

(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
2020年2月6日(06.02.2020)



(10) 国際公開番号
WO 2020/027004 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01G 11/42 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/64 (2013.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029544

(22) 国際出願日: 2019年7月26日(26.07.2019)

(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 2018-144304 2018年7月31日(31.07.2018) JP

(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).

(71) 出願人: 日立化成株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

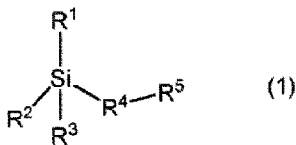
(72) 発明者: 今野 馨 (KONNO Kaoru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山田 薫平 (YAMADA Kumpei); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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,

(54) Title: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電解液及び電気化学デバイス



(57) Abstract: The present invention provides an electrolyte containing a compound indicated by formula (1) and a fluorine-containing cyclic carbonate. [In formula (1) R¹–R³ each independently indicate an alkyl group or a fluorine atom, R⁴ indicates an alkylene group, and R⁵ indicates an organic group including a nitrogen atom.]

(57) 要約: 本発明は、一態様として、下記式(1)で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートを含む電解液を提供する。[式(1)中、R¹~R³は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、R⁴はアルキレン基を示し、R⁵は、窒素原子を含む有機基を示す。]



WO 2020/027004 A1

明 細 書

発明の名称：電解液及び電気化学デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、電解液及び電気化学デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯型電子機器、電気自動車等の普及により、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池、キャパシタ等の高性能な電気化学デバイスが必要とされている。電気化学デバイスの性能を向上させる手段としては、例えば、電解液に所定の添加剤を添加する方法が検討されている。特許文献1には、サイクル特性及び内部抵抗特性を改善するために、特定のシロキサン化合物を含有させた非水電解液電池用電解液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-005329号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 電気化学デバイスを車載用途へ適用するためには、高温下での耐熱性を向上させることが重要である。電気化学デバイスの耐熱性の指標としては、例えば、高温保存後の電気化学デバイスの膨張が抑制されていることが挙げられる。または、高温保存後の容量低下の程度、放電時の直流抵抗（DCR：Direct Current Resistance）の上昇の程度等、電気化学デバイスの種々の性能の劣化が抑制されていることも挙げられる。高温保存中に電気化学デバイスが膨張して破裂すると安全面で問題となるため、電気化学デバイスの膨張を抑制することは特に重要である。

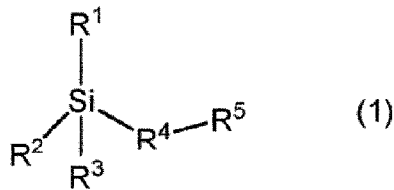
[0005] そこで本発明は、高温下でも電気化学デバイスの膨張を抑制することができる電解液を提供することを目的とする。また、本発明は、高温下でも膨張が抑制された電気化学デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、ケイ素原子及び窒素原子を含む特定の化合物と、フッ素含有環状カーボネートとを電解液に含有させることにより、電気化学デバイスの膨張を顕著に抑制できることを見出した。特に、本発明者らは、それぞれの化合物を単独で含有させた場合には電気化学デバイスが膨張しやすくなるにも関わらず、これらの化合物を併用することによって電気化学デバイスの膨張を顕著に抑制できることを見出した。

[0007] 本発明は、第1の態様として、下記式(1)で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートを含有する、電解液を提供する。

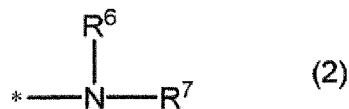
[化1]



[式(1)中、R¹~R³は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、R⁴はアルキレン基を示し、R⁵は、窒素原子を含む有機基を示す。]

[0008] R⁵は、好ましくは、下記式(2)で表される基である。

[化2]



[式(2)中、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示し、*は結合手を示す。]

[0009] R¹~R³の少なくとも1つは、好ましくはフッ素原子である。

[0010] フッ素含有環状カーボネートは、好ましくは、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンである。

[0011] 式(1)で表される化合物の含有量及びフッ素含有環状カーボネートの含有量の合計は、好ましくは、電解液全量を基準として10質量%以下である。

。

[0012] 本発明は、第2の態様として、正極と、負極と、上記の電解液と、を備える電気化学デバイスを提供する。

[0013] 第2の態様において、負極は、好ましくは炭素材料を含有する。炭素材料は、好ましくは黒鉛を含有する。負極は、好ましくは、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料を更に含有する。

