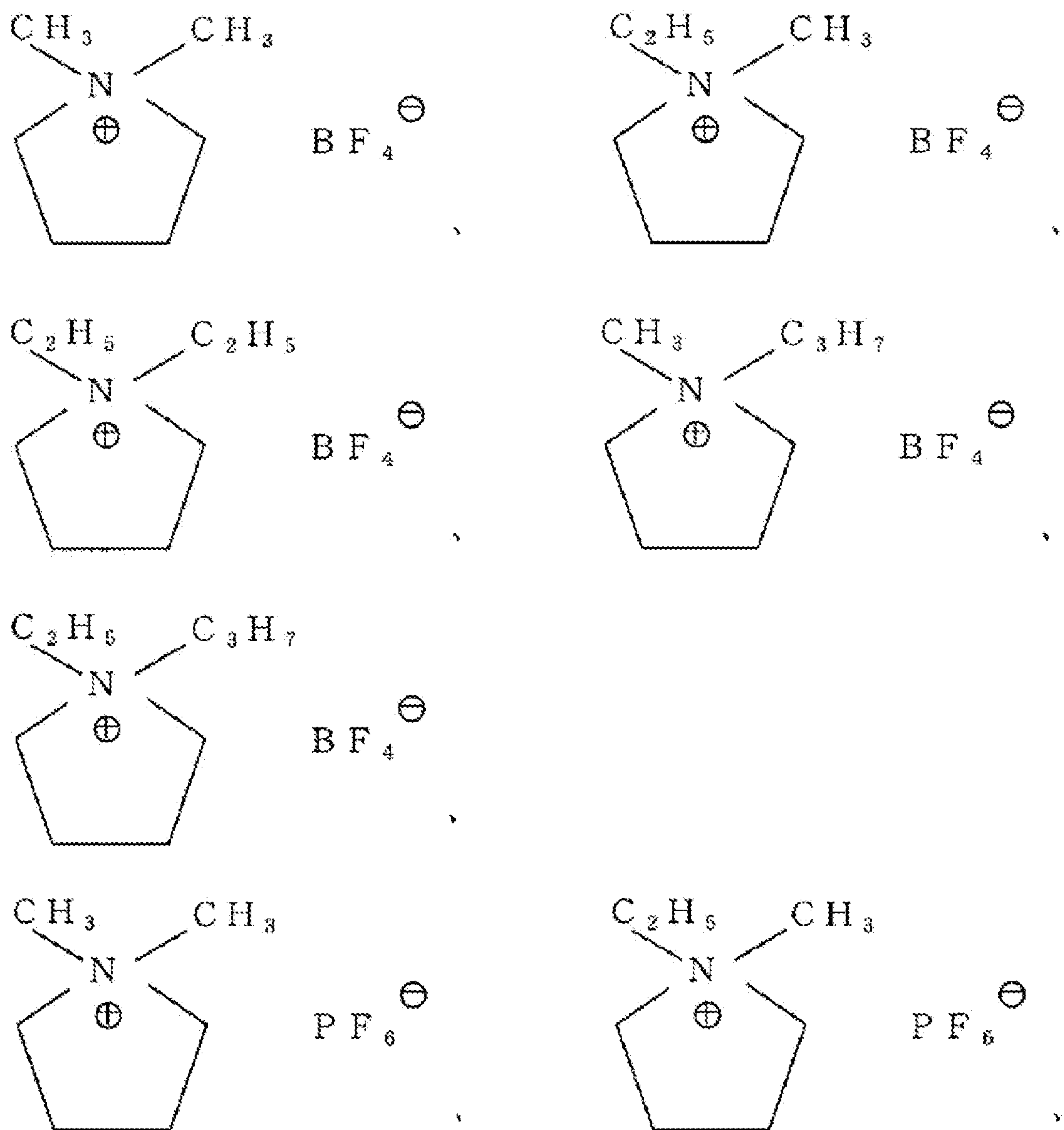
で示される N, N-ジアルキルピロリジニウム塩が好ましく例示できる。また、この N, N-ジアルキルピロリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基で置換されている

ものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0425] アニオン X^- の好ましい具体例は、(I I a)と同じである。

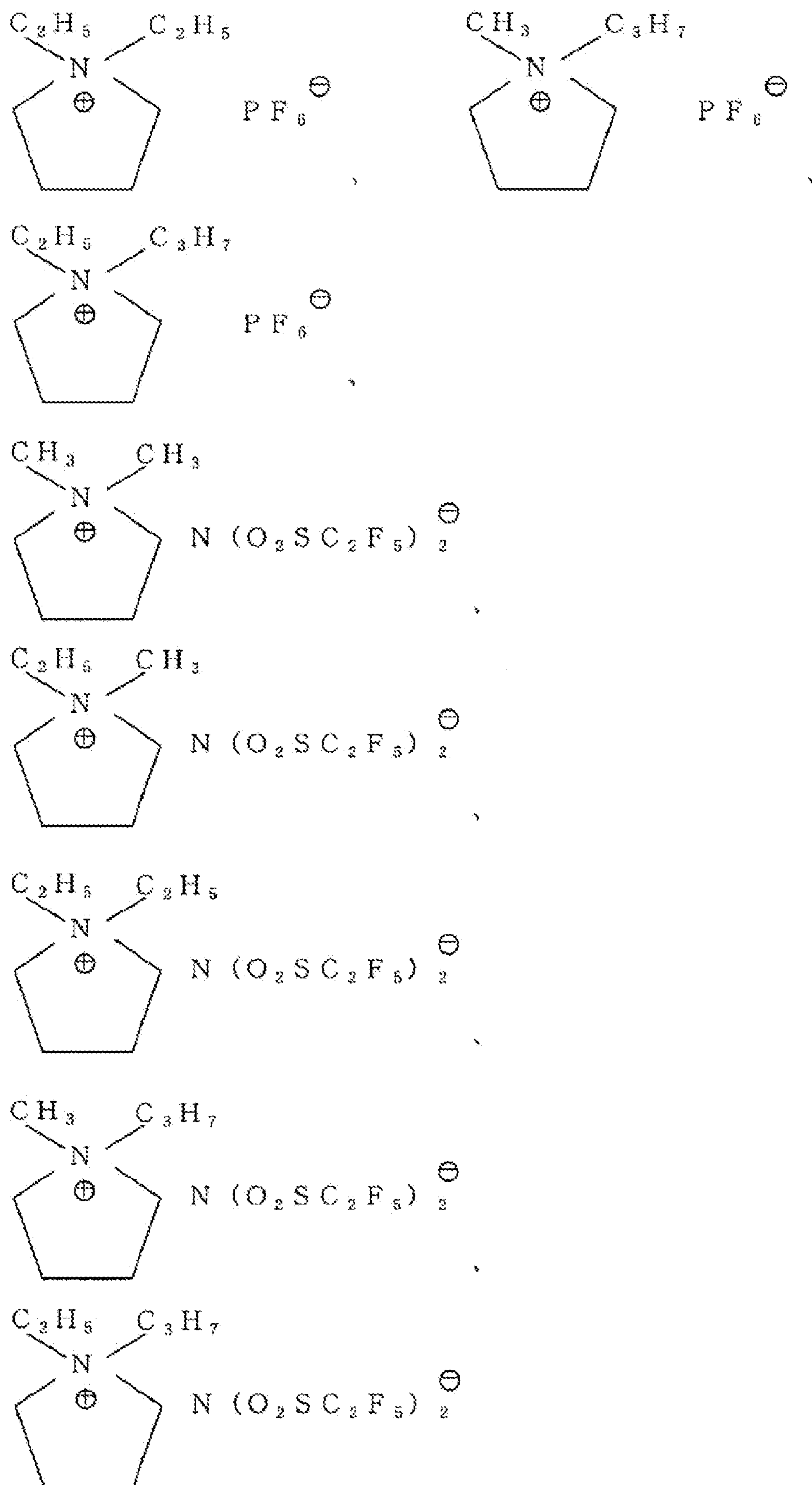
[0426] 好ましい具体例としては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

[0427] [化63]



[0428]

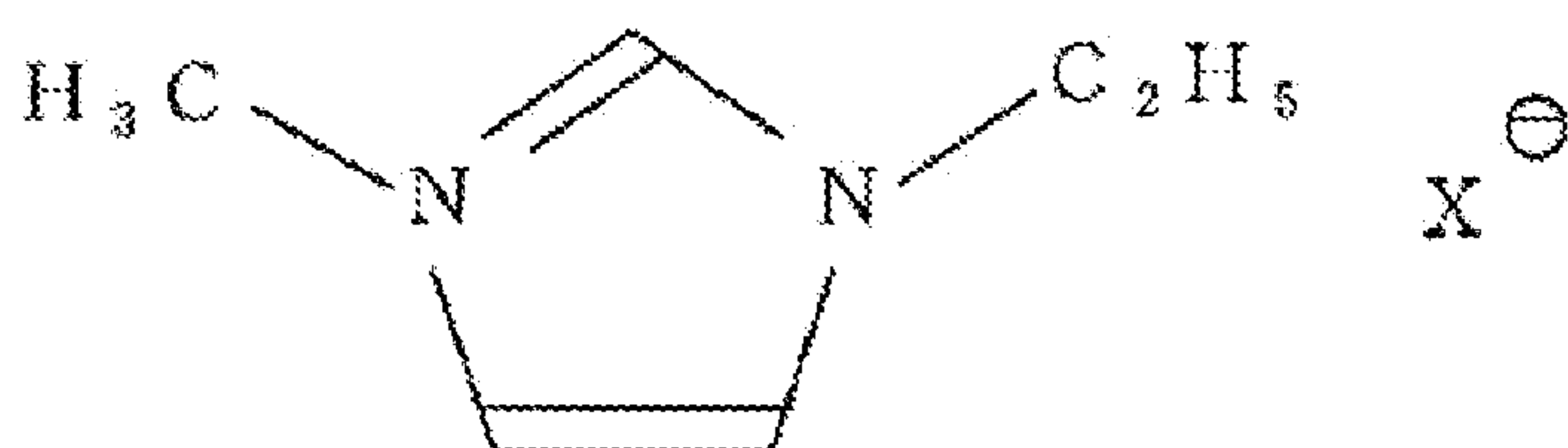
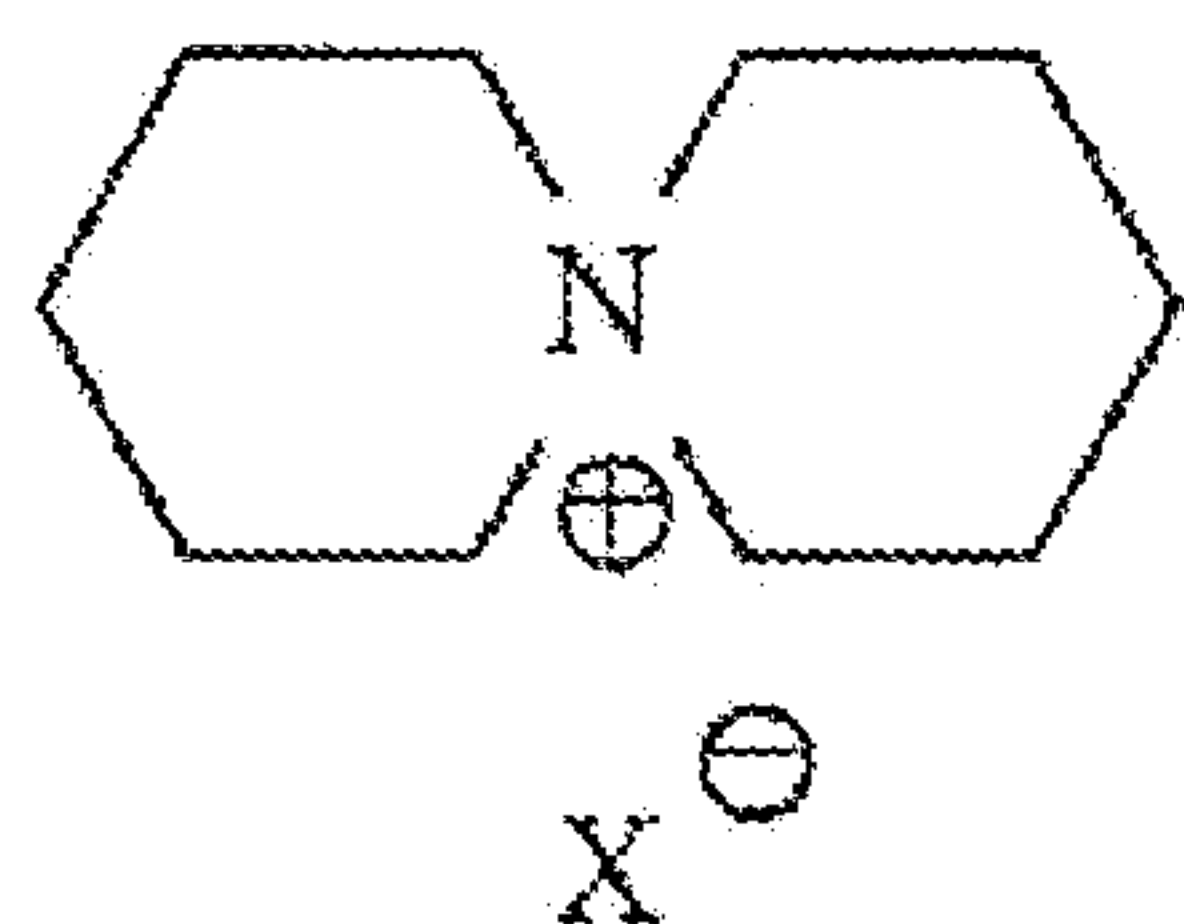
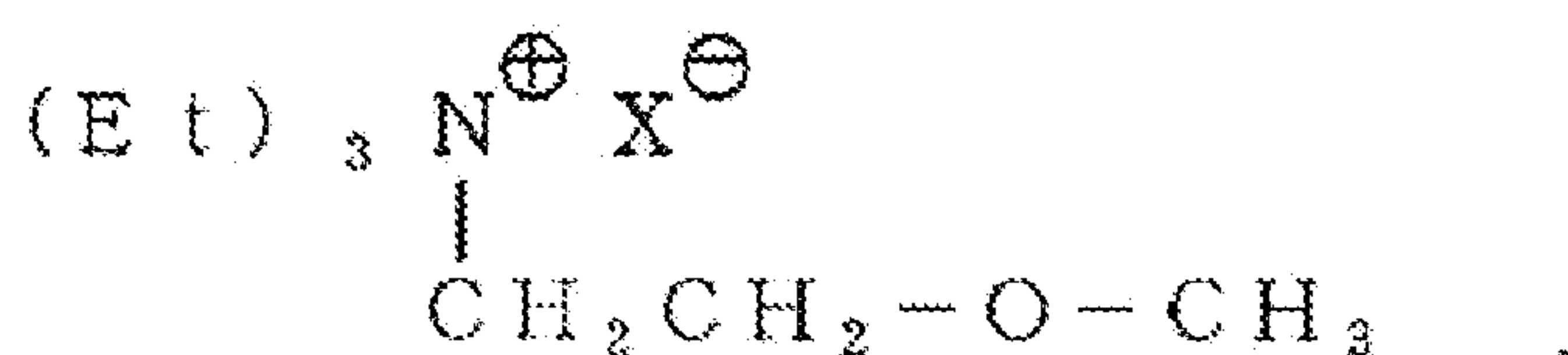
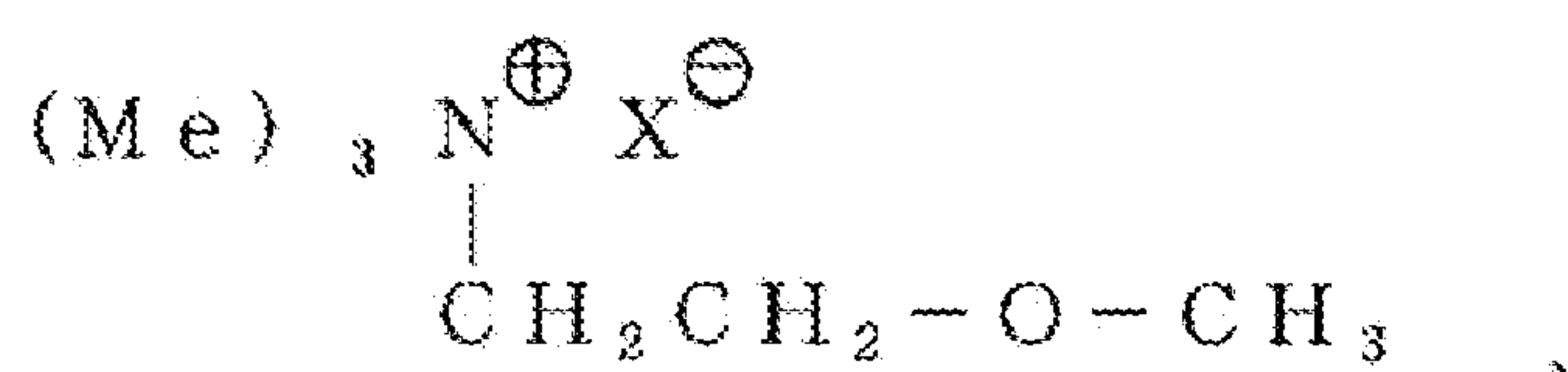
[化64]



[0429] このN, N-ジアルキルピロリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

[0430] これらのアンモニウム塩のうち、(I I a)、(I I b) 及び (I I c) が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、更には

[0431] [化65]



(式中、Meはメチル基；Etはエチル基；X⁻、x、yは式(I I a-1)と同じ)

が好ましい。

[0432] また、電気二重層キャパシタ用電解質塩として、リチウム塩を用いてもよい。リチウム塩としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiN(FSO₂)₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiN(SO₂C₂H₅)₂が好ましい。

更に容量を向上させるために、マグネシウム塩を用いてもよい。マグネシウム塩としては、例えば、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ 等が好ましい。

[0433] 電解質塩が上記アンモニウム塩である場合、濃度は、0.7モル／リットル以上であることが好ましい。0.7モル／リットル未満であると、低温特性が悪くなるだけでなく、初期内部抵抗が高くなってしまうおそれがある。上記電解質塩の濃度は、0.9モル／リットル以上であることがより好ましい。

上記濃度の上限は、低温特性の点で、2.0モル／リットル以下であることが好ましく、1.5モル／リットル以下であることがより好ましい。

上記アンモニウム塩が、4フッ化ホウ酸トリエチルメチルアンモニウム（TEMABF₄）の場合、その濃度は、低温特性に優れる点で、0.7～1.5モル／リットルであることが好ましい。

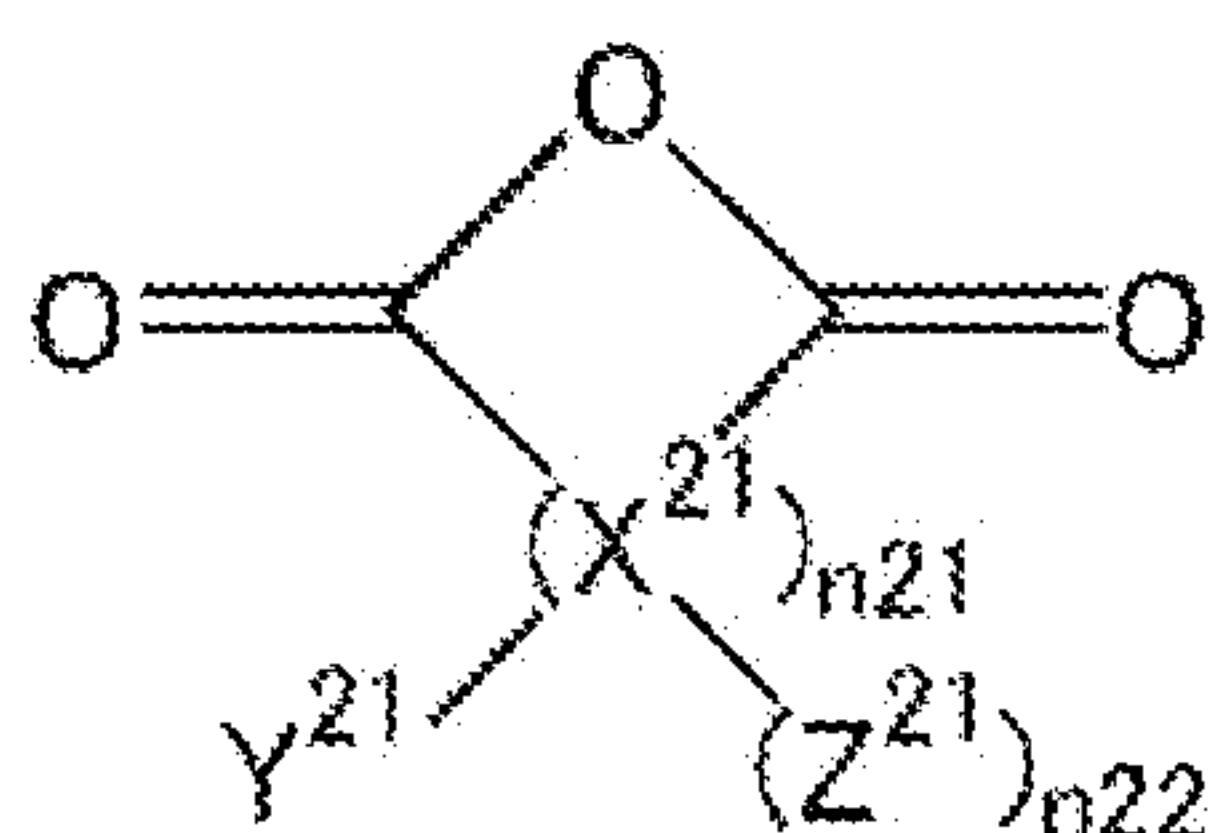
また、4フッ化ホウ酸スピロビピロリジニウム（SBPBF₄）の場合は、0.7～2.0モル／リットルであることが好ましい。

[0434] 本開示で用いられる電解液は、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量をより抑制できるように、添加剤を加えてもよい。

[0435] 好ましい態様において、上記電解液における添加剤の含有量は、好ましくは10質量％以下、より好ましくは5質量％以下、さらに好ましくは1質量％以下、特に好ましくは0.1質量％以下であり、より特別には0質量％、即ち添加剤を含まない。添加剤の量をより少なくすることにより、電解液の抵抗をより小さくすることができる。

[0436] 上記添加剤としては、好ましくは一般式（2）：

[化66]



(式中、 X^{21} は少なくともH又はCを含む基、 n_{21} は1～3の整数、 Y^{21} 及び Z^{21} は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基、 n_{22} は0又は1、 Y^{21} 及び Z^{21} はお互いに結合して環を形成してもよい。)で示される化合物(2)が挙げられる。上記電解液が化合物(2)を含むと、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくい。

[0437] n_{21} が2又は3の場合、2つ又は3つの X^{21} は同じであっても異なってもよい。

[0438] Y^{21} 及び Z^{21} が複数存在する場合、複数存在する Y^{21} 及び Z^{21} は同じであっても異なってもよい。

[0439] X^{21} としては、 $-CY^{21}Z^{21}-$ (式中、 Y^{21} 及び Z^{21} は上記のとおり)又は $-CY^{21}=CZ^{21}-$ (式中、 Y^{21} 及び Z^{21} は上記のとおり)で示される基が好ましい。

[0440] Y^{21} としては、 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $CF_3CF_2CF_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

Z^{21} としては、 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $CF_3CF_2CF_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0441] 又は、 Y^{21} 及び Z^{21} は、お互いに結合して、不飽和結合を含んでもよく、芳香族性を有していてもよい炭素環又は複素環を形成することができる。環の炭素数は3～20が好ましい。

[0442] 次いで、化合物(2)の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本開示の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すもので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0443] 5員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物（4-メチルコハク酸無水物）、ジメチルコハク酸無水物（4, 4-ジメチルコハク酸無水物、4, 5-ジメチルコハク酸無水物等）、4, 4, 5-トリメチルコハク酸無水物、4, 4, 5, 5-テトラメチルコハク酸無水物、4-ビニルコハク酸無水物、4, 5-ジビニルコハク酸無水物、フェニルコハク酸無水物（4-フェニルコハク酸無水物）、4, 5-ジフェニルコハク酸無水物、4, 4-ジフェニルコハク酸無水物、無水シトラコン酸、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物（4-メチルマレイン酸無水物）、4, 5-ジメチルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物（4-フェニルマレイン酸無水物）、4, 5-ジフェニルマレイン酸無水物、イタコン酸無水物、5-メチルイタコン酸無水物、5, 5-ジメチルイタコン酸無水物、無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0444] 6員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、シクロヘキサンジカルボン酸無水物（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物等）、4-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、2-フェニルグルタル酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0445] その他の環状構造を形成している酸無水物の具体例としては、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、無水ジグリコール酸等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

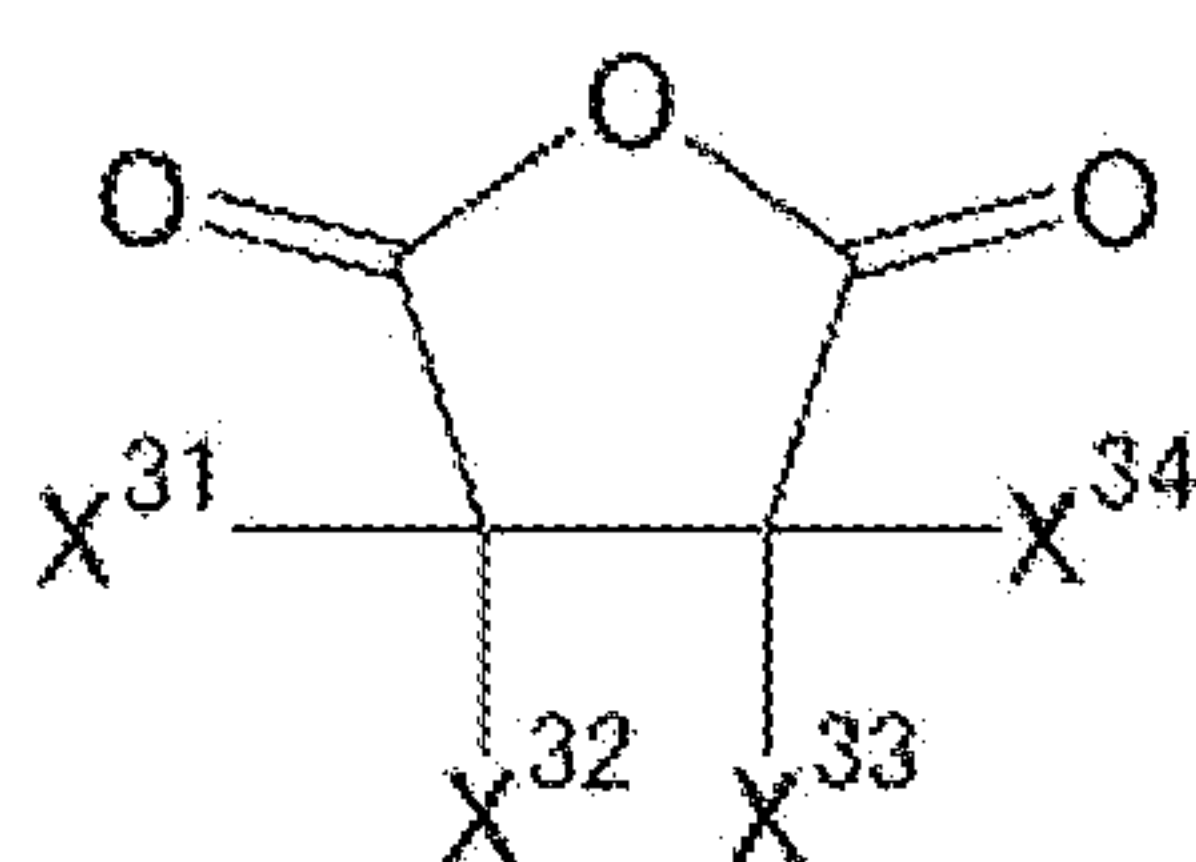
[0446] 環状構造を形成するとともに、ハロゲン原子で置換された酸無水物の具体例としては、モノフルオロコハク酸無水物（4-フルオロコハク酸無水物等）、4, 4-ジフルオロコハク酸無水物、4, 5-ジフルオロコハク酸無水物、4, 4, 5-トリフルオロコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物（4, 4, 5, 5-テトラフルオロコハク酸無水物）、4-フルオロマレイン酸無水物、4, 5-ジフルオロ

マレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、5-フルオロイタコン酸無水物、5,5-ジフルオロイタコン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0447] 化合物(2)としては、なかでも、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタントトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、ジメチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、モノフルオロコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物等が好ましく、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物がより好ましく、無水マレイン酸、無水コハク酸が更に好ましい。

[0448] 化合物(2)は、一般式(3)：

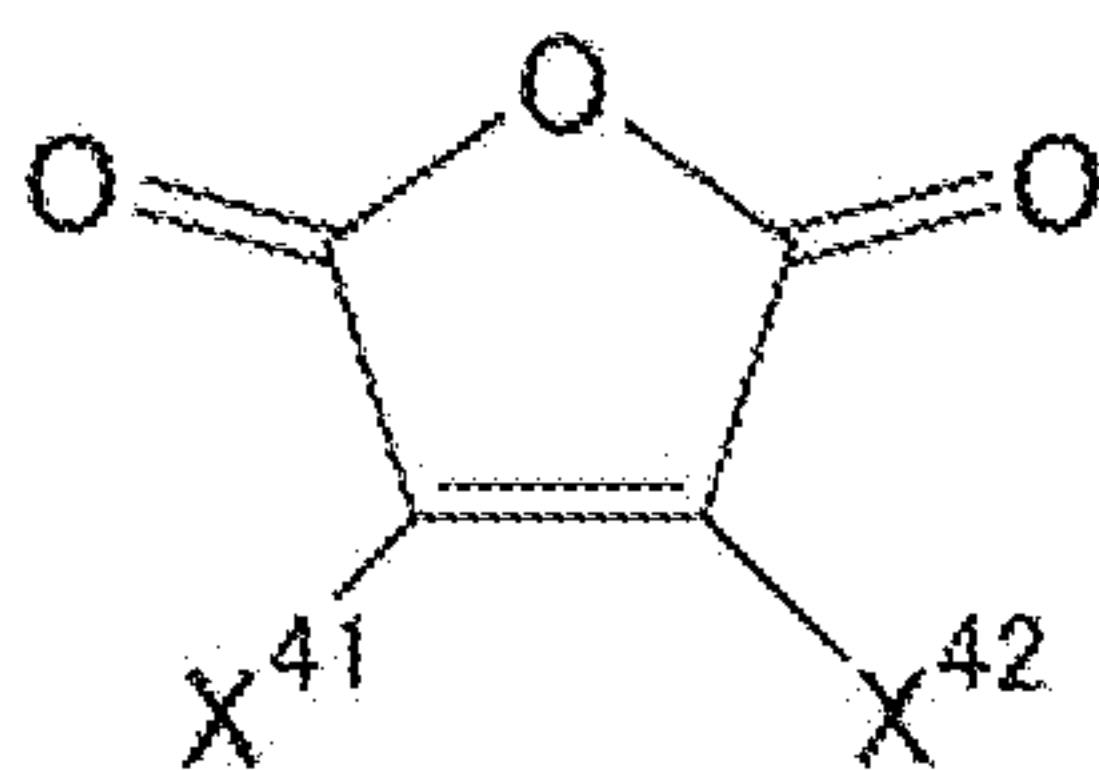
[0449] [化67]



(式中、 $X^{31} \sim X^{34}$ は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基)で示される化合物(3)、及び、一般式(4)：

[0450]

[化68]



(式中、 X^{41} 及び X^{42} は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基)で示される化合物(4)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0451] $X^{31} \sim X^{34}$ としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。 $X^{31} \sim X^{34}$ の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

[0452] $X^{31} \sim X^{34}$ としては、同じか又は異なり、H—、F—、 CH_3 —、 CH_3CH_2 —、 $CH_3CH_2CH_2$ —、 CF_3 —、 CF_3CF_2 —、 CH_2FCH_2 —及び $CF_3CF_2CF_2$ —からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

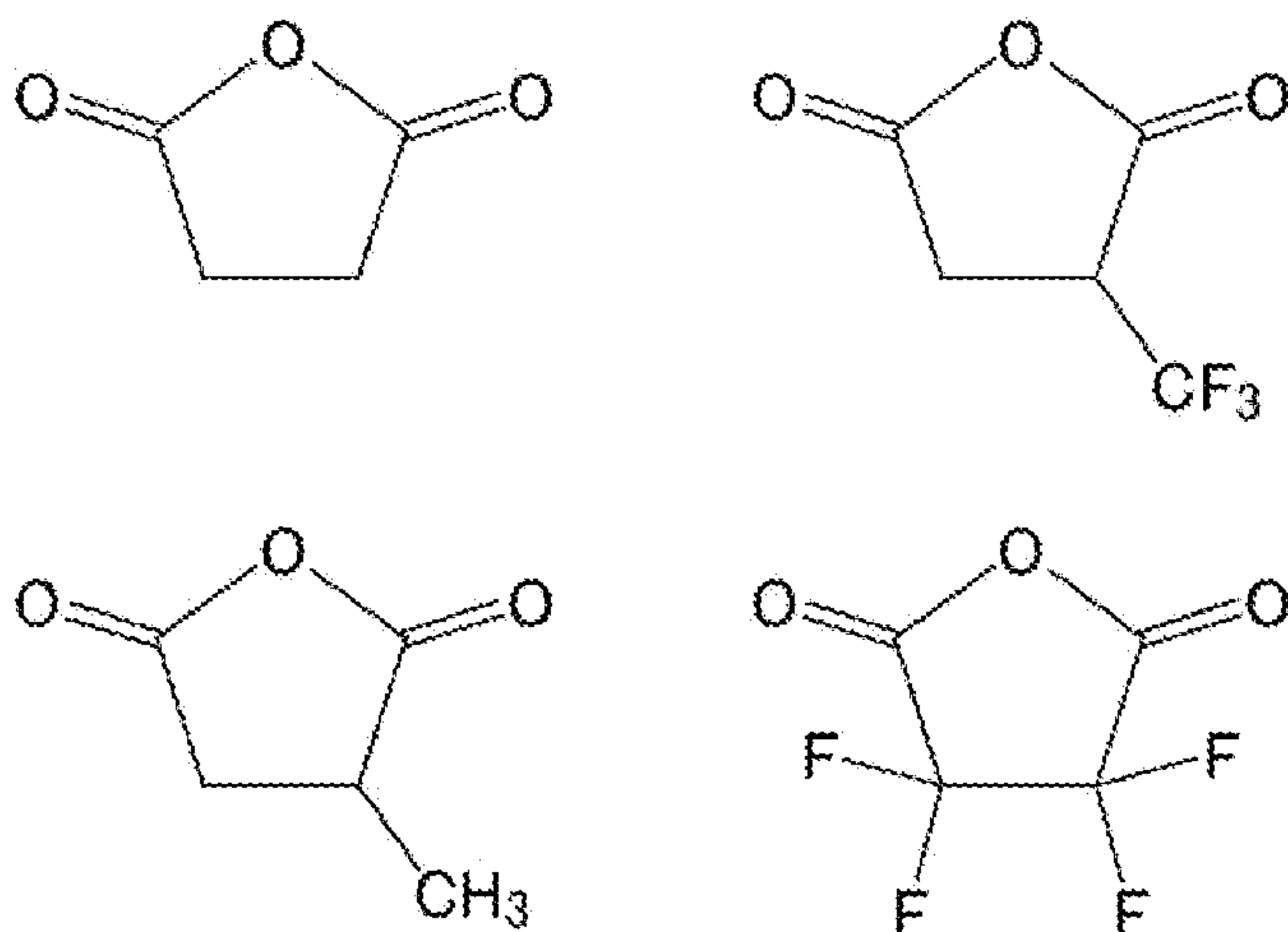
[0453] X^{41} 及び X^{42} としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。 X^{41} 及び X^{42} の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

[0454] X^{41} 及び X^{42} としては、同じか又は異なり、H—、F—、 CH_3 —、 CH_3CH_2 —、 $CH_3CH_2CH_2$ —、 CF_3 —、 CF_3CF_2 —、 CH_2FCH_2 —及び $CF_3CF_2CF_2$ —からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0455] 化合物(3)は、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

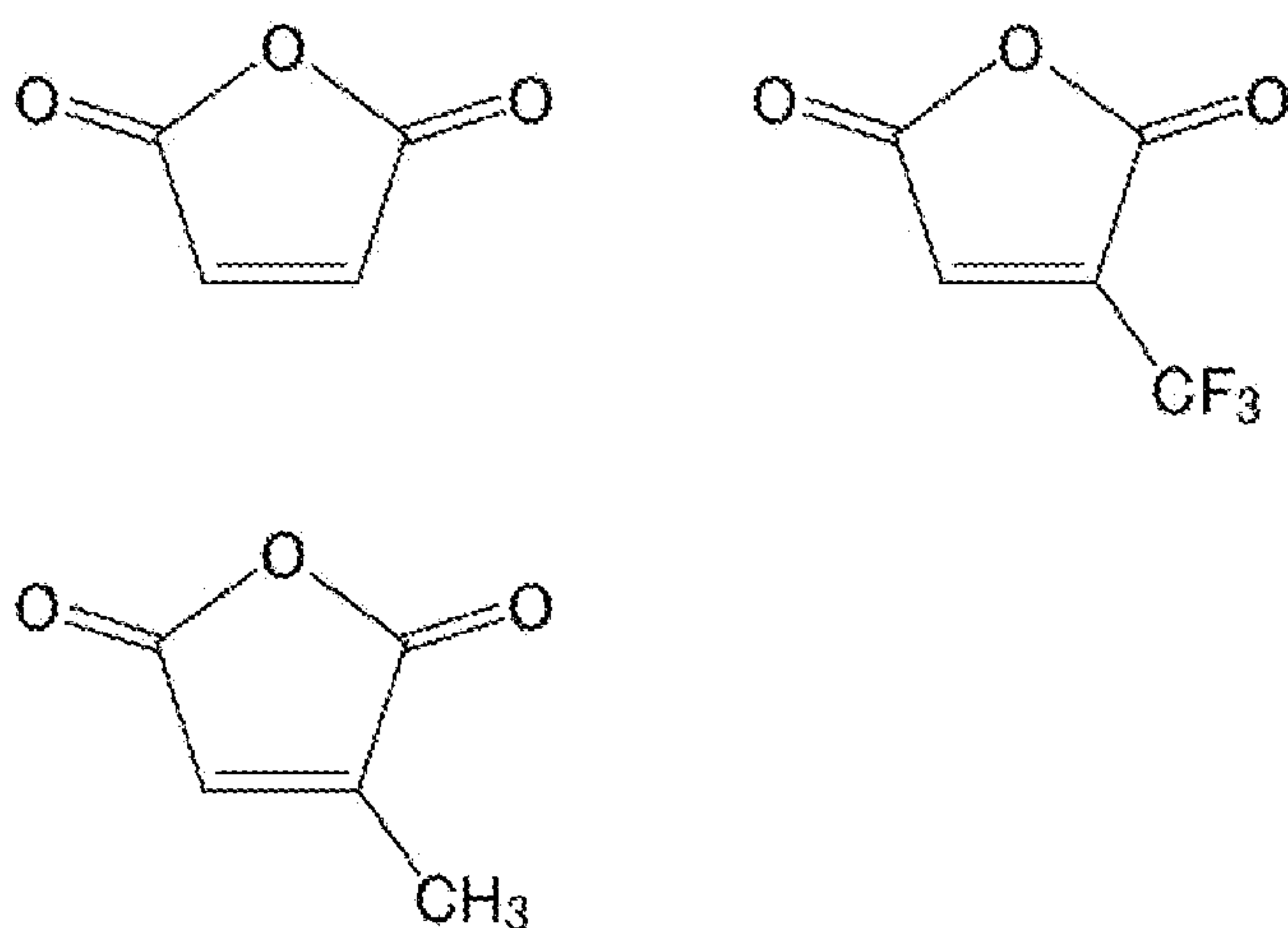
[0456]

[化69]



[0457] 化合物（４）は、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0458] [化70]



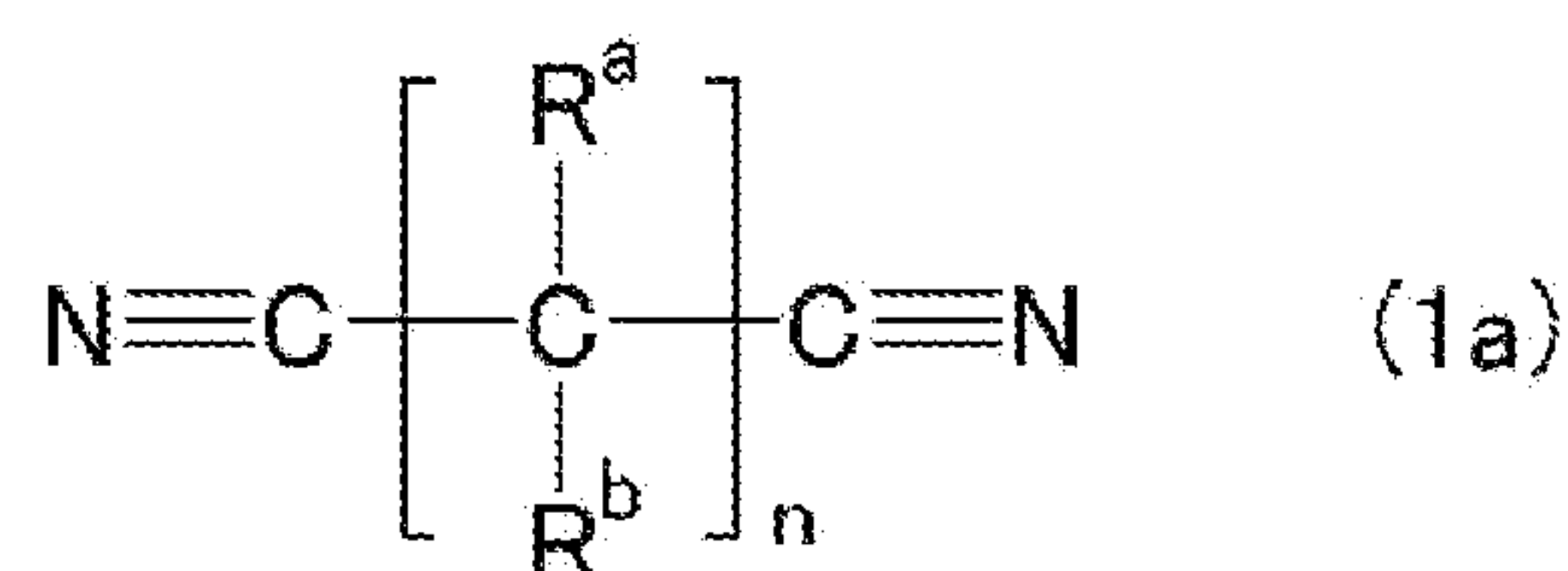
[0459] 上記電解液は、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液に対して、0.001～15質量%の化合物（２）を含むことが好ましい。化合物（２）の含有量としては、0.01～10質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましく、0.1～1.0質量%が特に好ましい。

[0460] 上記電解液が化合物（３）及び（４）の両方を含む場合、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液は、上記電解液に対して、0.08～2.50質量%の化合物（３）及び0.02～1.50質量%の化合物（４）を含むこと