[0014] 電気化学デバイスは、好ましくは、非水電解液二次電池又はキャパシタである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高温下でも電気化学デバイスの膨張を抑制することができる電解液を提供することができる。また、本発明によれば、高温下でも膨張が抑制された電気化学デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]一実施形態に係る電気化学デバイスとしての非水電解液二次電池を示す斜視図である。

[図2]図1に示した二次電池の電極群を示す分解斜視図である。

[図3]実施例及び比較例における体積増加量の測定結果を示すグラフである。

[図4]実施例及び比較例における放電DCRの測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0018] 図1は、一実施形態に係る電気化学デバイスを示す斜視図である。本実施形態において、電気化学デバイスは非水電解液二次電池である。図1に示すように、非水電解液二次電池1は、正極、負極及びセパレータから構成される電極群2と、電極群2を収容する袋状の電池外装体3とを備えている。正極及び負極には、それぞれ正極集電タブ4及び負極集電タブ5が設けられている。正極集電タブ4及び負極集電タブ5は、それぞれ正極及び負極が非水電解液二次電池1の外部と電氣的に接続可能なように、電池外装体3の内部

から外部へ突き出している。電池外装体 3 内には、電解液（図示せず）が充填されている。非水電解液二次電池 1 は、上述したようないわゆる「ラミネート型」以外の形状の電池（コイン型、円筒型、積層型等）であってもよい。

[0019] 電池外装体 3 は、例えばラミネートフィルムで形成された容器であってよい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の樹脂フィルムと、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔と、ポリプロピレン等のシーラント層とがこの順で積層された積層フィルムであってよい。

[0020] 図 2 は、図 1 に示した非水電解液二次電池 1 における電極群 2 の一実施形態を示す分解斜視図である。図 2 に示すように、電極群 2 は、正極 6 と、セパレータ 7 と、負極 8 とをこの順に備えている。正極 6 及び負極 8 は、正極合剤層 10 側及び負極合剤層 12 側の面がそれぞれセパレータ 7 と対向するように配置されている。

[0021] 正極 6 は、正極集電体 9 と、正極集電体 9 上に設けられた正極合剤層 10 とを備えている。正極集電体 9 には、正極集電タブ 4 が設けられている。

[0022] 正極集電体 9 は、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等で形成されている。正極集電体 9 は、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウム、銅等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で処理が施されたもので形成されていてもよい。正極集電体 9 の厚さは、電極強度及びエネルギー密度の点から、例えば $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0023] 正極合剤層 10 は、一実施形態において、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有する。正極合剤層 10 の厚さは、例えば $20 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

[0024] 正極活物質は、例えばリチウム酸化物であってよい。リチウム酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及

び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (各式中、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す(ただし、Mは、各式中の他の元素と異なる元素である)。x=0~1.2、y=0~0.9、z=2.0~2.3である。)が挙げられる。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_1+y_2)}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_z$ (ただし、x及びzは上述したものと同様であり、 $y_1=0~0.9$ 、 $y_2=0~0.9$ であり、かつ、 $y_1+y_2=0~0.9$ である。)であってよく、例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であってよい。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_3+y_4)}\text{Co}_{y_3}\text{Al}_{y_4}\text{O}_z$ (ただし、x及びzは上述したものと同様であり、 $y_3=0~0.9$ 、 $y_4=0~0.9$ であり、かつ、 $y_3+y_4=0~0.9$ である。)であってよく、例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であってよい。

[0025] 正極活物質は、例えばリチウムのリン酸塩であってよい。リチウムのリン酸塩としては、例えば、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4) 及びリン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) が挙げられる。

[0026] 正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、80質量%以上、又は85質量%以上であってよく、99質量%以下であってよい。

[0027] 導電剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、グラフェン等の炭素材料、カーボンナノチューブなどであってよい。導電剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は1質量%以上であってよく、50質量%以下、30質量%以下、又は15質量%以下であってよい。

[0028] 結着剤は、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、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂；SBR (スチレン-ブタジエンゴム

）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム等のゴム；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；シンジオタクチック-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；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、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等のフッ素含有樹脂；ニトリル基含有モノマーをモノマー単位として有する樹脂；アルカリ金属イオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。