が好ましく、0.80～2.50質量%の化合物(3)及び0.08～1.50質量%の化合物(4)を含むことがより好ましい。

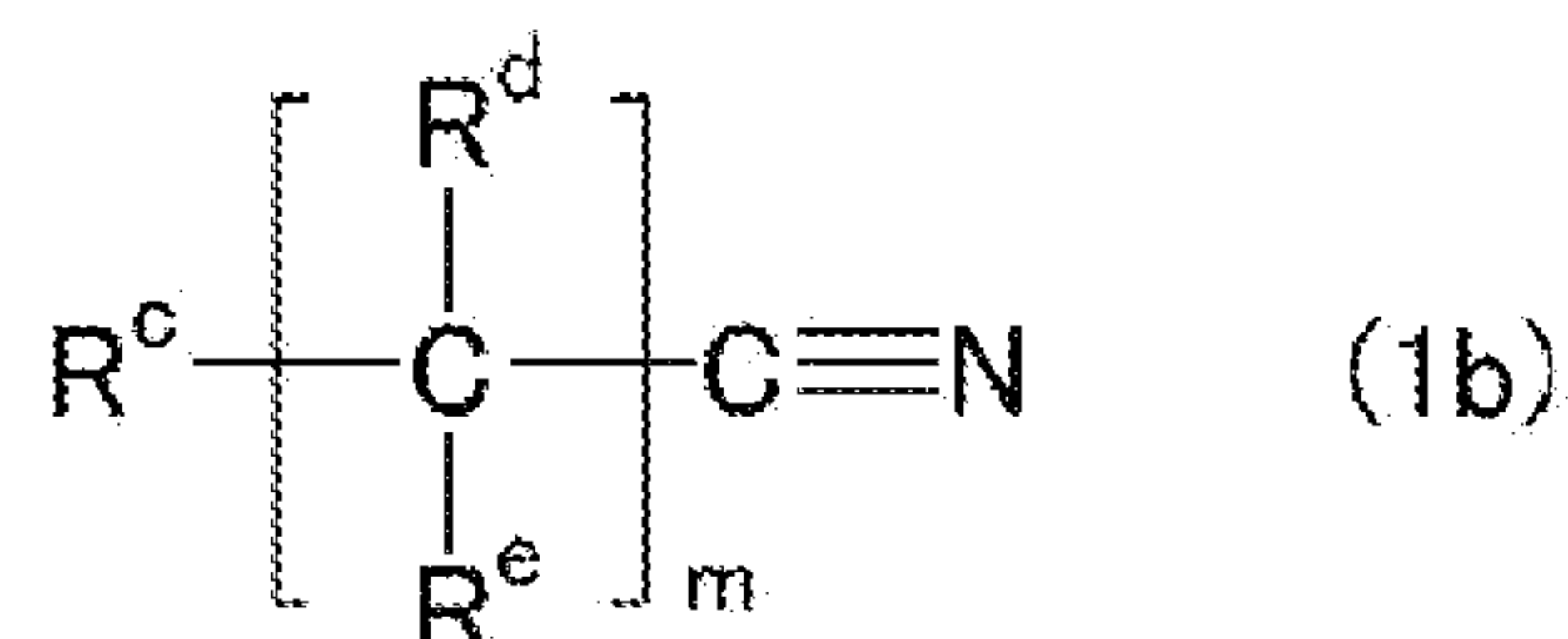
[0461] 本開示で用いられる電解液は、下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表されるニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[化71]



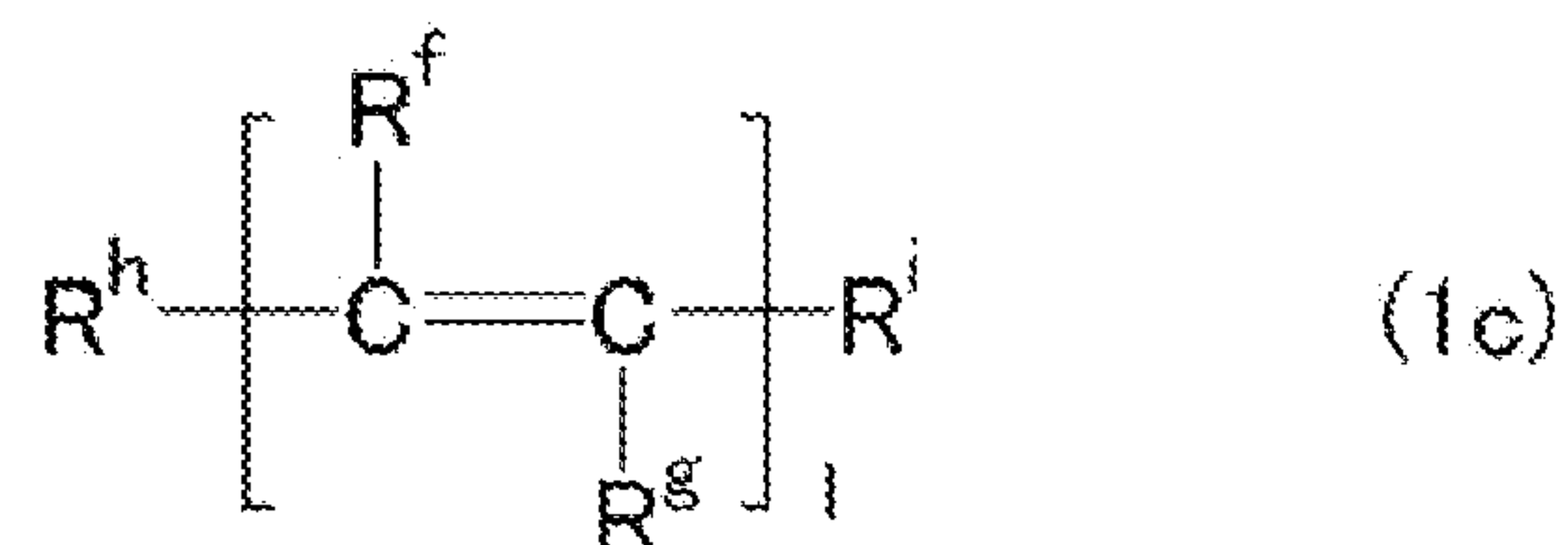
(式中、 R^{a} 及び R^{b} は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基(CN)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基を表す。 n は1～10の整数を表す。)

[化72]



(式中、 R^{c} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基、又は、 $\text{NC}-\text{R}^{\text{c}1}-\text{X}^{\text{c}1}-$ ($\text{R}^{\text{c}1}$ はアルキレン基、 $\text{X}^{\text{c}1}$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で表される基を表す。 R^{d} 及び R^{e} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基を表す。 m は1～10の整数を表す。)

[化73]



(式中、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)を含む基、水素原子(H)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基を表す。ただし、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも1つはシアノ基を含む基である。lは1～3の整数を表す。)

これにより、電気化学デバイス的高温保存特性を向上させることができる。上記ニトリル化合物を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0462] 上記一般式(1a)において、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基(CN)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。中でもフッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～5のものが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基としては、上述したアルキル基の少なくとも一部の水素原子を上述したハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

R^a 及び R^b がアルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である場合は、 R^a と R^b とが互いに結合して環構造(例えば、シクロヘキサン環)を形成していてもよい。

R^a 及び R^b は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0463] 上記一般式(1a)において、nは1～10の整数である。nが2以上である場合、n個の R^a は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 R^b についても同様である。nは、1～7の整数が好ましく、2～5の整数がより好ましい。

[0464] 上記一般式(1a)で表されるニトリル化合物としては、ジニトリル及び

トリカルボニトリルが好ましい。

ジニトリルの具体例としては、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、*tert*-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2, 2-ジメチルスクシノニトリル、2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 3, 3-トリメチルスクシノニトリル、2, 2, 3, 3-テトラメチルスクシノニトリル、2, 3-ジエチル-2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 2-ジエチル-3, 3-ジメチルスクシノニトリル、ビスクロヘキシル-1, 1-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-2, 2-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-3, 3-ジカルボニトリル、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジカルボニトリル、2, 3-ジイソブチル-2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 2-ジイソブチル-3, 3-ジメチルスクシノニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2, 3-ジメチルグルタロニトリル、2, 4-ジメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 3-テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 4, 4-テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 4-テトラメチルグルタロニトリル、2, 3, 3, 4-テトラメチルグルタロニトリル、1, 4-ジシアノペンタン、2, 6-ジシアノヘプタン、2, 7-ジシアノオクタン、2, 8-ジシアノノナン、1, 6-ジシアノデカン、1, 2-ジシアノベンゼン、1, 3-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノベンゼン、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジプロピオニトリル、3, 3'-(エチレンジチオ)ジプロピオニトリル、3, 9-ビス(2-シアノエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ブタンニトリル、フタロニトリル等を例示できる。これらのうち、特に好ましいのはスクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリルである。

また、トリカルボニトリルの具体例としては、ペンタントリカルボニトリル、プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ヘキサントリカルボニトリル

、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル、ヘプタントリカルボニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル、シクロヘキサントリカルボニトリル、トリスシアノエチルアミン、トリスシアノエトキシプロパン、トリシアノエチレン、トリス(2-シアノエチル)アミン等が挙げられ特に好ましいものは、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル、シクロヘキサントリカルボニトリルであり、最も好ましいものはシクロヘキサントリカルボニトリルである。

[0465] 上記一般式(1b)において、 R^c は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基、又は、 $NC-R^{c1}-X^{c1}-$ (R^{c1} はアルキレン基、 X^{c1} は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で表される基であり、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子、アルキル基、及び、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基については、上記一般式(1a)について例示したものが挙げられる。

上記 $NC-R^{c1}-X^{c1}-$ における R^{c1} はアルキレン基である。アルキレン基としては、炭素数1~3のアルキレン基が好ましい。

R^c 、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基であることが好ましい。

R^c 、 R^d 及び R^e の少なくとも1つは、ハロゲン原子、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基であることが好ましく、フッ素原子、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をフッ素原子で置換した基であることがより好ましい。

R^d 及び R^e がアルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である場合は、 R^d と R^e とが互いに結合して環構造(例えば、シクロヘキサン環)を形成していてもよい。

[0466] 上記一般式 (1 b) において、 m は 1 ~ 10 の整数である。 m が 2 以上である場合、 m 個の R^d は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 R^e についても同様である。 m は、2 ~ 7 の整数が好ましく、2 ~ 5 の整数がより好ましい。

[0467] 上記一般式 (1 b) で表されるニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2, 2-ジフルオロプロピオニトリル、2, 3-ジフルオロプロピオニトリル、3, 3-ジフルオロプロピオニトリル、2, 2, 3-トリフルオロプロピオニトリル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオニトリル、3, 3'-オキシジプロピオニトリル、3, 3'-チオジプロピオニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、ベンゾニトリル等が例示できる。これらのうち、特に好ましいのは、3, 3, 3-トリフルオロプロピオニトリルである。

[0468] 上記一般式 (1 c) において、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立して、シアノ基 (CN) を含む基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子、アルキル基、及び、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基については、上記一般式 (1 a) について例示したものが挙げられる。

シアノ基を含む基としては、シアノ基のほか、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をシアノ基で置換した基が挙げられる。この場合のアルキル基としては、上記一般式 (1 a) について例示したものが挙げられる。

R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも1つはシアノ基を含む基である。好ましくは、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも2つがシアノ基を含む基であることであり、より好ましくは、 R^h 及び R^i がシアノ基を含む基であることである。 R^h 及び R^i がシアノ基を含む基である場合、 R^f 及び R^g は、水素原子であることが好ましい。

[0469] 上記一般式(1c)において、 l は1～3の整数である。 l が2以上である場合、 l 個の R^f は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なっているてもよい。 R^g についても同様である。 l は、1～2の整数が好ましい。

[0470] 上記一般式(1c)で表されるニトリル化合物としては、3-ヘキセンジニトリル、ムコノニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-2-ペンテンニトリル、3-メチル-2-ペンテンニトリル、2-ヘキセンニトリル等が例示され、3-ヘキセンジニトリル、ムコノニトリルが好ましく、特に3-ヘキセンジニトリルが好ましい。

[0471] 上記ニトリル化合物の含有量は、電解液に対して0.2～7質量%であることが好ましい。これにより、電気化学デバイスの高電圧での高温保存特性、安全性を一層向上させることができる。上記ニトリル化合物の含有量の合計の下限は0.3質量%がより好ましく、0.5質量%が更に好ましい。上限は5質量%がより好ましく、2質量%が更に好ましく、0.5質量%が特に好ましい。

[0472] 本開示で用いられる電解液は、イソシアナト基を有する化合物(以下、「イソシアネート」と略記する場合がある)を含んでもよい。上記イソシアネートとしては、特に限定されず、任意のイソシアネートを用いることができる。イソシアネートの例としては、モノイソシアネート類、ジイソシアネート類、トリイソシアネート類等が挙げられる。

[0473] モノイソシアネート類の具体例としては、イソシアナトメタン、イソシアナトエタン、1-イソシアナトプロパン、1-イソシアナトブタン、1-イ

ソシアナトペンタン、1-イソシアナトヘキサン、1-イソシアナトヘプタン、1-イソシアナトオクタン、1-イソシアナトノナン、1-イソシアナトデカン、イソシアナトシクロヘキサン、メトキシカルボニルイソシアネート、エトキシカルボニルイソシアネート、プロポキシカルボニルイソシアネート、ブトキシカルボニルイソシアネート、メトキシスルホニルイソシアネート、エトキシスルホニルイソシアネート、プロポキシスルホニルイソシアネート、ブトキシスルホニルイソシアネート、フルオロスルホニルイソシアネート、メチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、2-イソシアナトエチルアクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0474] ジイソシアネート類の具体例としては、1, 4-ジイソシアナトブタン、1, 5-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 7-ジイソシアナトヘプタン、1, 8-ジイソシアナトオクタン、1, 9-ジイソシアナトノナン、1, 10-ジイソシアナトデカン、1, 3-ジイソシアナトプロペン、1, 4-ジイソシアナト-2-ブテン、1, 4-ジイソシアナト-2-フルオロブタン、1, 4-ジイソシアナト-2, 3-ジフルオロブタン、1, 5-ジイソシアナト-2-ペンテン、1, 5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、1, 6-ジイソシアナト-2-ヘキセン、1, 6-ジイソシアナト-3-ヘキセン、1, 6-ジイソシアナト-3-フルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3, 4-ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-1, 1'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 2'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート

、イソホロンジイソシアネート、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 5-ジイルビス（メチル＝イソシアネート）、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 6-ジイルビス（メチル＝イソシアネート）、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0475] トリイソシアネート類の具体例としては、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス（6-イソシアナトヘキサー-1-イル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、4-（イソシアナトメチル）オクタメチレン＝ジイソシアネート等が挙げられる。

[0476] 中でも、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3, 5-トリス（6-イソシアナトヘキサー-1-イル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが、工業的に入手し易いものであり、電解液の製造コストが低く抑えられる点で好ましく、また技術的な観点からも安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができ、より好適に用いられる。

[0477] イソシアネートの含有量は、特に限定されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは0. 001質量%以上、1. 0質量%以下である。イソシアネートの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の初期の抵抗増加を避けることができる。イソシアネートの含有量は、より好ましくは0. 01質量%以上、更に好ましくは0. 1質量%以上、特に好ましくは

0.2質量%以上、また、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.7質量%以下、特に好ましくは0.6質量%以下である。

[0478] 本開示で用いられる電解液は、環状スルホン酸エステルを含んでもよい。環状スルホン酸エステルとしては、特に限定されず、任意の環状スルホン酸エステルを用いることができる。環状スルホン酸エステルの例としては、飽和環状スルホン酸エステル、不飽和環状スルホン酸エステル、飽和環状ジスルホン酸エステル、不飽和環状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。

[0479] 飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1,3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、1-メチル-1,3-プロパンスルトン、2-メチル-1,3-プロパンスルトン、3-メチル-1,3-プロパンスルトン、1,3-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-フルオロ-1,4-ブタンスルトン、2-フルオロ-1,4-ブタンスルトン、3-フルオロ-1,4-ブタンスルトン、4-フルオロ-1,4-ブタンスルトン、1-メチル-1,4-ブタンスルトン、2-メチル-1,4-ブタンスルトン、3-メチル-1,4-ブタンスルトン、4-メチル-1,4-ブタンスルトン等が挙げられる。

[0480] 不飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1-プロペン-1,3-スルトン、2-プロペン-1,3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、1-フルオロ-2-プロペン-1,3-スルトン、2-フルオロ-2-プロペン-1,3-スルトン、3-フルオロ-2-プロペン-1,3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、2-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、3-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、1-メチル-2-プロペン-1,3-スルトン、2-メチル-2-プロペン-1,3-スルトン、3-メチル-2-プロペン-1,3-スルトン、1-ブテン-1,4-スルトン

、 2-ブテン-1, 4-スルトン、 3-ブテン-1, 4-スルトン、 1-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、 2-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、 3-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、 4-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、 1-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、 2-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、 3-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、 4-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、 1, 3-プロペンスルトン、 1-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、 2-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、 3-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、 4-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、 1-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、 2-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、 3-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、 4-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、 1-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、 2-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、 3-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、 4-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、 1-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、 2-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、 3-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、 4-メチル-3-ブテン-1 4-スルトン等が挙げられる。

[0481] 中でも、 1, 3-プロパンスルトン、 1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、 2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、 3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、 1-プロペン-1, 3-スルトンが、入手の容易さや安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができる点から、より好適に用いられる。環状スルホン酸エステルの含有量は、特に限定されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは 0.001 質量%以上、3.0 質量%以下である。

[0482] 環状スルホン酸エステルの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の製造コストの増加を避けることができる。環状スルホン酸エステルの含有量は、より好ましくは 0.0

1 質量%以上、更に好ましくは0.1 質量%以上、特に好ましくは0.2 質量%以上、また、より好ましくは2.5 質量%以下、更に好ましくは2.0 質量%以下、特に好ましくは1.8 質量%以下である。

[0483] 本開示で用いられる電解液は、更に、重量平均分子量が2000～4000であり、末端に —OH 、 —OCOOH 、又は、 —COOH を有するポリエチレンオキシドを含有してもよい。このような化合物を含有することにより、電極界面の安定性が向上し、電気化学デバイスの特性を向上させることができる。

[0484] 上記ポリエチレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシドモノオール、ポリエチレンオキシドカルボン酸、ポリエチレンオキシドジオール、ポリエチレンオキシドジカルボン酸、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリエチレンオキシドトリカルボン酸等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なかでも、電気化学デバイスの特性がより良好となる点で、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールの混合物、及び、ポリエチレンカルボン酸とポリエチレンジカルボン酸の混合物であることが好ましい。

[0485] 上記ポリエチレンオキシドの重量平均分子量が小さすぎると、酸化分解されやすくなるおそれがある。上記重量平均分子量は、3000～4000がより好ましい。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算により測定することができる。

[0486] 上記ポリエチレンオキシドの含有量は、電解液中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ であることが好ましい。上記ポリエチレンオキシドの含有量が多すぎると、電気化学デバイスの特性を損なうおそれがある。上記ポリエチレンオキシドの含有量は、 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ 以上であることがより好ましい。

[0487] 本開示で用いられる電解液は、添加剤として、更に、フッ素化飽和環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、過充電防止剤、その他の公知の助剤

等を含有していてもよい。これにより、電気化学デバイスの特性の低下を抑制することができる。

[0488] フッ素化飽和環状カーボネートとしては、上述した一般式（A）で示される化合物が挙げられる。なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネート（4-（2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル）- [1, 3] ジオキソラン-2-オン）が好ましい。フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0489] 上記フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記電解液に対して、0.001～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることが更に好ましい。

[0490] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。

[0491] ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0492] 芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で

置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0493] なかでも、不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネートが好ましい。また、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは更に安定な界面保護被膜を形成するので、特に好ましく、ビニレンカーボネートが最も好ましい。

[0494] 不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上、250

以下である。この範囲であれば、電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本開示の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの分子量は、より好ましくは80以上であり、また、より好ましくは150以下である。

[0495] 不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0496] 不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0497] 上記不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。上記不飽和環状カーボネートの含有量は、電解液100質量%中0.001質量%以上が好ましく、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、上記含有量は、5質量%以下が好ましく、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。上記範囲内であれば、電解液を用いた電気化学デバイスが十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0498] 不飽和環状カーボネートとしては、上述のような非フッ素化不飽和環状カーボネートの他、フッ素化不飽和環状カーボネートも好適に用いることができる。

フッ素化不飽和環状カーボネートは、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネートである。フッ素化不飽和環状カーボネートが有するフッ素原子の数は1以上があれば、特に制限されない。中でもフッ素原子が通常6以下、好ましくは4以下であり、1個又は2個のものが最も好ましい。

[0499] フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、フッ素化ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0500] フッ素化ビニレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロビニレンカ

ーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0501] 芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0502] なかでも、フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ

ー4, 5ージアリルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4, 5ージビニルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4, 5ージアリルエチレンカーボネートが、安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

[0503] フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上であり、また、500以下である。この範囲であれば、電解液に対するフッ素化不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすい。

[0504] フッ素化不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。分子量は、より好ましくは100以上であり、また、より好ましくは200以下である。

[0505] フッ素化不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、通常、電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。この範囲内であれば、電解液を用いた電気化学デバイスが十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0506] 本開示で用いられる電解液は、三重結合を有する化合物を含んでいてもよい。分子内に三重結合を1つ以上有している化合物であれば特にその種類は限定されない。

[0507] 三重結合を有する化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

1ーペンチン、2ーペンチン、1ーヘキシン、2ーヘキシン、3ーヘキシ

、 1-ヘプチン、 2-ヘプチン、 3-ヘプチン、 1-オクチン、 2-オクチン、 3-オクチン、 4-オクチン、 1-ノニン、 2-ノニン、 3-ノニン、 4-ノニン、 1-ドデシン、 2-ドデシン、 3-ドデシン、 4-ドデシン、 5-ドデシン、 フェニルアセチレン、 1-フェニル-1-プロピン、 1-フェニル-2-プロピン、 1-フェニル-1-ブチン、 4-フェニル-1-ブチン、 4-フェニル-1-ブチン、 1-フェニル-1-ペンチン、 5-フェニル-1-ペンチン、 1-フェニル-1-ヘキシン、 6-フェニル-1-ヘキシン、 ジフェニルアセチレン、 4-エチニルトルエン、 ジシクロヘキシルアセチレン等の炭化水素化合物；

[0508] 2-プロピニルメチルカーボネート、 2-プロピニルエチルカーボネート、 2-プロピニルプロピルカーボネート、 2-プロピニルブチルカーボネート、 2-プロピニルフェニルカーボネート、 2-プロピニルシクロヘキシルカーボネート、 ジ-2-プロピニルカーボネート、 1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート、 1、 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート、 2-ブチニルメチルカーボネート、 3-ブチニルメチルカーボネート、 2-ペンチニルメチルカーボネート、 3-ペンチニルメチルカーボネート、 4-ペンチニルメチルカーボネート等のモノカーボネート； 2-ブチン-1， 4-ジオールジメチルジカーボネート、 2-ブチン-1， 4-ジオールジエチルジカーボネート、 2-ブチン-1， 4-ジオールジプロピルジカーボネート、 2-ブチン-1， 4-ジオールジブチルジカーボネート、 2-ブチン-1， 4-ジオールジフェニルジカーボネート、 2-ブチン-1， 4-ジオールジシクロヘキシルジカーボネート等のジカーボネート；