[0029] 結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、例えば、0.1質量%以上、1質量%以上、又は1.5質量%以上であってよく、30質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下であってよい。

[0030] セパレータ7は、正極6及び負極8間を電子的には絶縁する一方でイオンを透過させ、かつ、正極6側における酸化性及び負極8側における還元性に対する耐性を備えるものであれば、特に制限されない。このようなセパレータ7の材料（材質）としては、樹脂、無機物等が挙げられる。

[0031] 樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリアミド、ナイロン等が挙げられる。セパレータ7は、電解液に対して安定で、保液性に優れる観点から、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンで形成された多孔質シート又は不織布である。

[0032] 無機物としては、アルミナ、二酸化珪素等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩が挙げられる。セパレータ7は、例えば、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜状

基材に、繊維状又は粒子状の無機物を付着させたセパレータであってよい。

[0033] 負極8は、負極集電体11と、負極集電体11上に設けられた負極合剤層12とを備えている。負極集電体11には、負極集電タブ5が設けられている。

[0034] 負極集電体11は、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、アルミニウム-カドミウム合金等で形成されている。負極集電体11は、接着性、導電性、耐還元性向上の目的で、銅、アルミニウム等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で処理が施されたもので形成されていてもよい。負極集電体11の厚さは、電極強度及びエネルギー密度の点から、例えば1~50 μ mである。

[0035] 負極合剤層12は、例えば、負極活物質と、結着剤とを含有する。

[0036] 負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な物質であれば特に制限されない。負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属複合酸化物、錫、ゲルマニウム、ケイ素等の第四族元素の酸化物又は窒化物、リチウムの単体、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、Sn、Si等のリチウムと合金を形成可能な金属などが挙げられる。負極活物質は、安全性の観点からは、好ましくは炭素材料及び金属複合酸化物からなる群より選択される少なくとも1種である。負極活物質はこれらの1種単独又は2種以上の混合物であってよい。負極活物質の形状は、例えば、粒子状であってよい。

[0037] 炭素材料としては、非晶質炭素材料、天然黒鉛、天然黒鉛に非晶質炭素材料の被膜を形成した複合炭素材料、人造黒鉛（エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂原料、又は、石油、石炭等から得られるピッチ系原料を焼成して得られるもの）などが挙げられる。金属複合酸化物は、高電流密度充放電特性の観点からは、好ましくはチタン及びリチウムのいずれか一方又は両方を含有し、より好ましくはリチウムを含有する。

[0038] 負極活物質の中でも炭素材料は、導電性が高く、低温特性及びサイクル安定性に特に優れている。炭素材料の中でも高容量化の観点からは、黒鉛が好ましい。黒鉛においては、好ましくはX線広角回折法における炭素網面層間

(d002) が 0.34 nm 未満であり、より好ましくは 0.3354 nm 以上 0.337 nm 以下である。このような条件を満たす炭素材料を、擬似異方性炭素と称する場合がある。

[0039] 負極活物質には、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料が更に含まれていてもよい。ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料は、ケイ素又はスズの単体、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む化合物であってよい。当該化合物は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む合金であってよく、例えば、ケイ素及びスズの他に、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む合金である。ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む化合物は、酸化物、窒化物、又は炭化物であってもよく、具体的には、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 LiSiO 等のケイ素酸化物、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 等のケイ素窒化物、 SiC 等のケイ素炭化物、 SnO 、 SnO_2 、 LiSnO 等のスズ酸化物などであってよい。

[0040] 負極 8 は、低温入力特性等の電気化学デバイスの性能を更に向上させる観点から、負極活物質として、好ましくは炭素材料を含み、より好ましくは黒鉛を含み、更に好ましくは、炭素材料と、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料との混合物を含み、特に好ましくは、黒鉛とケイ素酸化物との混合物を含む。当該混合物におけるケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料（ケイ素酸化物）に対する炭素材料（黒鉛）の含有量は、当該混合物全量を基準として、1 質量%以上、又は 3 質量%以上であってよく、30 質量%以下であってよい。

[0041] 負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、80 質量%以上、又は 85 質量%以上であってよく、99 質量%以下であってよい。