[0509] 酢酸 2-プロピニル、 プロピオン酸 2-プロピニル、 酪酸 2-プロピニル、 安息香酸 2-プロピニル、 シクロヘキシルカルボン酸 2-プロピニル、 酢酸 1、 1-ジメチル-2-プロピニル、 プロピオン酸 1、 1-ジメチル-2-プロピニル、 酪酸 1、 1-ジメチル-2-プロピニル、 安息香酸 1、 1-ジメチル-2-プロピニル、 シクロヘキシルカルボン酸 1、 1-ジメチル-2-プロピニル、 酢酸 2-ブチニル、 酢酸 3-ブチニル、 酢酸 2-ペンチニル

ル、酢酸 3-ペンチニル、酢酸 4-ペンチニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ビニル、アクリル酸 2-プロペニル、アクリル酸 2-ブテニル、アクリル酸 3-ブテニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸 2-プロペニル、メタクリル酸 2-ブテニル、メタクリル酸 3-ブテニル、2-プロピン酸メチル、2-プロピン酸エチル、2-プロピン酸プロピル、2-プロピン酸ビニル、2-プロピン酸 2-プロペニル、2-プロピン酸 2-ブテニル、2-プロピン酸 3-ブテニル、2-ブチン酸メチル、2-ブチン酸エチル、2-ブチン酸プロピル、2-ブチン酸ビニル、2-ブチン酸 2-プロペニル、2-ブチン酸 2-ブテニル、2-ブチン酸 3-ブテニル、3-ブチン酸メチル、3-ブチン酸エチル、3-ブチン酸プロピル、3-ブチン酸ビニル、3-ブチン酸 2-プロペニル、3-ブチン酸 2-ブテニル、3-ブチン酸 3-ブテニル、2-ペンチン酸メチル、2-ペンチン酸エチル、2-ペンチン酸プロピル、2-ペンチン酸ビニル、2-ペンチン酸 2-プロペニル、2-ペンチン酸 2-ブテニル、2-ペンチン酸 3-ブテニル、3-ペンチン酸メチル、3-ペンチン酸エチル、3-ペンチン酸プロピル、3-ペンチン酸ビニル、3-ペンチン酸 2-プロペニル、3-ペンチン酸 2-ブテニル、3-ペンチン酸 3-ブテニル、4-ペンチン酸メチル、4-ペンチン酸エチル、4-ペンチン酸プロピル、4-ペンチン酸ビニル、4-ペンチン酸 2-プロペニル、4-ペンチン酸 2-ブテニル、4-ペンチン酸 3-ブテニル等のモノカルボン酸エステル、フマル酸エステル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル；

[0510] 2-ブチン-1, 4-ジオールジアセテート、2-ブチン-1, 4-ジオールジプロピオネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジブチレート、2-ブチン-1, 4-ジオールジベンゾエート、2-ブチン-1, 4-ジオールジシクロヘキサンカルボキシレート、ヘキサヒドロベンゾ [1, 3, 2] ジオキサチオラン-2-オキシド (1, 2-シクロヘキサンジオール、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イルアセテート、2, 2-ジ

オキシドー 1, 2-オキサチオランー 4-イルアセテート等のジカルボン酸エステル;

[0511] シュウ酸メチル 2-プロピニル、シュウ酸エチル 2-プロピニル、シュウ酸プロピル 2-プロピニル、シュウ酸 2-プロピニルビニル、シュウ酸アリル 2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル、シュウ酸 2-ブチニルメチル、シュウ酸 2-ブチニルエチル、シュウ酸 2-ブチニルプロピル、シュウ酸 2-ブチニルビニル、シュウ酸アリル 2-ブチニル、シュウ酸ジ-2-ブチニル、シュウ酸 3-ブチニルメチル、シュウ酸 3-ブチニルエチル、シュウ酸 3-ブチニルプロピル、シュウ酸 3-ブチニルビニル、シュウ酸アリル 3-ブチニル、シュウ酸ジ-3-ブチニル等のシュウ酸ジエステル;

[0512] メチル (2-プロピニル) (ビニル) ホスフィンオキシド、ジビニル (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロピニル) (ビニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロピニル) 2 (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロピニル) (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、ジ (3-ブテニル) (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、及びジ (2-プロピニル) (3-ブテニル) ホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド;

[0513] メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、2-ブテニル (メチル) ホスフィン酸 2-プロピニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、ジ (3-ブテニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、2-ブテニル (メチル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、及びジ (3-ブテニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 3-ブテニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 3-ブテニル、2-プロピニル (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、及び 2-プロピニル (2-プロピニル) ホスフィン酸 3-ブテニル等のホスフィン酸エステル;

[0514] 2-プロペニルホスホン酸メチル 2-プロピニル、2-ブテニルホスホン酸メチル (2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸 (2-プロピニル) (2-プロペニル)、3-ブテニルホスホン酸 (3-ブテニル) (2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル)、2-ブテニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル)、2-プロペニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (2-プロペニル)、及び3-ブテニルホスホン酸 (3-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル)、メチルホスホン酸 (2-プロピニル) (2-プロペニル)、メチルホスホン酸 (3-ブテニル) (2-プロピニル)、メチルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (2-プロペニル)、メチルホスホン酸 (3-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル)、エチルホスホン酸 (2-プロピニル) (2-プロペニル)、エチルホスホン酸 (3-ブテニル) (2-プロピニル)、エチルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (2-プロペニル)、及びエチルホスホン酸 (3-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) 等のホスホン酸エステル；

[0515] リン酸 (メチル) (2-プロペニル) (2-プロピニル)、リン酸 (エチル) (2-プロペニル) (2-プロピニル)、リン酸 (2-ブテニル) (メチル) (2-プロピニル)、リン酸 (2-ブテニル) (エチル) (2-プロピニル)、リン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル) (2-プロペニル)、リン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (エチル) (2-プロペニル)、リン酸 (2-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル)、及びリン酸 (2-ブテニル) (エチル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) 等のリン酸エステル；

[0516] これらのうち、アルキニルオキシ基を有する化合物は、電解液中でより安定に負極被膜を形成するため好ましい。

[0517] 更に、2-プロピニルメチルカーボネート、ジ-2-プロピニルカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジメチルジカーボネート、酢酸2-ブ

ロピニル、2-ブチン-1, 4-ジオールジアセテート、シュウ酸メチル2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル等の化合物が保存特性向上の点から特に好ましい。

[0518] 上記三重結合を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。本開示で用いられる電解液全体に対する三重結合を有する化合物の配合量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示で用いられる電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

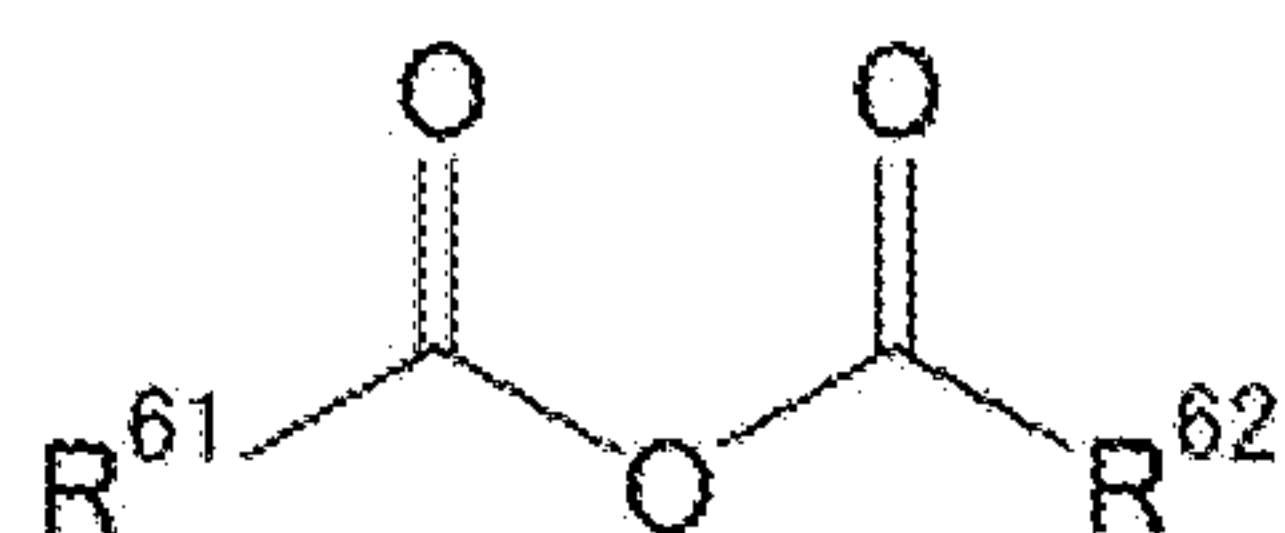
[0519] 本開示で用いられる電解液においては、電解液を用いた電気化学デバイスが過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

[0520] 過充電防止剤としては、ビフェニル、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体、無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体の部分水素化物、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、t-ヘキシルベンゼン、アニソール等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼンフルオロベンゼン、フルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-

ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、1, 6-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3, 5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物；3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、フェネチルフェニルアセテート等の芳香族アセテート類；ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート類、トルエン、キシレン等のトルエン誘導体、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル、o-シクロヘキシルビフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたビフェニル誘導体等が挙げられる。中でも、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、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンとt-ブチルベンゼン又はt-アミルベンゼンとの組み合わせ、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、t-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

[0521] 本開示に使用する電解液には、カルボン酸無水物（但し、化合物（2）を除く）を用いてもよい。下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。カルボン酸無水物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0522] [化74]



(一般式(6)中、 R^{61} 、 R^{62} はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい、炭素数1以上15以下の炭化水素基を表す。)

[0523] R^{61} 、 R^{62} は、一価の炭化水素基であれば、その種類は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合したものであってもよい。脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよく、不飽和結合(炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合)を含んでいてもよい。また、脂肪族炭化水素基は、鎖状であっても環状であってもよく、鎖状の場合は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。更には、鎖状と環状とが結合したものであってもよい。なお、 R^{61} 及び R^{62} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0524] また、 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類は、本開示の趣旨に反するものでない限り特に制限されないが、例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。又はロゲン原子以外の置換基として、エステル基、シアノ基、カルボニル基、エーテル基等の官能基を有する置換基等も挙げられ、好ましくはシアノ基、カルボニル基である。 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基は、これらの置換基を一つのみ有していてもよく、二つ以上有していてもよい。二つ以上の置換基を有する場合、それらの置換基は同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0525] R^{61} 、 R^{62} の各々の炭化水素基の炭素数は、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9以下である。 R^1 と R^2 とが互いに結合して二価の炭化水素基を形成している場合は、その二価の炭化水素基の炭素数が、通常1以上であり、また通常

15以下、好ましくは13以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。尚、 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基が炭素原子を含有する置換基を有する場合は、その置換基も含めた R^{61} 、 R^{62} 全体の炭素数が上記範囲を満たしていることが好ましい。

[0526] 次いで、上記一般式(6)で表わされる酸無水物の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本開示の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すもので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0527] まず、 R^{61} 、 R^{62} が同一である酸無水物の具体例を以下に挙げる。

[0528] R^{61} 、 R^{62} が鎖状アルキル基である酸無水物の具体例としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、ブタン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、2,2-ジメチルプロピオン酸無水物、2-メチルブタン酸無水物、3-メチルブタン酸無水物、2,2-ジメチルブタン酸無水物、2,3-ジメチルブタン酸無水物、3,3-ジメチルブタン酸無水物、2,2,3-トリメチルブタン酸無水物、2,3,3-トリメチルブタン酸無水物、2,2,3,3-テトラメチルブタン酸無水物、2-エチルブタン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0529] R^{61} 、 R^{62} が環状アルキル基である酸無水物の具体例としては、シクロプロパンカルボン酸無水物、シクロペンタンカルボン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0530] R^{61} 、 R^{62} がアルケニル基である酸無水物の具体例としては、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2,3-ジメチルアクリル酸無水物、3,3-ジメチルアクリル酸無水物、2,3,3-トリメチルアクリル酸無水物、2-フェニルアクリル酸無水物、3-フェニルアクリル酸無水物、2,3-ジフェニルアクリル酸無水物、3,

3-ジフェニルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸無水物、3-メチル-3-テン酸無水物、2-メチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、2, 2-ジメチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、3-ペンテン酸無水物、4-ペンテン酸無水物、2-シクロペンテンカルボン酸無水物、3-シクロペンテンカルボン酸無水物、4-シクロペンテンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0531] R^{61} 、 R^{62} がアルキニル基である酸無水物の具体例としては、プロピン酸無水物、3-フェニルプロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、2-ペンチン酸無水物、3-ブチン酸無水物、3-ペンチン酸無水物、4-ペンチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0532] R^{61} 、 R^{62} がアリール基である酸無水物の具体例としては、安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無水物、4-エチル安息香酸無水物、4-*tert*-ブチル安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、2, 4, 6-トリメチル安息香酸無水物、1-ナフタレンカルボン酸無水物、2-ナフタレンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0533] また、 R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された酸無水物の例として、主にフッ素原子で置換された酸無水物の例を以下に挙げるが、これらのフッ素原子の一部又は全部を塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子に置換して得られる酸無水物も、例示化合物に含まれるものとする。

[0534] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された鎖状アルキル基である酸無水物の例としては、フルオロ酢酸無水物、ジフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、2-フルオロプロピオン酸無水物、2, 2-ジフルオロプロピオン酸無水物、2, 3-ジフルオロプロピオン酸無水物、2, 2, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2, 2, 3, 3-テトラプロピオン酸無水物、2, 3, 3, 3-テトラプロピオン酸無水物、3-フルオロプロピオン酸無水物、3, 3-ジフルオロプロピオン酸無水物、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、パー

フルオロプロピオン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0535] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された環状アルキル基である酸無水物の例としては、2-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、3-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、4-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0536] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアルケニル基である酸無水物の例としては、2-フルオロアクリル酸無水物、3-フルオロアクリル酸無水物、2,3-ジフルオロアクリル酸無水物、3,3-ジフルオロアクリル酸無水物、2,3,3-トリフルオロアクリル酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、3-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3-ビス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3,3-トリス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、3-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、2,3-ビス(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、3,3-ビス(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、2-フルオロ-3-ブテン酸無水物、2,2-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、3-フルオロ-2-ブテン酸無水物、4-フルオロ-3-ブテン酸無水物、3,4-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、3,3,4-トリフルオロ-3-ブテン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0537] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアルキニル基である酸無水物の例としては、3-フルオロ-2-プロピン酸無水物、3-(4-フルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、3-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、4-フルオロ-2-ブチン酸無水物、4,4-ジフルオロ-2-ブチン酸無水物、4,4,4-トリフルオロ-2-ブチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0538] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアリール基である酸無水物の例としては、4-フルオロ安息香酸無水物、2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、4-トリフルオロメチル安息香酸無水物等、及びそれら

の類縁体等が挙げられる。

[0539] R^{61} 、 R^{62} がエステル、ニトリル、ケトン、エーテル等の官能基を有する置換基を有している酸無水物の例としては、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、メチルシュウ酸無水物、エチルシュウ酸無水物、2-シアノ酢酸無水物、2-オキソプロピオン酸無水物、3-オキソブタン酸無水物、4-アセチル安息香酸無水物、メトキシ酢酸無水物、4-メトキシ安息香酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0540] 続いて、 R^{61} 、 R^{62} が互いに異なる酸無水物の具体例を以下に挙げる。

[0541] R^{61} 、 R^{62} としては上に挙げた例、及びそれらの類縁体の全ての組み合わせが考えられるが、以下に代表的な例を挙げる。

[0542] 鎖状アルキル基同士の組み合わせの例としては、酢酸プロピオン酸無水物、酢酸ブタン酸無水物、ブタン酸プロピオン酸無水物、酢酸2-メチルプロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0543] 鎖状アルキル基と環状アルキル基の組み合わせの例としては、酢酸シクロペンタン酸無水物、酢酸シクロヘキサン酸無水物、シクロペンタン酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0544] 鎖状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、酢酸アクリル酸無水物、酢酸3-メチルアクリル酸無水物、酢酸3-ブテン酸無水物、アクリル酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0545] 鎖状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、酢酸プロピン酸無水物、酢酸2-ブチン酸無水物、酢酸3-ブチン酸無水物、酢酸3-フェニルプロピン酸無水物プロピオン酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。

[0546] 鎖状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、酢酸安息香酸無水物、酢酸4-メチル安息香酸無水物、酢酸1-ナフタレンカルボン酸無水物、安息香酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0547] 鎖状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、酢酸フルオロ酢酸無水物、酢酸トリフルオロ酢酸無水物、酢酸4-フルオロ安息香酸無水物、フルオロ酢酸プロピオン酸無水物、酢酸アルキルシュウ酸

無水物、酢酸 2-シアノ酢酸無水物、酢酸 2-オキソプロピオン酸無水物、酢酸メトキシ酢酸無水物、メトキシ酢酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0548] 環状アルキル基同士の組み合わせの例としては、シクロペンタン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0549] 環状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-メチルアクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-ブテン酸シクロペンタン酸無水物、アクリル酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0550] 環状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、プロピン酸シクロペンタン酸無水物、2-ブチン酸シクロペンタン酸無水物、プロピン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0551] 環状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸シクロペンタン酸無水物、4-メチル安息香酸シクロペンタン酸無水物、安息香酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0552] 環状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸シクロペンタン酸無水物、シクロペンタン酸トリフルオロ酢酸無水物、シクロペンタン酸 2-シアノ酢酸無水物、シクロペンタン酸メトキシ酢酸無水物、シクロヘキサン酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0553] アルケニル基同士の組み合わせの例としては、アクリル酸 2-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸 3-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸 3-ブテン酸無水物、2-メチルアクリル酸 3-メチルアクリル酸無水物、等が挙げられる。

[0554] アルケニル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸プロピン酸無水物、アクリル酸 2-ブチン酸無水物、2-メチルアクリル酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。

[0555] アルケニル基とアリール基の組み合わせの例としては、アクリル酸安息香酸無水物、アクリル酸 4-メチル安息香酸無水物、2-メチルアクリル酸安

息香酸無水物、等が挙げられる。

[0556] アルケニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、アクリル酸フルオロ酢酸無水物、アクリル酸トリフルオロ酢酸無水物、アクリル酸2-シアノ酢酸無水物、アクリル酸メトキシ酢酸無水物、2-メチルアクリル酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0557] アルキニル基同士の組み合わせの例としては、プロピン酸2-ブチン酸無水物、プロピン酸3-ブチン酸無水物、2-ブチン酸3-ブチン酸無水物、等が挙げられる。

[0558] アルキニル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸プロピン酸無水物、4-メチル安息香酸プロピン酸無水物、安息香酸2-ブチン酸無水物、等が挙げられる。

[0559] アルキニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、プロピン酸フルオロ酢酸無水物、プロピン酸トリフルオロ酢酸無水物、プロピン酸2-シアノ酢酸無水物、プロピン酸メトキシ酢酸無水物、2-ブチン酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0560] アリール基同士の組み合わせの例としては、安息香酸4-メチル安息香酸無水物、安息香酸1-ナフタレンカルボン酸無水物、4-メチル安息香酸1-ナフタレンカルボン酸無水物、等が挙げられる。

[0561] アリール基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、安息香酸フルオロ酢酸無水物、安息香酸トリフルオロ酢酸無水物、安息香酸2-シアノ酢酸無水物、安息香酸メトキシ酢酸無水物、4-メチル安息香酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0562] 官能基を有する炭化水素基同士の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸トリフルオロ酢酸無水物、フルオロ酢酸2-シアノ酢酸無水物、フルオロ酢酸メトキシ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸2-シアノ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0563] 上記の鎖状構造を形成している酸無水物のうち好ましくは、無水酢酸、プロピオン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、シクロペンタンカルボ

ン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2,3-ジメチルアクリル酸無水物、3,3-ジメチルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、プロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、4-フルオロ安息香酸無水物、2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、であり、より好ましくは、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、4-フルオロ安息香酸無水物、2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物である。

[0564] これらの化合物は、適切にリチウムオキサレート塩との結合を形成して耐久性に優れる皮膜を形成することで、特に耐久試験後の充放電レート特性、入出力特性、インピーダンス特性を向上させることができる観点で好ましい。

[0565] なお、上記カルボン酸無水物の分子量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常90以上、好ましくは95以上であり、一方、通常300以下、好ましくは200以下である。カルボン酸無水物の分子量が上記範囲内であると、電解液の粘度上昇を抑制でき、かつ皮膜密度が適正化されるために耐久性を適切に向上することができる。

[0566] また、上記カルボン酸無水物の製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。以上説明したカルボン酸無水物は、本開示の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

[0567] また、本開示で用いられる電解液に対する上記カルボン酸無水物の含有量に特に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示で用いられる電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。カルボン酸無水物の含有量が上記範囲内であると、サイクル特性向上効果が発現しやすくなり、また反応性が好適であるため電池特性が向上しやすくなる。

[0568] 本開示で用いられる電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、

ペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、ベンゼン、フラン、ナフタレン、2-フェニルビシクロヘキシル、シクロヘキサン、2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等の炭化水素化合物；

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、モノフルオロベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、フッ素化ビフェニル等の含フッ素芳香族化合物；

エリスリタンカーボネート、スピロビス-ジメチレンカーボネート、メトキシエチル-メチルカーボネート等のカーボネート化合物；
ジオキソラン、ジオキサン、2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカン、2, 5, 8, 11, 14-ペンタオキサペンタデカン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、グリム、エチルモノグリム等のエーテル系化合物；

ジメチルケトン、ジエチルケトン、3-ペンタノン等のケトン系化合物；
2-アリル無水コハク酸等の酸無水物；

シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸

ジ（２－プロピニル）、シュウ酸メチル２－プロピニル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジ（２－プロピニル）、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸２－プロピニル、２－ブチン－１，４－ジイルジホルメート、メタクリル酸２－プロピニル、マロン酸ジメチル等のエステル化合物；

アセトアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド系化合物；

硫酸エチレン、硫酸ビニレン、亜硫酸エチレン、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタンスルホンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタンスルホンアミド、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、１，２－ビス（ビニルスルホニロキシ）エタン、無水プロパンジスルホン酸、無水スルホ酪酸、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸、無水エタンジスルホン酸、メチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸２－プロピニル、ペンテンサルファイト、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、プロピレンサルフェート、プロピレンサルファイト、プロパンサルトン、ブチレンサルファイト、ブタン－２，３－ジイルジメタンスルホネート、２－ブチン－１，４－ジイルジメタンスルホネート、ビニルスルホン酸２－プロピニル、ビス（２－ビニルスルホニルエチル）エーテル、５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド、２－（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸２－プロピニル、５，５－ジメチル－１，２－オキサチオラン－４－オン２，２－ジオキシド、３－スルホ－プロピオン酸無水物トリメチレンメタンジスルホネート２－メチルテトラヒドロフラン、トリメチレンメタンジスルホネート、テトラメチレンスルホキシド、ジメチレンメタンジスルホネート、ジフルオロエチルメチルスルホン、ジビニルスルホン、１，２－ビス（ビニルスルホニル）エタン、エチレン

ビススルホン酸メチル、エチレンビススルホン酸エチル、エチレンサルフェート、チオフェン 1-オキシド等の含硫黄化合物；

1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及び N-メチルスクシンイミド、ニトロメタン、ニトロエタン、エチレンジアミン等の含窒素化合物；

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、リン酸ビス(2, 2-ジフルオロエチル) 2, 2, 2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) 2, 2, 2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル) メチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル) エチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル) 2, 2-ジフルオロエチルリン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル) 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、リン酸トリオクチル、リン酸 2-フェニルフェニルジメチル、リン酸 2-フェニルフェニルジエチル、リン酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) メチル、メチル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジメチルホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエチルホスホリル) アセテート、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、ブチレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、酢酸 2-プロピニル 2-(ジメトキシホ

スホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジメチルホスホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジエトキシホスホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジエチルホスホリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリエチルシリル)、リン酸トリス(トリメトキシシリル)、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリス(トリエチルシリル)、亜リン酸トリス(トリメトキシシリル)、ポリリン酸トリメチルシリル等の含燐化合物;

ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメトキシシリル)等の含ホウ素化合物;

ジメトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジエトキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジプロポキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、チタンテトラキス(トリメチルシロキシド)、チタンテトラキス(トリエチルシロキシド)、テトラメチルシラン等のシラン化合物;

等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

[0569] 上記その他の助剤としては、なかでも、含燐化合物が好ましく、リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸(トリストリメチルシリル)が好ましい。

[0570] その他の助剤の配合量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤は、電解液100質量%中、好ましくは、0.01質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0571] 本開示で用いられる電解液は、本開示の効果を損なわない範囲で、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、窒素含有化合物、ホウ素含有

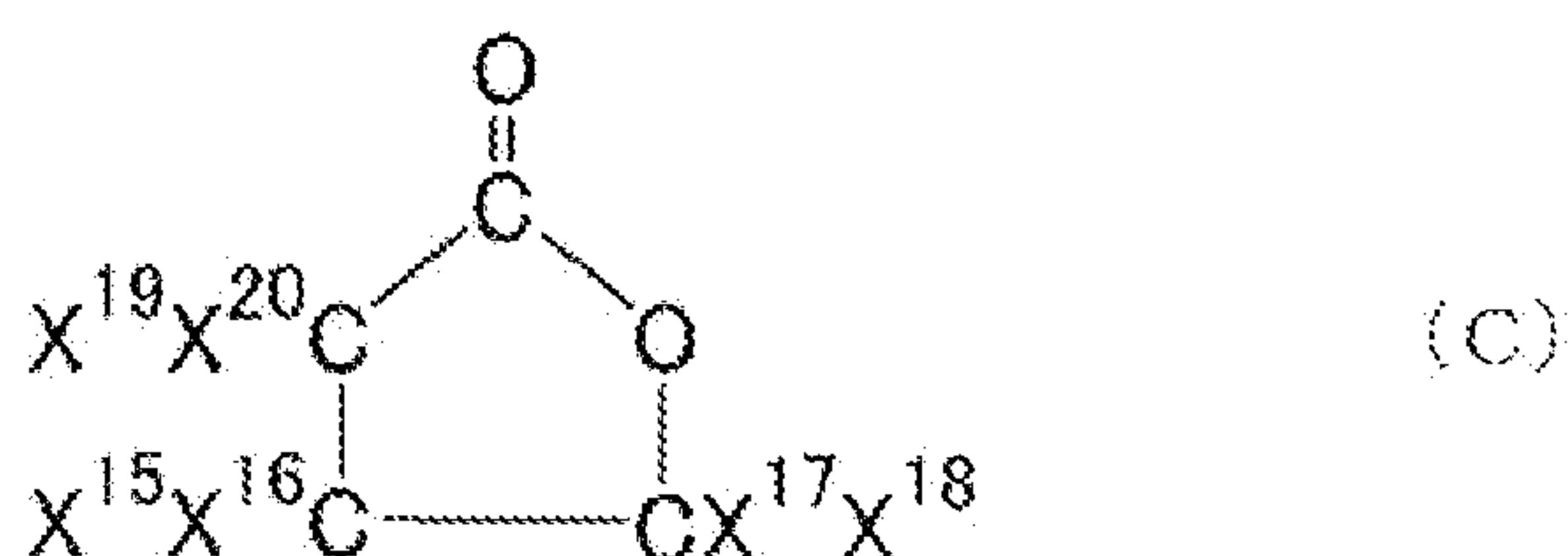
化合物、有機ケイ素含有化合物、不燃（難燃）化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性及びレート特性改善剤、スルホン系化合物等を添加剤として更に含有してもよい。

[0572] 上記環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が3～12のものが挙げられる。具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン、3-メチル-γ-ブチロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電気化学デバイスの特性向上の点から特に好ましい。

[0573] 添加剤としての環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、溶媒100質量%中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。この範囲であると、電解液の電気伝導率を改善し、電気化学デバイスの大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。このように上限を設定することにより、電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、電気化学デバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくする。

[0574] また、上記環状カルボン酸エステルとしては、フッ素化環状カルボン酸エステル（含フッ素ラクトン）も好適に用いることができる。含フッ素ラクトンとしては、としては、例えば、下記式（C）：

[0575] [化75]



[0576] （式中、 $X^{15} \sim X^{20}$ は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 又はフッ素化アルキル基；ただし、 $X^{15} \sim X^{20}$ の少なくとも1つはフッ素化アルキル基である）

で示される含フッ素ラクトンが挙げられる。

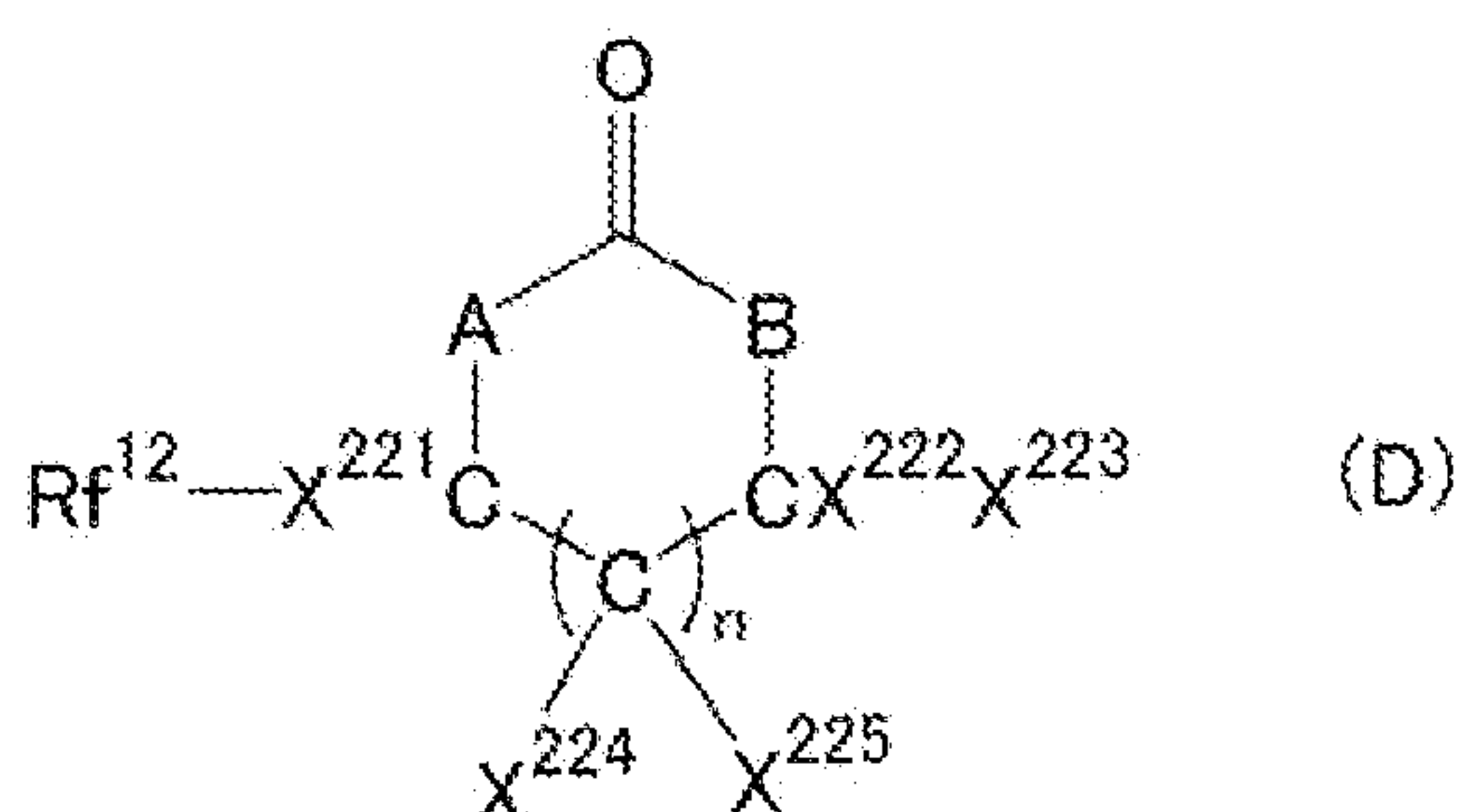
[0577] $X^{15} \sim X^{20}$ におけるフッ素化アルキル基としては、例えば、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

[0578] $X^{15} \sim X^{20}$ の少なくとも1つがフッ素化アルキル基であれば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 又はフッ素化アルキル基は、 $X^{15} \sim X^{20}$ の1箇所のみに置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から1～3箇所、更に好ましくは1～2箇所である。

[0579] フッ素化アルキル基の置換位置は特に限定されないが、合成収率が良好なことから、 X^{17} 及び／又は X^{18} が、特に X^{17} 又は X^{18} がフッ素化アルキル基、なかでも $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ であることが好ましい。フッ素化アルキル基以外の $X^{15} \sim X^{20}$ は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 又は CH_3 であり、特に電解質塩の溶解性が良好な点から $-\text{H}$ が好ましい。

[0580] 含フッ素ラクトンとしては、上記式で示されるもの以外にも、例えば、下記式(D)：

[0581] [化76]



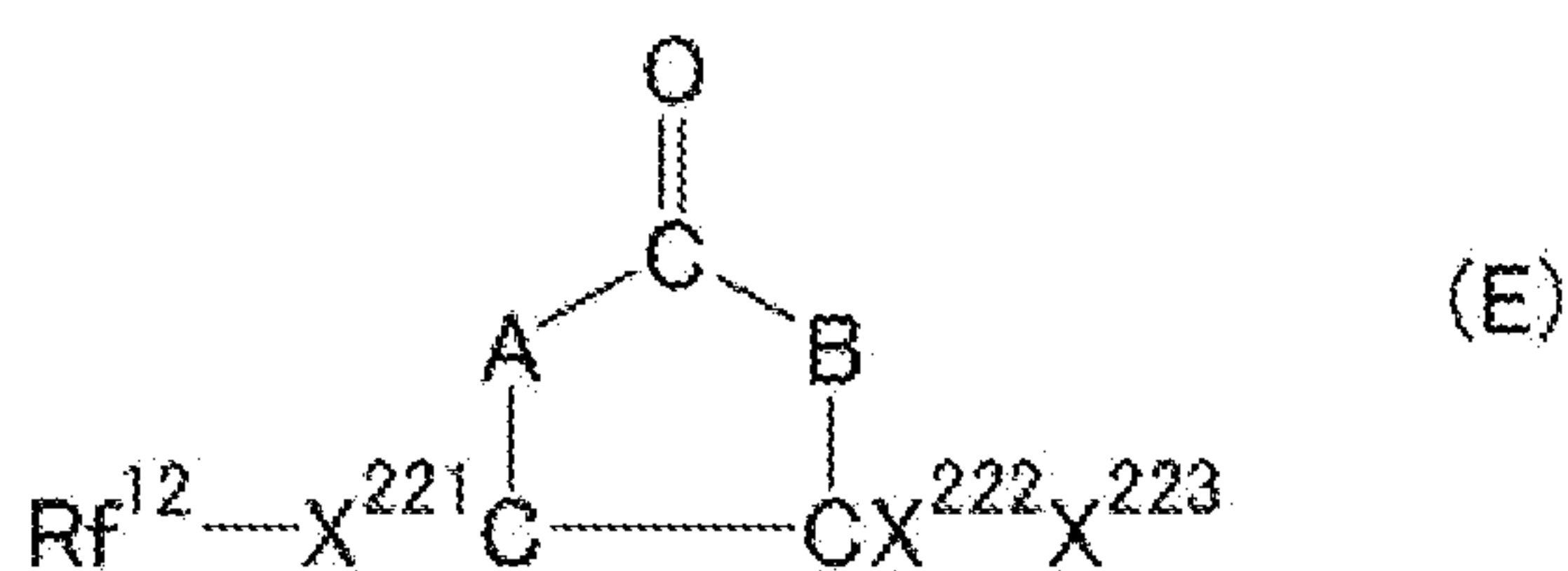
[0582] (式中、A及びBはいずれか一方が $\text{CX}^{226}\text{X}^{227}$ (X^{226} 及び X^{227} は同じか又は異なり、いずれも $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキレン基)であり、他方は酸素原子； Rf^{12} はエーテル結合を有していてもよいフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基； X^{221} 及び X

^{222} は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 又は CH_3 ；
 $X^{223} \sim X^{225}$ は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基； $n = 0$ 又は 1 ）

で示される含フッ素ラクトン等も挙げられる。

[0583] 式（D）で示される含フッ素ラクトンとしては、下記式（E）：

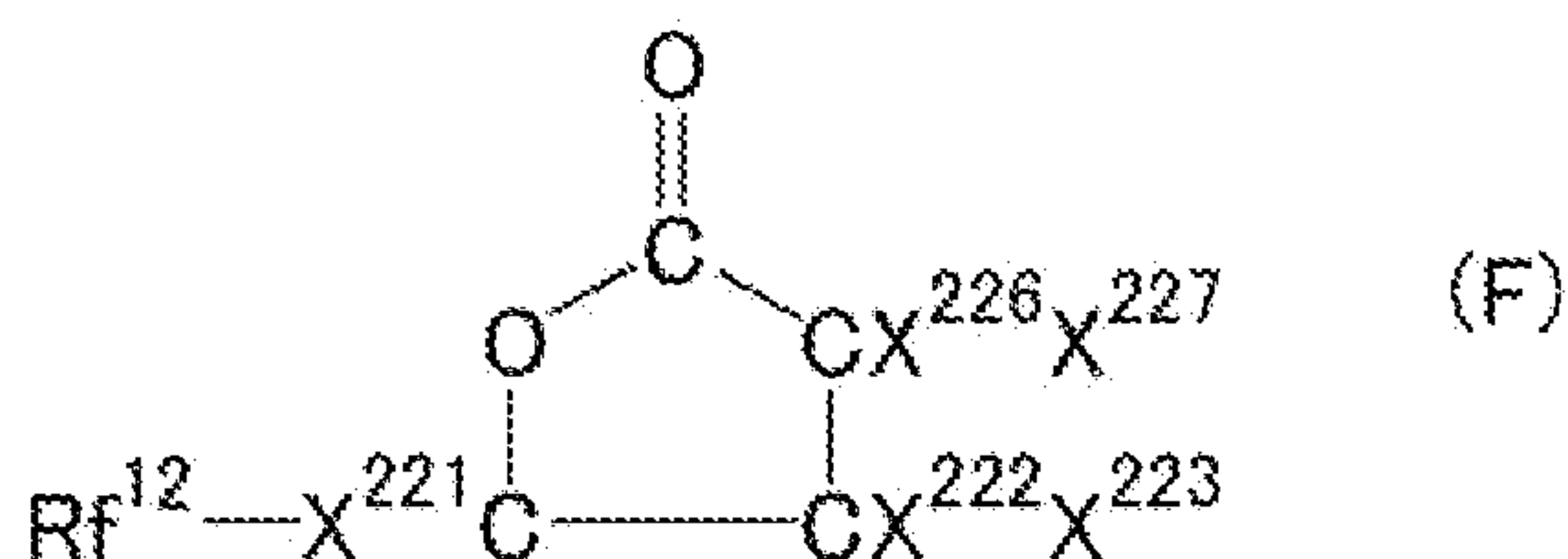
[0584] [化77]



[0585] （式中、 A 、 B 、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 及び X^{223} は式（D）と同じである）

で示される5員環構造が、合成が容易である点、化学的安定性が良好な点から好ましく挙げられ、更には、 A と B の組合せにより、下記式（F）：

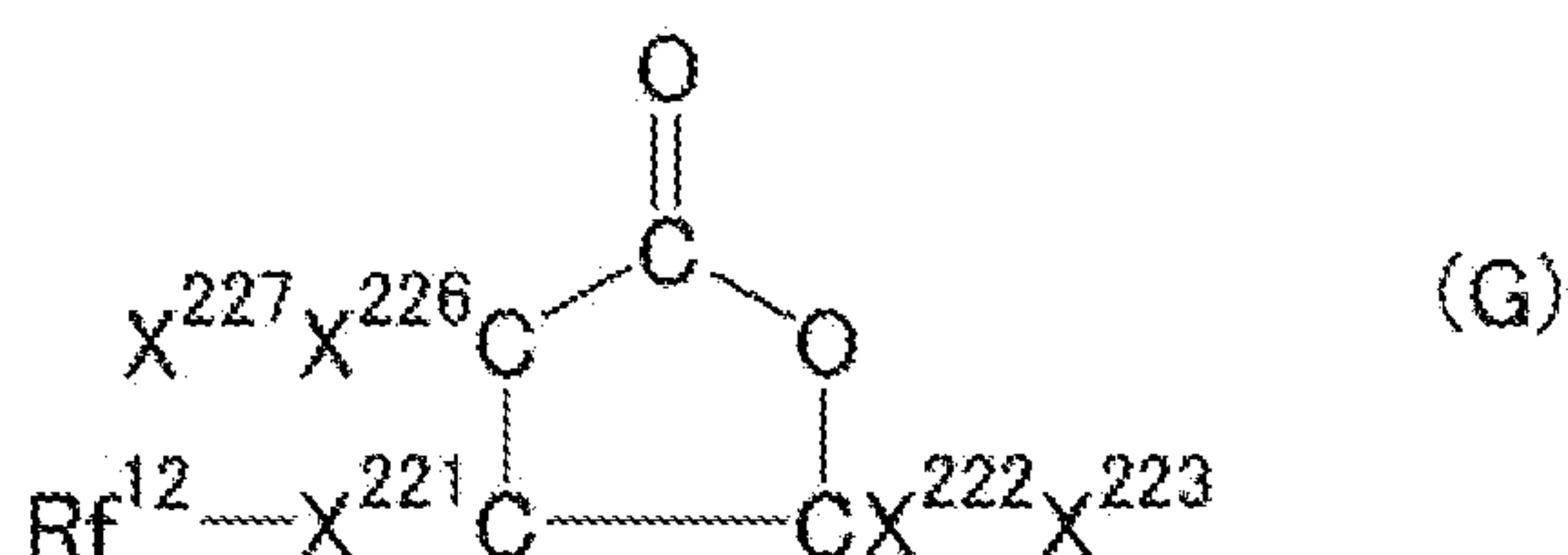
[0586] [化78]



[0587] （式中、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 、 X^{223} 、 X^{226} 及び X^{227} は式（D）と同じである）

で示される含フッ素ラクトンと、下記式（G）：

[0588] [化79]



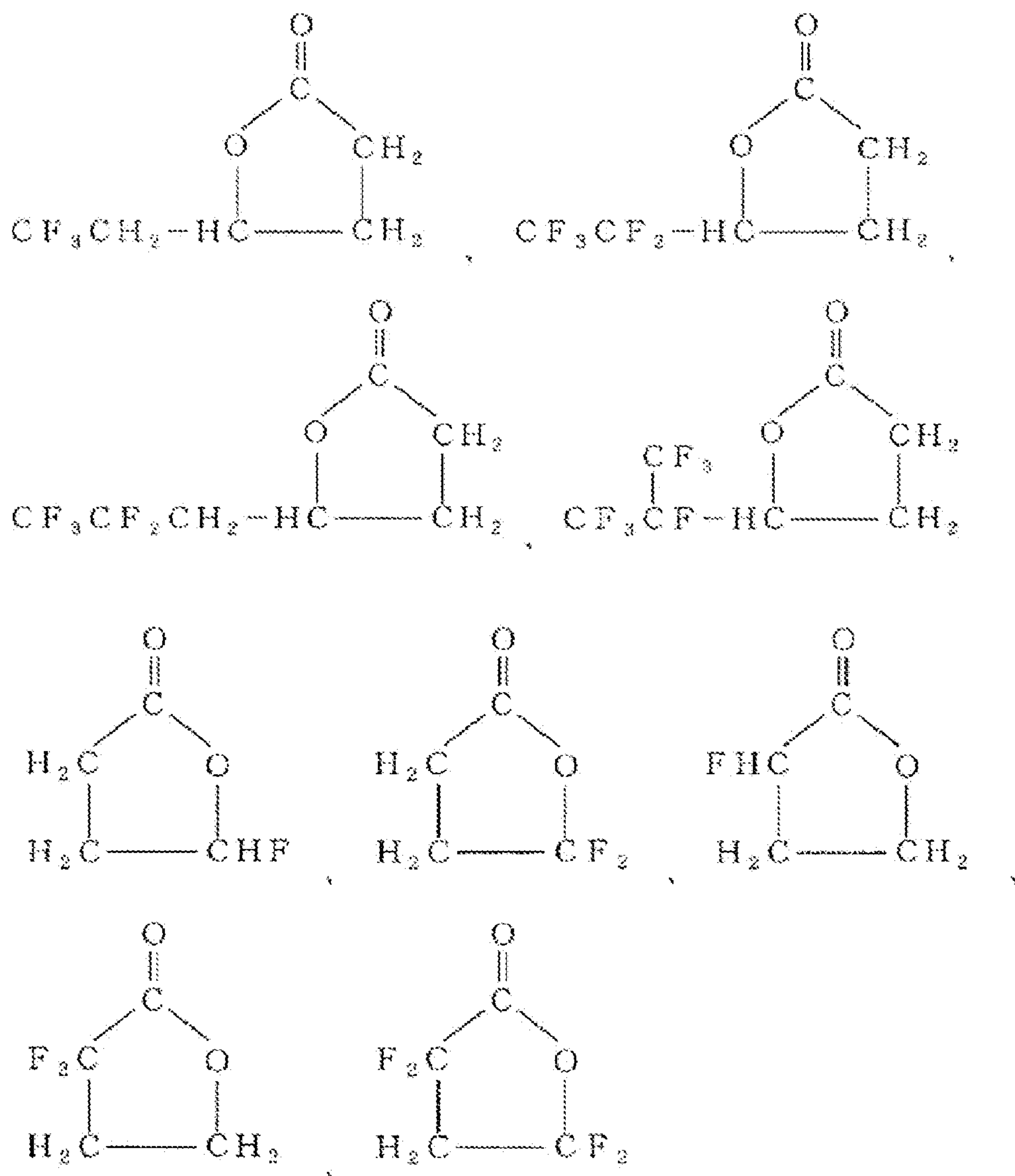
[0589] （式中、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 、 X^{223} 、 X^{226} 及び X^{227} は式（D）と同じ

じである)

で示される含フッ素ラクトンがある。

[0590] これらのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性が特に発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本開示における電解液としての特性が向上する点から、

[0591] [化80]



等が挙げられる。

フッ素化環状カルボン酸エステルを含有させることにより、イオン伝導度の向上、安全性の向上、高温時の安定性向上といった効果が得られる。

[0592] 上記鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3～7のものが挙げられる。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－n－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－t－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－n－プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－n－ブチル、メチルブチレート、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－t－ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸－n－プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸－n－プロピル、イソ酪酸イソプロピル等が挙げられる。

[0593] 中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－n－プロピル、酢酸－n－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－n－プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

[0594] 上記エーテル化合物としては、炭素数2～10の鎖状エーテル、及び炭素数3～6の環状エーテルが好ましい。

炭素数2～10の鎖状エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ－n－ブチルエーテル、ジメトキシメタン、メトキシエトキシメタン、ジエトキシメタン、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールジ－n－プロピルエーテル、エチレングリコールジ－n－ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等が挙げられる。

[0595] また、上記エーテル化合物としては、フッ素化エーテルも好適に用いることができる。

上記フッ素化エーテルとしては、下記一般式(1)：



(式中、 Rf^3 及び Rf^4 は同じか又は異なり、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のフッ素化アルキル基である。ただし、 Rf^3 及び Rf^4 の少なくとも一方は、フッ素化アルキル基である。)

で表されるフッ素化エーテル(1)が挙げられる。フッ素化エーテル(1)を含有させることにより、電解液の難燃性が向上するとともに、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。

[0596] 上記一般式(1)においては、 Rf^3 及び Rf^4 の少なくとも一方が炭素数1～10のフッ素化アルキル基であればよいが、電解液の難燃性及び高温高電圧での安定性、安全性を一層向上させる観点から、 Rf^3 及び Rf^4 が、ともに炭素数1～10のフッ素化アルキル基であることが好ましい。この場合、 Rf^3 及び Rf^4 は同じであってもよく、互いに異なってもよい。なかでも、 Rf^3 及び Rf^4 が、同じか又は異なり、 Rf^3 が炭素数3～6のフッ素化アルキル基であり、かつ、 Rf^4 が炭素数2～6のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

[0597] Rf^3 及び Rf^4 の合計炭素数が少な過ぎるとフッ素化エーテルの沸点が低くなりすぎ、また、 Rf^3 又は Rf^4 の炭素数が多過ぎると、電解質塩の溶解性が低下し、他の溶媒との相溶性にも悪影響が出始め、また粘度が上昇するためレート特性が低減する。 Rf^3 の炭素数が3又は4、 Rf^4 の炭素数が2又は3のとき、沸点及びレート特性に優れる点で有利である。

[0598] 上記フッ素化エーテル(1)は、フッ素含有率が40～75質量%であることが好ましい。この範囲のフッ素含有率を有するとき、不燃性と相溶性のバランスに特に優れたものになる。また、耐酸化性、安全性が良好な点からも好ましい。

上記フッ素含有率の下限は、45質量%がより好ましく、50質量%が更に好ましく、55質量%が特に好ましい。上限は70質量%がより好ましく、66質量%が更に好ましい。

なお、フッ素化エーテル(1)のフッ素含有率は、フッ素化エーテル(1)の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化エーテル(1)}$

l) の分子量} × 100 (%) により算出した値である。

[0599] R_f³としては、例えば、CF₃CF₂CH₂—、CF₃CFHCF₂—、HCF₂CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CH₂—、CF₃CFHCF₂CH₂—、HCF₂CF₂CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CF₂CH₂—、HCF₂CF₂CH₂CH₂—、HCF₂CF(CF₃)CH₂—等が挙げられる。また、R_f⁴としては、例えば、—CH₂CF₂CF₃、—CF₂CFHCF₃、—CF₂CF₂CF₂H、—CH₂CF₂CF₂H、—CH₂CH₂CF₂CF₃、—CH₂CF₂CFHCF₃、—CF₂CF₂CF₂CF₂H、—CH₂CF₂CF₂CF₂H、—CH₂CH₂CF₂CF₂H、—CH₂CF(CF₃)CF₂H、—CF₂CF₂H、—CH₂CF₂H、—CF₂CH₃等が挙げられる。

[0600] 上記フッ素化エーテル (I) の具体例としては、例えばHCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H、CF₃CF₂CH₂OCF₂CF₂H、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、C₆F₁₃OCH₃、C₆F₁₃OC₂H₅、C₈F₁₇OCH₃、C₈F₁₇OC₂H₅、CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂OCH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OC₄H₉、HCF₂CF₂OCH₂CH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OCH₂CH(CH₃)₂等が挙げられる。

[0601] なかでも、片末端又は両末端にHCF₂—又はCF₃CFH—を含むものが分極性に優れ、沸点の高いフッ素化エーテル (I) を与えることができる。フッ素化エーテル (I) の沸点は、67～120℃であることが好ましい。より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上である。

[0602] このようなフッ素化エーテル (I) としては、例えば、CF₃CH₂OCF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCH₂CF₂CF₂H、CF₃CFHCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H、CF₃CF₂CH₂OCF₂CF₂H等の1種又は2種以上が挙げられる。

なかでも、高沸点、他の溶媒との相溶性や電解質塩の溶解性が良好な点で有利なことから、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃ (沸点106℃)、C

$\text{F}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 82°C)、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 92°C) 及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 68°C) からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 106°C) 及び $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 92°C) からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

[0603] 炭素数 3～6 の環状エーテルとしては、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、メタホルムアルデヒド、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-(トリフルオロエチル) ジオキソラン 2, 2, -ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン等、及びこれらのフッ素化合物が挙げられる。中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クラウンエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離度を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

[0604] 上記窒素含有化合物としては、ニトリル、含フッ素ニトリル、カルボン酸アミド、含フッ素カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び含フッ素スルホン酸アミド、アセトアミド、ホルムアミド等が挙げられる。また、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサジリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及び *N*-メチルスクシンイミド等も使用できる。ただし、上記一般式 (1 a)、(1 b) 及び (1 c) で表されるニトリル化合物は上記窒素含有化合物に含めないものとする。

[0605] 上記ホウ素含有化合物としては、例えば、トリメチルボレート、トリエチ

ルボレート等のホウ酸エステル、ホウ酸エーテル、及び、ホウ酸アルキル等が挙げられる。

[0606] 上記有機ケイ素含有化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4-\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_3-\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、シリコンオイル等が挙げられる。

[0607] 上記不燃（難燃）化剤としては、リン酸エステルやホスファゼン系化合物が挙げられる。上記リン酸エステルとしては、例えば、含フッ素アルキルリン酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリアルリン酸エステル等が挙げられる。なかでも、少量で不燃効果を発揮できる点で、含フッ素アルキルリン酸エステルであることが好ましい。

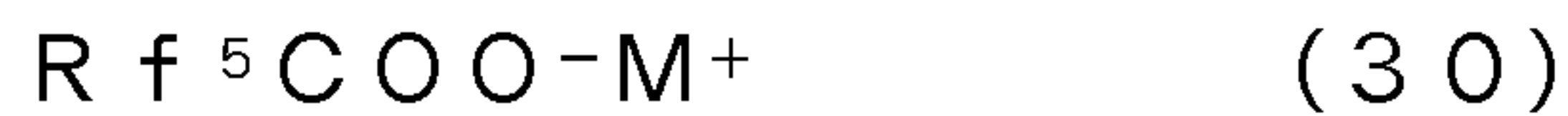
[0608] 上記ホスファゼン系化合物は例えば、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジメチルアミノペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエチルアミノペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等が挙げられる。

[0609] 上記含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、具体的には、特開平 11-233141 号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平 11-283669 号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステル、又は、含フッ素トリアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

[0610] 上記不燃（難燃）化剤としては、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 等が好ましい。

[0611] 上記界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、サイクル特性、レート特性が良好となる点から、フッ素原子を含むものであることが好ましい。

[0612] このようなフッ素原子を含む界面活性剤としては、例えば、下記式（30）：



(式中、 Rf^5 は炭素数3～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_3 （ R' は同じか又は異なり、いずれもH又は炭素数が1～3のアルキル基）である）

で表される含フッ素カルボン酸塩や、下記式(40)：



(式中、 Rf^6 は炭素数3～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_3 （ R' は同じか又は異なり、いずれもH又は炭素数が1～3のアルキル基）である）

で表される含フッ素スルホン酸塩等が好ましい。

[0613] 上記界面活性剤の含有量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させることができる点から、電解液中0.01～2質量%であることが好ましい。

[0614] 上記高誘電化添加剤としては、例えば、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

[0615] 上記サイクル特性及びレート特性改善剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

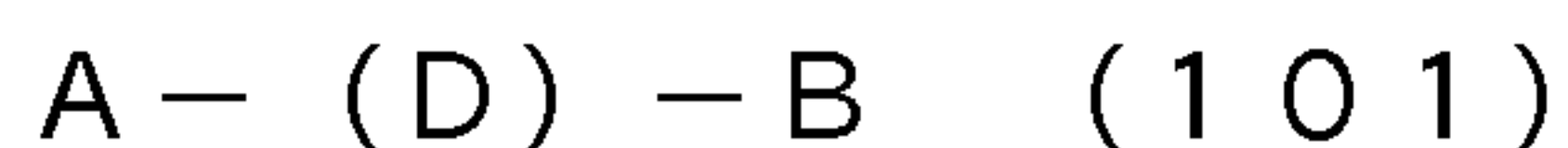
[0616] また、本開示で用いられる電解液は、更に高分子材料と組み合わせてゲル状（可塑化された）のゲル電解液としてもよい。

[0617] かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体（特開平8-222270号公報、特開2002-100405号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂（特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報）；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報）等が挙げられる。特には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解質

用高分子材料として用いることが望ましい。

[0618] そのほか、本開示で用いられる電解液は、特願2004-301934号明細書に記載されているイオン伝導性化合物も含んでいてもよい。

[0619] このイオン伝導性化合物は、式(101)：

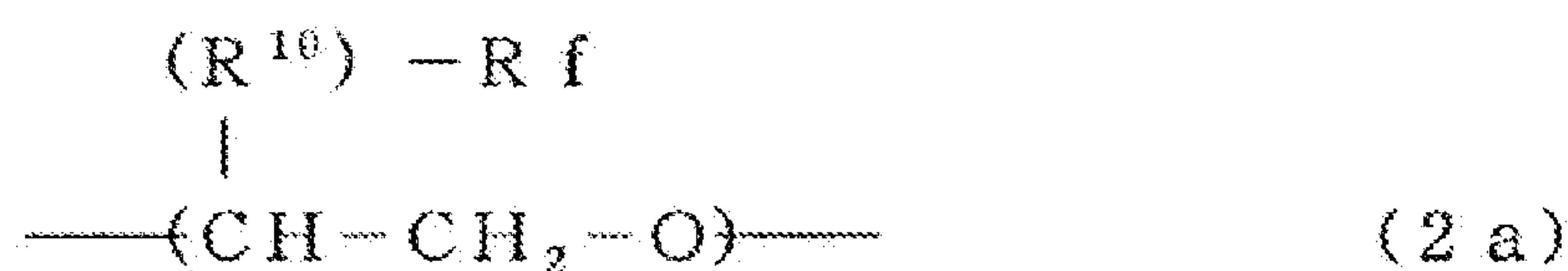


[式中、Dは式(201)：



(式中、D1は、式(2a)：

[0620] [化81]

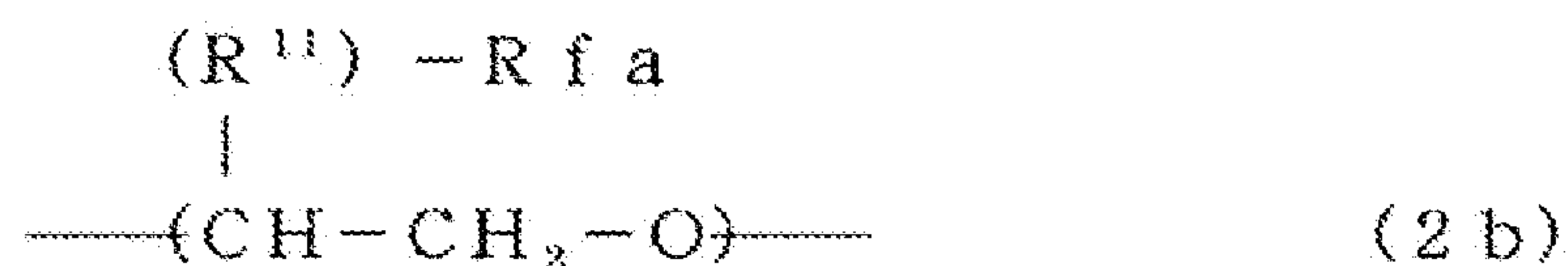


[0621] (式中、Rfは架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基；R¹⁰はRfと主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位；

FAEは、式(2b)：

[0622] [化82]

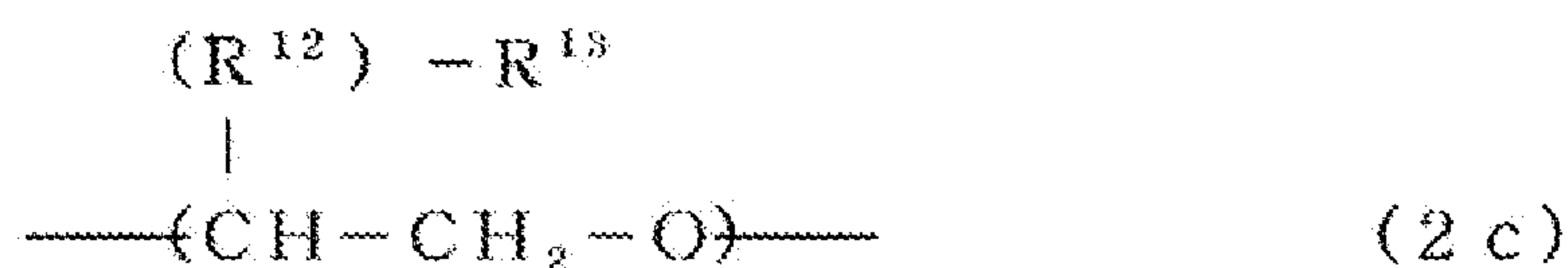


[0623] (式中、Rfaは水素原子、架橋性官能基を有していてもよいフッ素化アルキル基；R¹¹はRfaと主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖にフッ素化アルキル基を有するエーテル単位；

AEは、式(2c)：

[0624] [化83]



[0625] (式中、R¹³は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、

架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基又は架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基； R^{12} は R^{13} と主鎖を結合する基又は結合手）

で示されるエーテル単位；

Yは、式（2 d - 1）～（2 d - 3）：

[0626] [化84]



[0627] の少なくとも1種を含む単位；

nは0～200の整数；mは0～200の整数；pは0～10000の整数；qは1～100の整数；ただしn+mは0ではなく、D1、FAE、AE及びYの結合順序は特定されない）；

A及びBは同じか又は異なり、水素原子、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいアルキル基、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいフェニル基、 ---COOH 基、 ---OR （Rは水素原子又はフッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいアルキル基）、エステル基又はカーボネート基（ただし、Dの末端が酸素原子の場合は ---COOH 基、 ---OR 、エステル基及びカーボネート基ではない）]

で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。

- [0628] 本開示で用いられる電解液は、スルホン系化合物を含んでもよい。スルホン系化合物としては、炭素数3～6の環状スルホン、及び炭素数2～6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホニル基の数は、1又は2であることが好ましい。
- [0629] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。
- [0630] スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。
- [0631] 中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルスルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、3-フルオロ-3-（トリフルオロ

メチル) スルホラン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル) スルホラン、3-スルホレン、5-フルオロ-3-(トリフルオロメチル) スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0632] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、*n*-プロピルエチルスルホン、ジ-*n*-プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*n*-ブチルエチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ(トリフルオロエチル) スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、ジフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン等が挙げられる。

[0633] 中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスル

ホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチルー n -プロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチルー n -ブチルスルホン、トリフルオロエチルー t -ブチルスルホン、トリフルオロメチルー n -ブチルスルホン、トリフルオロメチルー t -ブチルスルホン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0634] スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、上記溶媒 100 体積%中、通常 0.3 体積%以上、好ましくは 0.5 体積%以上、より好ましくは 1 体積%以上であり、また、通常 40 体積%以下、好ましくは 35 体積%以下、より好ましくは 30 体積%以下である。スルホン系化合物の含有量が上記範囲内であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

[0635] 本開示で用いられる電解液は、出力特性向上の観点から、添加剤として、フルオロリン酸リチウム塩類（但し、 LiPF_6 を除く）及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩類からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物（7）を含むことも好ましい。

なお、添加剤として化合物（7）を使用する場合、上述した電解質塩としては、化合物（7）以外の化合物を使用することが好ましい。

[0636] 上記フルオロリン酸リチウム塩類としては、モノフルオロリン酸リチウム（ LiPO_3F ）、ジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）等が挙げられる。

上記 $S=O$ 基を有するリチウム塩類としては、モノフルオロスルホン酸リチウム (FSO_3Li)、メチル硫酸リチウム (CH_3OSO_3Li)、エチル硫酸リチウム ($C_2H_5OSO_3Li$)、2, 2, 2-トリフルオロエチル硫酸リチウム等が挙げられる。

化合物 (7) としては、中でも、 $LiPO_2F_2$ 、 FSO_3Li 、 $C_2H_5OSO_3Li$ が好ましい。

[0637] 化合物 (7) の含有量は、上記電解液に対し、0.001～20質量%であることが好ましく、0.01～15質量%であることがより好ましく、0.1～10質量%であることが更に好ましく、0.1～7質量%であることが特に好ましい。

[0638] 本開示で用いられる電解液には必要に応じて、更に他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、金属酸化物、ガラス等が挙げられる。

[0639] 本開示で用いられる電解液は、フッ化水素 (HF) の含有量が5～200ppmであることが好ましい。 HF を含有することにより、上述した添加剤の被膜形成を促進させることができる。 HF の含有量が少なすぎると、負極上での被膜形成能力が下がり、電気化学デバイスの特性が低下する傾向がある。また、 HF 含有量が多すぎると、 HF の影響により電解液の耐酸化性が低下する傾向がある。本開示で用いられる電解液は、上記範囲の HF を含有しても、電気化学デバイスの高温保存性回復容量率を低下させることがない。

HF の含有量は、10ppm以上がより好ましく、20ppm以上が更に好ましい。 HF の含有量はまた、100ppm以下がより好ましく、80ppm以下が更に好ましく、50ppm以下が特に好ましい。 HF の含有量は、中和滴定法により測定することができる。

[0640] 本開示で用いられる電解液は、上述した成分を用いて、任意の方法で調製するとよい。

[0641] 本開示で用いられる電解液は、例えば、リチウムイオン二次電池、リチウ

ムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスに好適に適用することができる。以下、本開示で用いられる電解液を用いた非水系電解液電池について説明する。

[0642] 上記非水系電解液電池は、公知の構造を採ることができ、典型的には、イオン（例えばリチウムイオン）を吸蔵・放出可能な正極及び正極と、上記本開示で用いられる電解液とを備える。このような本開示で用いられる電解液を備える電気化学デバイスもまた、本開示の一つである。

[0643] 電気化学デバイスとしては、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、キャパシタ（ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタ）、ラジカル電池、太陽電池（特に色素増感型太陽電池）、リチウムイオン一次電池、燃料電池、各種電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられ、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタが好適である。上記電気化学デバイスを備えるモジュールも本開示の一つである。

[0644] <リチウムイオン二次電池>

本開示の電気化学デバイスはリチウムイオン二次電池であり得る。上記リチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、上述の電解液を備えることが好ましい。

[0645] <正極>

正極は、正極活物質を含む正極活物質層と、集電体とから構成される。また、正極は、上記したようにフルオロポリエーテル基含有化合物をその表面に含み得る。

[0646] 上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、硫化物（硫黄系材料）、導電性高分子等が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、特に、高

電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。

[0647] リチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をNa、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0648] なかでも、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、高電圧にした場合でもエネルギー密度が高い $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。なかでも、4.4V以上の高電圧の場合は $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ が好ましい。

[0649] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

[0650] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、
式： $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$ （式中、 $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； M^1 はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種

の金属)で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、

式： $\text{LiNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq c \leq 0.5$ ； M^2 はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、又は、

式： $\text{LiCo}_{1-d}\text{M}^3_d\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq d \leq 0.5$ ； M^3 はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。

[0651] なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が好ましい。

[0652] その他の上記正極活物質として、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiV_3O_6 、 Li_2MnO_3 等が挙げられる。

[0653] 上記硫黄系材料としては、硫黄原子を含む材料が例示でき、単体硫黄、金属硫化物、及び、有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、単体硫黄がより好ましい。上記金属硫化物は金属多硫化物であってもよい。上記有機硫黄化合物は、有機多硫化物であってもよい。

[0654] 上記金属硫化物としては、 LiS_x ($0 < x \leq 8$)で表される化合物； Li_2S_x ($0 < x \leq 8$)で表される化合物； TiS_2 や MoS_2 等の二次元層状構造をもつ化合物；一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (MeはPb、Ag、Cuをはじめとする各種遷移金属)で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物等が挙げられる。

[0655] 上記有機硫黄化合物としては、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

[0656] 上記有機硫黄化合物は、カーボン等の細孔を有する材料に担持させて、炭

素複合材料として用いる場合がある。炭素複合材料中に含まれる硫黄の含有量としては、サイクル性能に一層優れ、過電圧が更に低下することから、上記炭素複合材料に対して、10～99質量%が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましく、また、85質量%以下が好ましい。

上記正極活物質が上記硫黄単体の場合、上記正極活物質に含まれる硫黄の含有量は、上記硫黄単体の含有量と等しい。

[0657] 導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

[0658] また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0659] また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0660] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前

駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

- [0661] 表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。
- [0662] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。
- [0663] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g/cm³以上、より好ましくは0.8 g/cm³以上、更に好ましくは1.0 g/cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g/cm³以下、より好ましくは3.7 g/cm³以下、更に好ましくは3.5 g/cm³以下である。
- なお、本開示では、タップ密度は、正極活物質粉体5～10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g/cm³として求める。

[0664] 正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

[0665] なお、本開示では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてH O R I B A社製L A - 9 2 0を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 を設定して測定される。

[0666] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

[0667] なお、本開示では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 10000 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の5

0個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0668] 正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

[0669] なお、本開示では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 150°C で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0670] 本開示のリチウムイオン二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が $40 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、 $0.5 \sim 7.0$ 体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

[0671] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

[0672] 正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組

成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 LiCoO_2 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。

[0673] 上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の50～99.5質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0674] 上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、キトサン、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリイミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフ

ッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0675] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0676] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、ポリビニルピロリドン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0677] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0678] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、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、サーマルブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、フラーレン、VGCF等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0679] スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

[0680] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

[0681] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm

以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 1 mm 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いとき集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0682] また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電気接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

[0683] 集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、（電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が 20 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 以下、最も好ましくは 10 以下であり、また、 0.5 以上が好ましく、より好ましくは 0.8 以上、最も好ましくは 1 以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

[0684] 正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0685] 上記高密度化は、ハンドプレス、ローラープレス等により行うことができる。正極活物質層の密度は、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 以上、更に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、更に好ましくは 4 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0686] 本開示で用いられる電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高

める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で1.5倍以上とすることが好ましく、更に4.0倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0687] 正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上で、また、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\mu\text{m}$ 以下である。

[0688] また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0689] <負極>

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。また、負極は、上記したようにフルオロポリエーテル基含有化合物をその表面に含み得る。

[0690] 負極材料としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素材料、合金系材料、リチ

ウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0691] 上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金；リチウム含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0692] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0693] 上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素質、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

[0694] 上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0695] 特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

[0696] また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

[0697] 具体的には、 Si 単体、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_6Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 Li

SiO あるいはスズ単体、 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$) が挙げられる。

また、 Si 又は Sn を第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも1種である。

特に、高い電池容量及び優れた電池特性が得られることから、上記金属材料として、ケイ素又はスズの単体（微量の不純物を含んでよい）、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 \leq w \leq 2$)、 Si-Co-C 複合材料、 Si-Ni-C 複合材料、 Sn-Co-C 複合材料、 Sn-Ni-C 複合材料が好ましい。

[0698] 負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

[0699] 上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



[式中、 M は、 Na 、 K 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Ti 、 Mg 、 Cr 、 Ga 、 Cu 、 Zn 及び Nb からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

で表される化合物であることが好ましい。

上記組成の中でも、

(i) $1.2 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.5 \leq y \leq 1.7$ 、 $z = 0$

(ii) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z = 0$

(iii) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z = 0$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

[0700] 上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(ii)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(iii)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

[0701] 上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

[0702] 上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0703] 特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

[0704] 上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ま

しく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0705] 負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

[0706] スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0707] 水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

[0708] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅箔が好ましい。

[0709] 集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。負極集電体の厚さが厚すぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄すぎると取扱いが困難になることがある。

[0710] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、

乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、合金材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。

[0711] 負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0712] 負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

[0713] また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0714] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前

駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

[0715] 表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

[0716] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。

[0717] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g/cm³以上、より好ましくは0.8 g/cm³以上、更に好ましくは1.0 g/cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g/cm³以下、より好ましくは3.7 g/cm³以下、更に好ましくは3.5 g/cm³以下である。

なお、本開示では、タップ密度は、正極活物質粉体5～10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g/cm³として求める。

[0718] 正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

[0719] なお、本開示では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてH O R I B A社製L A - 9 2 0を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 を設定して測定される。

[0720] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

[0721] なお、本開示では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 10000 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の5

0個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0722] 正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

[0723] なお、本開示では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 150°C で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0724] 本開示のリチウムイオン二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が $40 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、 $0.5 \sim 7.0$ 体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

[0725] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

[0726] 正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組

成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 LiCoO_2 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。

[0727] 上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の50～99.5質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0728] 上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、キトサン、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリイミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフ

ッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0729] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0730] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、ポリビニルピロリドン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0731] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0732] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、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、サーマルブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、フラーレン、V G C F等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0733] スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

[0734] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

[0735] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm

以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 1 mm 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いとき集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0736] また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電気接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

[0737] 集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、（電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が 20 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 以下、最も好ましくは 10 以下であり、また、 0.5 以上が好ましく、より好ましくは 0.8 以上、最も好ましくは 1 以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

[0738] 正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後プレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0739] 上記高密度化は、ハンドプレス、ローラープレス等により行うことができる。正極活物質層の密度は、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 以上、更に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、更に好ましくは 4 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0740] 本開示で用いられる電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高

める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で1.5倍以上とすることが好ましく、更に4.0倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0741] 正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上で、また、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\mu\text{m}$ 以下である。

[0742] また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0743] <負極>

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。また、負極は、上記したようにフルオロポリエーテル基含有化合物をその表面に含み得る。

[0744] 負極材料としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素材料、合金系材料、リチ

ウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0745] 上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金；リチウム含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0746] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0747] 上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素質、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

[0748] 上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0749] 特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

[0750] また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

[0751] 具体的には、 Si 単体、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_6Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 Li

SiO あるいはスズ単体、 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$) が挙げられる。

また、 Si 又は Sn を第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも1種である。

特に、高い電池容量及び優れた電池特性が得られることから、上記金属材料として、ケイ素又はスズの単体（微量の不純物を含んでよい）、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 \leq w \leq 2$)、 Si-Co-C 複合材料、 Si-Ni-C 複合材料、 Sn-Co-C 複合材料、 Sn-Ni-C 複合材料が好ましい。

[0752] 負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

[0753] 上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



[式中、 M は、 Na 、 K 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Ti 、 Mg 、 Cr 、 Ga 、 Cu 、 Zn 及び Nb からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

で表される化合物であることが好ましい。

上記組成の中でも、

(i) $1.2 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.5 \leq y \leq 1.7$ 、 $z = 0$

(ii) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z = 0$

(iii) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z = 0$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

[0754] 上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(ii)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(iii)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

[0755] 上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

[0756] 上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0757] 特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

[0758] 上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ま

しく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0759] 負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

[0760] スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0761] 水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

[0762] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅箔が好ましい。

[0763] 集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。負極集電体の厚さが厚すぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄すぎると取扱いが困難になることがある。

[0764] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、

乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、合金材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。

[0765] 負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0766] 負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

[0767] また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0768] <セパレータ>

本開示のリチウムイオン二次電池は、更に、セパレータを備えることが好ましい。

上記セパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ、保液性に優れていれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。なかでも、本開示で用いられる電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0769] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。ポリプロピレン／ポリエチレン2層フィルム、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層フィルム等、これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。

[0770] セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、5 μm 以上が好ましく、8 μm 以上が更に好ましく、また、通常50 μm 以下であり、40 μm 以下が好ましく、30 μm 以下が更に好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0771] 更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上が更に好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0772] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μm 以下であり

、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

[0773] 一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0774] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\ \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0775] <電池設計>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

[0776] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0777] 集電構造は、特に制限されないが、本開示で用いられる電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減さ

せた場合、本開示で用いられる電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0778] 電極群が上記の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0779] 外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

[0780] 金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

[0781] 本開示のリチウムイオン二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

[0782] また、本開示のリチウムイオン二次電池を備えるモジュールも本開示の一

つである。

[0783] また、正極、負極、及び、上述の電解液を備え、上記正極は、正極集電体及び正極活物質を含む正極活物質層を備えており、上記正極活物質は、Mnを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池も、好適な態様の一つである。Mnを含む正極活物質を含む正極活物質層を備えることから、上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性により一層優れる。

[0784] 上記Mnを含む正極活物質としては、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。

[0785] 上記正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0786] 上記正極活物質層は、更に、導電材、増粘剤及び結着剤を含んでもよい。

[0787] 上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、フッ素ゴム、エチレンープロピレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、シンジオタクチックー1，2ーポリブタジエン、ポリ酢酸

ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0788] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0789] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0790] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0791] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0792] 上記正極集電体は、高温保存特性がより一層改善することから、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。上記弁金属としては、アルミニウム、チタン、タンタル、クロム等が挙げられる。上記正極集電体は、アルミニウム又はアルミニウムの合金で構成されていることがより好ましい。

[0793] 上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性がより一層改善することから、上記正極集電体と電氣的に接続されている部分のうち電解液と接触する部分についても、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。特に、電池外装ケース、及び、上記電池外装ケースに収容されるリード線や安全弁等のうち正極集電体と電氣的に接続されていて、かつ非水電解液と接触する部分は、弁金属又はその合金で構成することが好ましい。弁金属又はその合金により被覆したステンレスを使用してもよい。

[0794] 上記正極の製造方法は、上述したとおりであり、例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを上記正極集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0795] 上記負極の構成は上述したとおりである。

[0796] 上記電気二重層キャパシタは、正極、負極、及び、上述の電解液を備えていてよい。

上記電気二重層キャパシタでは、正極及び負極の少なくとも一方は分極性電極であり、分極性電極及び非分極性電極としては特開平9-7896号公報に詳しく記載されている以下の電極が使用できる。

[0797] 本開示で用いる活性炭を主体とする分極性電極は、好ましくは大比表面積

の不活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電剤とを含むものである。分極性電極は種々の方法で形成することができる。例えば、活性炭粉末とカーボンブラックとフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、活性炭とカーボンブラックからなる分極性電極を形成できる。好ましくは、この分極性電極は集電体と導電性接着剤等で接合する。

[0798] また、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合剤をアルコールの存在下で混練してシート状に成形し、乾燥して分極性電極とすることもできる。この結合剤には、例えばポリテトラフルオロエチレンが用いられる。また、活性炭粉末、カーボンブラック、結合剤及び溶媒を混合してスラリーとし、このスラリーを集電体の金属箔にコートし、乾燥して集電体と一体化された分極性電極とすることもできる。

[0799] 活性炭を主体とする分極性電極を両極に用いて電気二重層キャパシタとしてもよいが、片側に非分極性電極を用いる構成、例えば、金属酸化物等の電池活物質を主体とする正極と、活性炭を主体とする分極性電極の負極とを組合せた構成、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする負極、又はリチウム金属やリチウム合金の負極と、活性炭を主体とする分極性の正極とを組合せた構成も可能である。

[0800] また、活性炭に代えて又は併用して、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛、ポラスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッチェンブラック等の炭素質材料を用いてもよい。

[0801] 非分極性電極としては、好ましくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とするものとし、この炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させたものを電極に使用する。この場合、電解質にはリチウム塩が使用される。この構成の電気二重層キャパシタによれば、更に高い4 Vを超える耐電圧が得られる。

[0802] 電極の作製におけるスラリーの調製に用いる溶媒は結合剤を溶解するものが好ましく、結合剤の種類に合わせ、N-メチルピロリドン、ジメチルホル

ムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール又は水が適宜選択される。

[0803] 分極性電極に用いる活性炭としては、フェノール樹脂系活性炭、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭等がある。これらのうち大きい容量を得られる点で石油コークス系活性炭又はフェノール樹脂系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法等があり、より大きな容量が得られる点で熔融KOH賦活処理法による活性炭を使用するのが好ましい。

[0804] 分極性電極に用いる好ましい導電剤としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、導電性酸化チタン、酸化ルテニウムが挙げられる。分極性電極に使用するカーボンブラック等の導電剤の混合量は、良好な導電性（低い内部抵抗）を得るように、また多すぎると製品の容量が減るため、活性炭との合計量中1～50質量%とするのが好ましい。

[0805] また、分極性電極に用いる活性炭としては、大容量で低内部抵抗の電気二重層キャパシタが得られるように、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を使用するのが好ましい。また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極を構成するための好ましい炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウイスカ、気層成長炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品又はノボラック樹脂の焼成品が挙げられる。

[0806] 集電体は化学的、電気化学的に耐食性のあるものであればよい。活性炭を主体とする分極性電極の集電体としては、ステンレス、アルミニウム、チタン又はタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレス又はアルミニウムが、得られる電気二重層キャパシタの特性と価格の両面において特に好ましい材料である。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極の集電体としては、好ましくはステンレス、銅又はニッ

ケルが使用される。

[0807] また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させるには、（１）粉末状のリチウムを、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料に混ぜておく方法、（２）リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極上にリチウム箔を載せ、電極と電氣的に接触させた状態で、この電極をリチウム塩を溶かした電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを炭素材料中に取り込ませる方法、（３）リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極をマイナス側に置き、リチウム金属をプラス側に置いてリチウム塩を電解質とする非水系電解液中に浸漬し、電流を流して電気化学的に炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる方法がある。

[0808] 電気二重層キャパシタとしては、巻回型電気二重層キャパシタ、ラミネート型電気二重層キャパシタ、コイン型電気二重層キャパシタ等が一般に知られており、上記電気二重層キャパシタもこれらの形式とすることができる。

[0809] 例えば巻回型電気二重層キャパシタは、集電体と電極層の積層体（電極）からなる正極及び負極を、セパレータを介して巻回して巻回素子を作製し、この巻回素子をアルミニウム製等のケースに入れ、電解液、好ましくは非水系電解液を満たしたのち、ゴム製の封口体で封止して密封することにより組み立てられる。

[0810] セパレータとしては、従来公知の材料と構成のものが使用できる。例えば、ポリエチレン多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン繊維やガラス繊維、セルロース繊維の不織布等が挙げられる。

[0811] また、公知の方法により、電解液とセパレータを介してシート状の正極及び負極を積層したラミネート型電気二重層キャパシタや、ガスケットで固定して電解液とセパレータを介して正極及び負極をコイン型に構成したコイン型電気二重層キャパシタとすることもできる。

[0812] 本開示で用いられる電解液は、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型

リチウムイオン二次電池用や、電気二重層キャパシタ用の電解液として有用である。

実施例

[0813] 次に、本開示を、実施例を挙げて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0814] ・フルオロポリエーテル基含有化合物

フルオロポリエーテル基含有化合物として下記化合物 1 ～ 6 を準備した。

化合物 1

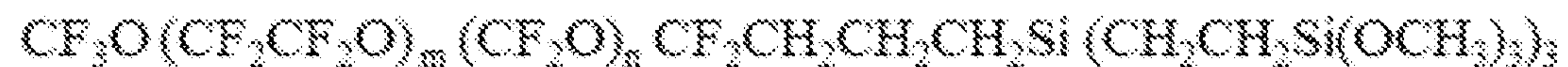
[化85]



$m = 1 \sim 5$ 、 $n = 1 \sim 6$

[0815] 化合物 2

[化86]



$m = 1 \sim 5$ 、 $n = 1 \sim 6$

[0816] 化合物 3

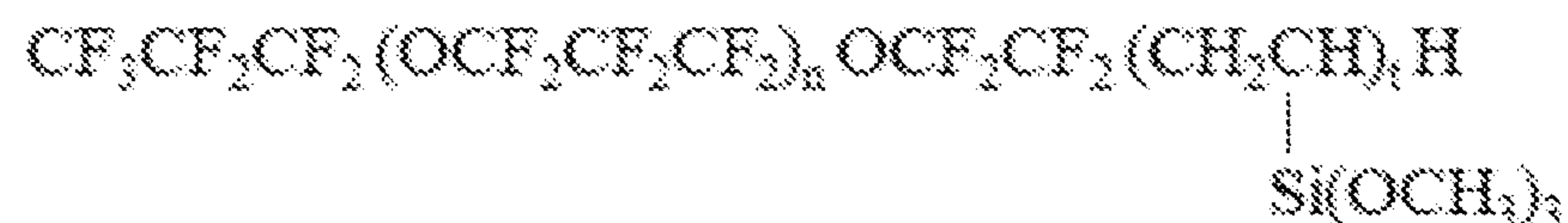
[化87]



$n = 2 \sim 10$

[0817] 化合物 4

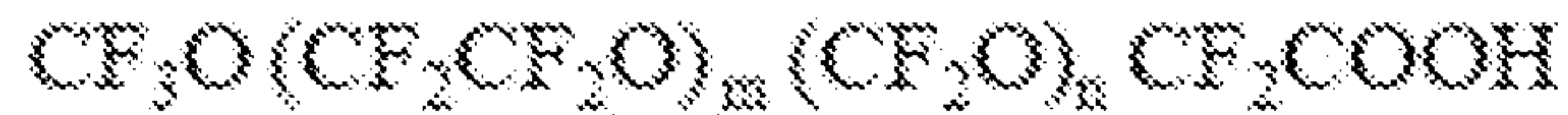
[化88]



$n = 2 \sim 10$ 、 $t = 1 \sim 6$

[0818] 化合物 5

[化89]



$$m = 1 \sim 5, \quad n = 1 \sim 6$$

[0819] 化合物 6

[化90]



$$m = 1 \sim 5, \quad n = 1 \sim 6$$

[0820] ・含フッ素オイル

含フッ素オイルとして下記化合物 A を準備した。

化合物 A

[化91]



$$m = 1 \sim 5, \quad n = 1 \sim 6$$

[0821] 実施例 A

・電解液

エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを、体積比 30 対 70 になるように混合して、電解液を製造した。

[0822] ・電極

正極活物質としての $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 90 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、活物質層のサイズとして幅 50 mm、長さ 30 mm、及び未塗工部のサイズとして幅 5 mm、長さ 9 mm のを有する形状に切り出して正極材とした。

[0823] 負極活物質としての炭素質材料（グラファイト） 98 質量部に、増粘剤及びバインダーとして、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパーション（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量％） 1 質量部及びスチレンーブタジエンゴムの水性ディスパーション（スチレンーブタジエンゴムの濃度 50 質量％） 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ 10 μm の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 52 mm、長さ 32 mm、及び未塗工部のサイズとして幅 5 mm、長さ 9 mm を有する形状に切り出して負極材とした。

[0824] 上記で得られた正極材および負極材を、下記表 1 に示すコーティング用組成物およびコーティング法で処理した。

[0825] スプレー法

下記コーティング用組成物を、フルオロポリエーテル基含有化合物の濃度 0.1 % になるように、ハイドロフルオロエーテル（住友スリーエム株式会社製、HFE7200）に溶解させた。その後フルオロポリエーテル基含有化合物が固形分換算で 1 m^2 当たり 50 mg の処理量（電極 1 枚当たり 0.01 mg）になるようになるようスプレー吐出量を調整した後、上記正極材もしくは負極材へスプレー噴射を実施した。

[0826] 物理蒸着法（PVD）

下記コーティング用組成物を銅製の容器に秤量して真空チャンバー内の抵抗加熱容器に、電極材をチャンバー上部にセットした後、真空ポンプにてチャンバー内部圧力を 10^{-3}Pa にした後、抵抗加熱により銅容器内の化合物を加熱、蒸着して、フルオロポリエーテル基含有化合物で表面処理された電極を得た。尚、フルオロポリエーテル基含有化合物は固形分換算で 1 m^2 当たり 50 mg の処理量（電極 1 枚当たり 0.01 mg）になるようになるようセットすることで蒸着機チャンバー内部に設置された水晶振動子にて測定される膜厚で 9 ~ 10 nm に相当する。

[0827] 浸漬法（DIP）

下記コーティング用組成物を、フルオロポリエーテル基含有化合物の濃度 0.1%になるように、ハイドロフルオロエーテル（住友スリーエム株式会社製、HFE7200）に溶解させて、電極材を1分間浸漬させた後、HFE7200にて電極材表面に付着した余分な化合物を洗い流した後に乾燥させ、フルオロポリエーテル基含有化合物で表面処理された電極を得た。

[0828]

[表1]

	コーティング用組成物		シラン化合物／ 含フッ素オイル	処理方法	処理対象
	シラン 化合物	含フッ素 オイル			
実施例 1	1	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
実施例 2	1	—	1 0 0 / 0	PVD	正極
実施例 3	1	—	1 0 0 / 0	DIP	正極
実施例 4	1	A	8 0 / 2 0	スプレー	正極
実施例 5	1	A	8 0 / 2 0	PVD	正極
実施例 6	1	A	8 0 / 2 0	DIP	正極
実施例 7	2	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
実施例 8	3	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
実施例 9	1	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
実施例 1 0	1	A	8 0 / 2 0	スプレー	負極
実施例 1 1	1	A	8 0 / 2 0	PVD	負極
実施例 1 2	1	A	8 0 / 2 0	DIP	負極
実施例 1 3	2	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
実施例 1 4	3	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
実施例 1 5	1	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極
実施例 1 6	1	A	8 0 / 2 0	スプレー	正極負極
実施例 1 7	1	A	8 0 / 2 0	PVD	正極負極
実施例 1 8	1	A	8 0 / 2 0	DIP	正極負極
実施例 1 9	2	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極
実施例 2 0	3	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極
比較例 1	—	—	—	—	—
比較例 2	4	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
比較例 3	4	—	1 0 0 / 0	PVD	正極
比較例 4	4	—	1 0 0 / 0	DIP	正極
比較例 5	5	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
比較例 6	6	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極
比較例 7	4	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
比較例 8	4	—	1 0 0 / 0	PVD	負極
比較例 9	4	—	1 0 0 / 0	DIP	負極
比較例 1 0	5	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
比較例 1 1	6	—	1 0 0 / 0	スプレー	負極
比較例 1 2	4	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極
比較例 1 3	4	—	1 0 0 / 0	PVD	正極負極
比較例 1 4	4	—	1 0 0 / 0	DIP	正極負極
比較例 1 5	5	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極
比較例 1 6	6	—	1 0 0 / 0	スプレー	正極負極

[0829] ・アルミラミネートセルの作製

上記の正極および負極を厚さ 2 0 μ m の微孔性ポリエチレンフィルム（セ

パレータ）を介して対向させ、上記で作製した電解液を注入し、該電解液がセパレータ等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、アルミラミネートセル（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0830] 実施例 B

正極材をコーティング組成物で処理する代わりに、正極活物質（ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ）の粒子（平均粒径 $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を、表 2 に示すコーティング組成物およびコーティング法で処理し、処理後の正極活物質を用いて正極材を作製した以外は、実施例 A と同様にして、アルミラミネートセルを作製した。

[0831] [表2]

	コーティング用組成物		シラン化合物／含フッ素オイル	処理方法	処理対象
	シラン化合物	含フッ素オイル			
実施例 2 1	1	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質
実施例 2 2	1	—	1 0 0 / 0	P V D	正極活物質
実施例 2 3	1	A	8 0 / 2 0	D I P	正極活物質
実施例 2 4	1	A	8 0 / 2 0	P V D	正極活物質
実施例 2 5	2	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質
実施例 2 6	3	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質
比較例 1 7	4	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質
比較例 1 8	4	—	1 0 0 / 0	P V D	正極活物質
比較例 1 9	5	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質
比較例 2 0	5	—	1 0 0 / 0	P V D	正極活物質
比較例 2 1	6	—	1 0 0 / 0	D I P	正極活物質

[0832] （電池特性の測定）

上記で得られたアルミラミネートセルについて、下記のように、抵抗増加率、残存容量保持率、ガス増加率、およびサイクル容量保持率を調べた。結果を表 3 および 4 に示す。

[0833] ・電池のコンディショニング及び初期放電容量の測定

25℃において、0.2Cに相当する定電流で4.35Vまで充電した後、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。これを2サイクル行って電池を安定させ、3サイクル目は、0.2Cの定電流で4.35Vまで充電後、4.35Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し、0.2

Cの定電流で3.0Vまで放電し、初期放電容量を求めた。その後、0.2Cの定電流で4.35Vまで充電後、4.35Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し保存試験を行った。

ここで、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、5Cとはその5倍の電流値を、0.1Cとはその1/10の電流値を、また0.2Cとはその1/5の電流値を表す。

[0834] ・残存容量保持率

初期特性評価が終了後の充電状態の二次電池を、60℃672時間の条件で高温保存した。電池を十分に冷却させた後、25℃において0.2Cで3Vまで放電し、残存容量を求めた。

下記式に基づき残存容量保持率(%)を求めた。

$$(\text{残存容量}) / (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{残存容量保持率}(\%)$$

[0835] ・抵抗増加率の測定

上記のように安定化させた初期放電容量算出時の電池の抵抗と保存試験後の抵抗とを測定した。測定温度は-20℃とした。下記式に基づき、保存試験後抵抗増加率を求めた。結果を下記表3および4に示す。

$$\text{抵抗増加率}(\%) = \text{保存試験後の抵抗}(\Omega) / \text{初期放電容量算出後の抵抗}(\Omega) \times 100$$

[0836] ・ガス増加率の測定

初期特性評価が終了後の充電状態の二次電池を、比重測定装置(エー・アンド・デイ社製)を用いて体積量を測定し、初期体積量を求めた。その後60℃672時間の条件で高温保存した。電池を十分に冷却させた後、25℃において0.2Cで3Vまで放電し、その後、0.2Cの定電流で4.35Vまで充電後、比重測定装置(エー・アンド・デイ社製)を用いて体積量を測定し、保存後体積量を求めた。

下記式に基づきガス増加率(%)を求めた。

$$(\text{保存後体積量}) / (\text{初期体積量}) \times 100 = \text{ガス増加率}(\%)$$

[0837] ・サイクル容量保持率の測定

25℃において、1Cの定電流で4.35Vまで充電後、4.35Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し、1Cの定電流で3.0Vまで放電し、初期放電容量を求めた。同様の方法で充放電を行い、500サイクル後の放電容量を測定した。下記式に基づき、500サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合を求め、これをサイクル容量保持率（％）とした。サイクル試験の測定温度は、25℃とした。

$$(\text{500サイクル後の放電容量}) / (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{サイクル容量保持率 (\%)}$$

[0838] [表3]

	抵抗増加率 (%)	残存容量保持 率 (%)	ガス増加率 (%)	サイクル容量 保持率 (%)
実施例1	130	78	117	70
実施例2	125	81	113	72
実施例3	127	80	114	71
実施例4	123	83	111	74
実施例5	121	85	109	76
実施例6	117	87	106	78
実施例7	126	80	114	71
実施例8	128	79	116	70
実施例9	—	—	—	81
実施例10	—	—	—	83
実施例11	—	—	—	87
実施例12	—	—	—	84
実施例13	—	—	—	81
実施例14	—	—	—	80
実施例15	124	82	111	86
実施例16	117	87	105	88
実施例17	115	89	104	90
実施例18	111	91	103	92
実施例19	119	84	109	87
実施例20	122	83	110	85
実施例21	121	84	111	75
実施例22	118	86	109	77
実施例23	114	88	106	78
実施例24	112	90	104	80
実施例25	123	81	113	72
実施例26	122	83	112	74

[0839] [表4]

比較例 1	1 5 0	6 1	1 3 3	3 2
比較例 2	1 3 8	6 7	1 2 6	5 3
比較例 3	1 3 4	7 1	1 2 2	5 6
比較例 4	1 3 6	6 8	1 2 5	5 4
比較例 5	1 4 2	6 5	1 2 9	5 1
比較例 6	1 4 5	6 4	1 3 1	5 0
比較例 7	—	—	—	6 1
比較例 8	—	—	—	7 3
比較例 9	—	—	—	6 9
比較例 1 0	—	—	—	5 8
比較例 1 1	—	—	—	6 1
比較例 1 2	1 3 4	7 0	1 2 2	6 5
比較例 1 3	1 3 1	7 2	1 2 0	7 1
比較例 1 4	1 3 2	7 1	1 2 1	6 9
比較例 1 5	1 3 8	6 8	1 2 5	6 1
比較例 1 6	1 4 1	6 7	1 2 7	6 6
比較例 1 7	1 3 4	7 4	1 2 1	5 8
比較例 1 8	1 3 1	7 7	1 1 9	6 1
比較例 1 9	1 4 4	6 9	1 3 1	5 4
比較例 2 0	1 4 2	7 0	1 3 0	5 5
比較例 2 1	1 4 1	7 1	1 2 8	5 6

[0840] 上記の結果から明らかなように、正極材または正極活物質を式（S）で表される基を有するフルオロポリエーテル基含有化合物で処理した本開示の電極を用いたアルミラミネートセルは、化合物5のような他のフルオロポリエーテル基含有化合物および化合物6および7のような官能基を有する化合物で処理した比較例のアルミラミネートセルと比較して、抵抗増加率、残存容量保持率、ガス増加率、およびサイクル容量保持率のすべてにおいて優れていることが確認された。また、負極材を式（S）で表される基を有するフルオロポリエーテル基含有化合物で処理した本開示の電極を用いたアルミラミネートセルは、比較例のアルミラミネートセルと比較して、サイクル容量保持率に優れていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0841] 本開示の電気化学デバイスは、低抵抗であり、長寿命であることから、種々の電子機器に有用に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] フルオロポリエーテル基含有化合物を含有する電極であって、該フルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式（1）又は（2）：

[化1]



[式中：

R^{F1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{f1} - R^F - O_q -$ であり；

R^{F2} は、 $-R^{f2}_p - R^F - O_q -$ であり；

R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} アルキル基であり；

R^{f2} は、1個又はそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基であり；

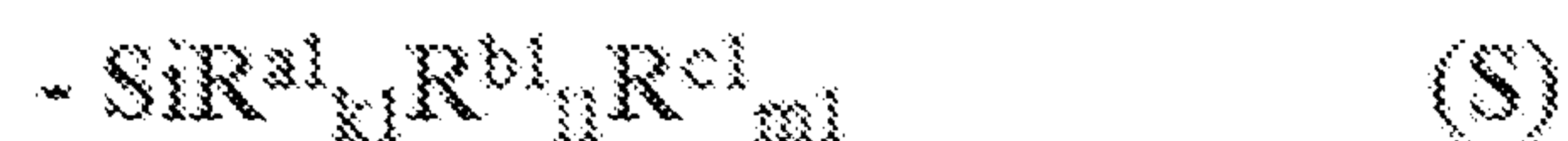
R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、2価のフルオロポリエーテル基であり；

p は、0又は1であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、0又は1であり；

R^{Si} は、各出現においてそれぞれ独立して、

[化2]



[式中：

R^{a1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^1 - SiR^{21}_{p1} R^{22}_{q1} R^{23}_{r1}$ であり；

Z^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

R^{21} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1'}$ 、 $R^{22'}_{q1'}$ 、 $R^{23'}_{r1'}$ であり；

R^{22} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{23} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

$p1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$q1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$r1$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$Z^{1'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{21'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z^{1''}-SiR^{22''}_{q1''}$ 、 $R^{23''}_{r1''}$ であり；

$R^{22'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{23'}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

$p1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$q1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$r1'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$Z^{1''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子又は2価の有機基であり；

$R^{22''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

$R^{23''}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の

有機基であり；

q_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり

；

r_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり

；

R^{b1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基又は加水分解可能な基であり；

R^{c1} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子又は1価の有機基であり；

k_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

l_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

m_1 は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。

]

で表される基であり；

X^A は、それぞれ独立して、単結合又は2～10価の有機基であり

；

α は、1～9の整数であり；

β は、1～9の整数であり；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数である。]

で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、電極。

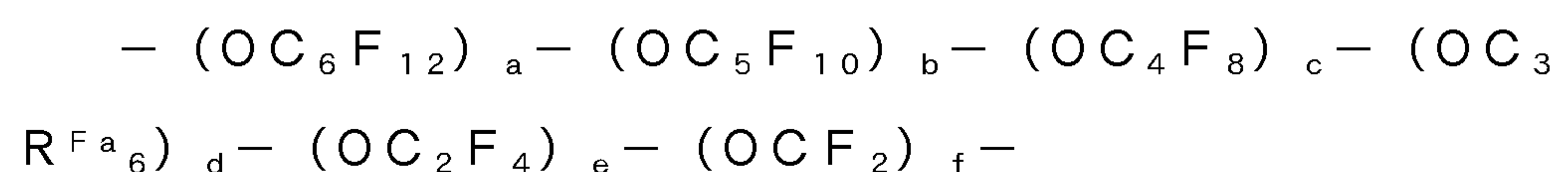
[請求項2]

R^{f1} は、各出現においてそれぞれ独立して、 C_{1-16} パーフルオロアルキル基であり、

R^{f2} は、各出現においてそれぞれ独立して、 C_{1-6} パーフルオロアルキレン基である、請求項1に記載の電極。

[請求項3]

R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、式：



[式中、 R^{Fa} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フ

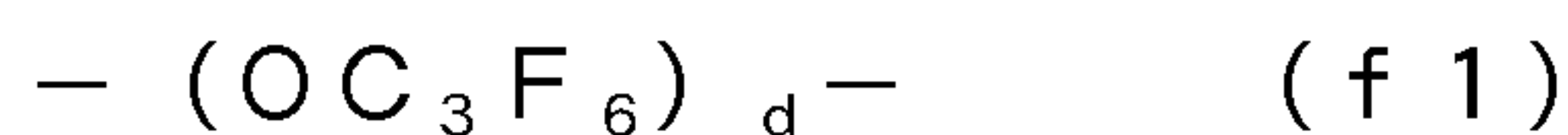
ッ素原子または塩素原子であり、

a、b、c、d、eおよびfは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、c、d、eおよびfの和は1以上であり、a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

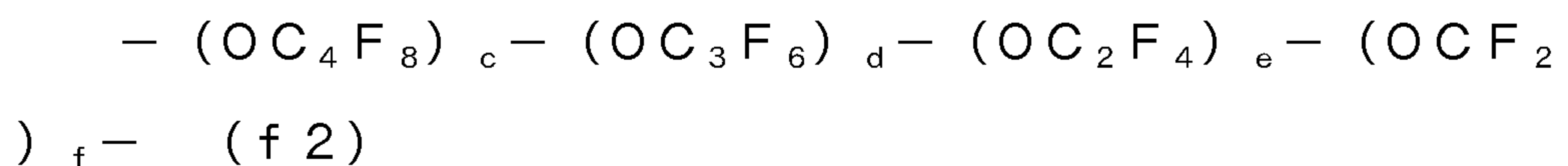
で表される基である、請求項1または2に記載の電極。

[請求項4] R^{Fa} は、フッ素原子である、請求項3に記載の電極。

[請求項5] R^F は、各出現においてそれぞれ独立して、下記式(f1)、(f2)、(f3)、(f4)または(f5)：



[式中、dは1～200の整数である。]、



[式中、cおよびdは、それぞれ独立して、0～30の整数であり；

eおよびfは、それぞれ独立して、1～200の整数であり；

c、d、eおよびfの和は、10～200の整数であり；

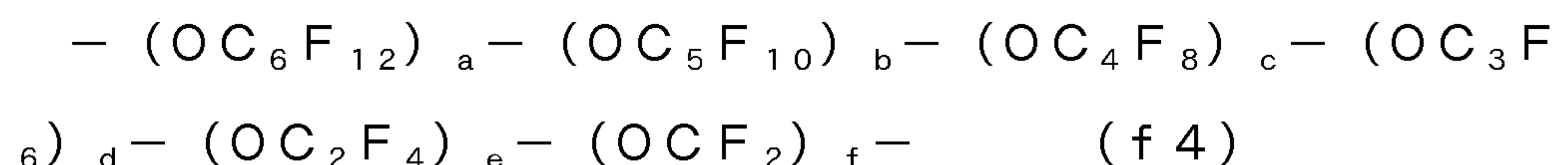
添字c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]、



[式中、 R^6 は、 OCF_2 または OC_2F_4 であり；

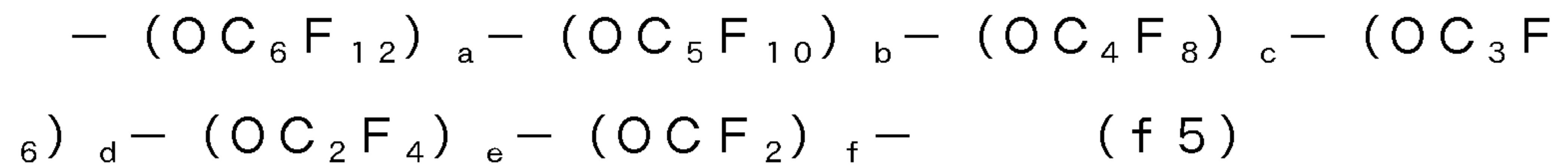
R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} から選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される2または3つの基の組み合わせであり；

gは、2～100の整数である。]、



[式中、eは、1以上200以下の整数であり、a、b、c、dおよびfは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b

、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]



[式中、fは、1以上200以下の整数であり、a、b、c、dおよびeは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。]

で表される基である、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極。

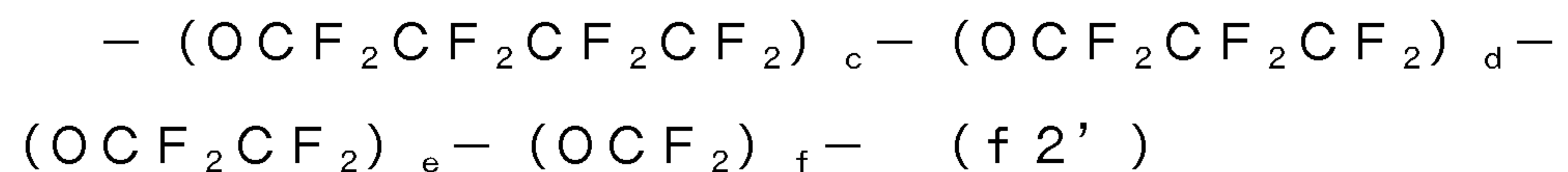
[請求項6] R^F は、下記式(f1'):



[式中、dは1～200の整数である。]

で表される基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の電極。

[請求項7] R^F は、下記式(f2'):



[式中、c及びdは、それぞれ独立して、0～30の整数であり；

e及びfは、それぞれ独立して、1～200の整数であり；

c、d、e及びfの和は、10～200の整数であり；

添字c、d、e又はfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

で表される基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の電極。

[請求項8] α 、 β 、及び γ は、1である、請求項1～7のいずれか1項に記載の電極。

[請求項9] k_1 は3であり、 l_1 および m_1 は0であり、

p_1 および r_1 は0であり、 q_1 は3である、

請求項1～8のいずれか1項に記載の電極。

[請求項10] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、2種以上である、請求

項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項11] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項12] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項13] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物及び式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項14] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、電極の表面を被覆している、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項15] 前記フルオロポリエーテル基含有化合物は、電極の活物質を被覆している、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項16] さらに、含フッ素オイル、シリコンオイル、および触媒から選択される 1 種またはそれ以上の他の成分を含有する、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項17] 含フッ素オイルを含有する、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項18] 請求項 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の電極を含む、電気化学デバイス。

[請求項19] アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池である、請求項 1 8 に記載の電気化学デバイス。

[請求項20] リチウムイオン二次電池である、請求項 1 9 に記載の電気化学デバイス。

[請求項21] 前記電池の正極が、請求項 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の電極である、請求項 1 9 または 2 0 に記載の電気化学デバイス。

- [請求項22] 前記電池の負極が、請求項1～17のいずれか1項に記載の電極である、請求項19または20に記載の電気化学デバイス。
- [請求項23] 前記電池の正極および負極が、請求項1～17のいずれか1項に記載の電極である、請求項19または20に記載の電気化学デバイス。
- [請求項24] 請求項18～23のいずれか1項に記載の電気化学デバイスを備える、モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/040890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/336(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/26(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01) i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M10/054; H01M10/052; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/26; C08G65/336

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)

C08G65/336; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01G11/06; H01G11/26; H01G11/30; H01M10/052; H01M10/054

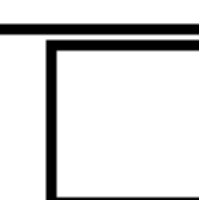
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-040205 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 February 2011 (2011-02-24) claims	1-24
A	WO 2018/084265 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 11 May 2018 (2018-05-11) paragraph [0236]	1-24
A	WO 2014/050873 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 April 2014 (2014-04-03) claims	1-24
P, A	WO 2019/216177 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) claims	1-24



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
22 December 2020 (22.12.2020)

Date of mailing of the international search report
12 January 2021 (12.01.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/040890

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-040205 A	24 Feb. 2011	(Family: none)	
WO 2018/084265 A1	11 May 2018	US 2020/0067097 A1 paragraph [0386] EP 3537515 A1 KR 10-2019-0056407 A CN 109937497 A	
WO 2014/050873 A1	03 Apr. 2014	US 2015/0236378 A1 claims EP 2887439 A1 CN 104685693 A	
WO 2019/216177 A1	14 Nov. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 65/336(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i;
H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/26(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i;
H01M 10/054(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M10/054; H01M10/052; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/26;
C08G65/336

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））

C08G65/336; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01G11/06; H01G11/26; H01G11/30; H01M10/052; H01M10/054

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 - 2020年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2020年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2020年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-040205 A（ダイキン工業株式会社）24.02.2011（2011 - 02 - 24） 特許請求の範囲	1-24
A	WO 2018/084265 A1（ダイキン工業株式会社）11.05.2018（2018 - 05 - 11） [0236]	1-24
A	WO 2014/050873 A1（ダイキン工業株式会社）03.04.2014（2014 - 04 - 03） 特許請求の範囲	1-24
P, A	WO 2019/216177 A1（ダイキン工業株式会社）14.11.2019（2019 - 11 - 14） 特許請求の範囲	1-24

☐ 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。

* 参考文献のカテゴリー

“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抵触するものではなく、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

22.12.2020

国際調査報告の発送日

12.01.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

富士 美香 4X 9271

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-040205	A	24.02.2011	(ファミリーなし)	
WO	2018/084265	A1	11.05.2018	US 2020/0067097 A1	
				[0386]	
				EP 3537515 A1	
				KR 10-2019-0056407 A	
				CN 109937497 A	
WO	2014/050873	A1	03.04.2014	US 2015/0236378 A1	
				特許請求の範囲	
				EP 2887439 A1	
				CN 104685693 A	
WO	2019/216177	A1	14.11.2019	(ファミリーなし)	