[0042] 結着剤及びその含有量は、上述した正極合剤層における結着剤及びその含

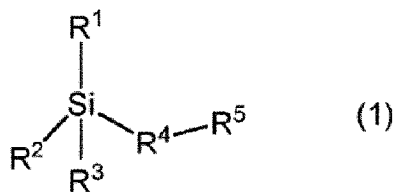
有量と同様であってよい。

[0043] 負極合剤層 1 2 は、粘度を調節するために増粘剤を含有してもよい。増粘剤は、特に制限されないが、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、これらの塩等であってよい。増粘剤は、これらの 1 種単独又は 2 種以上の混合物であってよい。

[0044] 負極合剤層 1 2 が増粘剤を含む場合、その含有量は特に制限されない。増粘剤の含有量は、負極合剤層の塗布性の観点からは、負極合剤層全量を基準として、0.1 質量%以上であってよく、好ましくは 0.2 質量%以上であり、より好ましくは 0.5 質量%以上である。増粘剤の含有量は、電池容量の低下又は負極活物質間の抵抗の上昇を抑制する観点からは、正極合剤層全量を基準として、5 質量%以下であってよく、好ましくは 3 質量%以下であり、より好ましくは 2 質量%以下である。

[0045] 電解液は、一実施形態において、下記式 (1) で表される化合物と、フッ素含有環状カーボネートと、電解質塩と、非水溶媒とを含有する。

[化3]



式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、 R^4 はアルキレン基を示し、 R^5 は、窒素原子を含む有機基を示す。

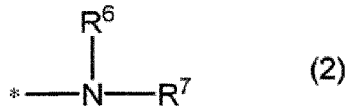
[0046] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で表されるアルキル基の炭素数は、1 以上であってよく、3 以下であってよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、メチル基、エチル基、又はプロピル基であってよく、直鎖状でも分岐状でもよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも 1 つは、好ましくはフッ素原子である。

[0047] R^4 で表されるアルキレン基の炭素数は、1 以上又は 2 以上であってよく、5 以下又は 4 以下であってよい。 R^4 で表されるアルキレン基は、メチレン基

、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、又はペンチレン基であってよく、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0048] R⁵は、電気化学デバイスの膨張を更に抑制する観点から、一実施形態において、下記式(2)で表される基であってよい。

[化4]



式(2)中、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。R⁶又はR⁷で表されるアルキル基は、上述したR¹～R³で表されるアルキル基と同様であってよい。*は結合手を示す。

[0049] 一実施形態において、式(1)で表される化合物1分子中のケイ素原子の数は1個である。すなわち、一実施形態において、R⁵で表される有機基は、ケイ素原子を含まない。

[0050] 式(1)で表される化合物の含有量は、電気化学デバイスの膨張を更に抑制する観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であり、8質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1質量%以下である。

[0051] フッ素含有環状カーボネートは、フッ素原子を分子中に含有する環状炭酸エステルである。一実施形態において、フッ素含有環状カーボネートは、フルオロ基を含有する環状炭酸エステルである。フッ素含有環状カーボネートとしては、フルオロ基を含有する環状炭酸エステルであれば特に制限はないが、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(フルオロエチレンカーボネート; FEC)、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロエチレンカーボネート、1,1,2,2-テトラフルオロエチレンカーボネート等であってよい。フッ素含有環状カーボネートは、負極上での安定な被膜を

形成した際の副反応を抑制する観点から、好ましくは、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート；FEC）である。

[0052] フッ素含有環状カーボネートの含有量は、電気化学デバイスの膨張を更に抑制する観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であり、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1質量%以下である。

[0053] 式（1）で表される化合物の含有量及びフッ素含有環状カーボネートの含有量の合計は、電気化学デバイスの膨張を更に抑制する観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上であり、好ましくは、10質量%以下、7質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、又は1質量%以下である。式（1）で表される化合物の含有量及びフッ素含有環状カーボネートの含有量の合計は、同様の観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001～10質量%、0.001～7質量%、0.001～5質量%、0.001～3質量%、0.001～2質量%、0.001～1.5質量%、0.001～1質量%、0.005～10質量%、0.005～7質量%、0.005～5質量%、0.005～3質量%、0.005～2質量%、0.005～1.5質量%、0.005～1質量%、0.01～10質量%、0.01～7質量%、0.01～5質量%、0.01～3質量%、0.01～2質量%、0.01～1.5質量%、0.01～1質量%、0.1～10質量%、0.1～7質量%、0.1～5質量%、0.1～3質量%、0.1～2質量%、0.1～1.5質量%、0.1～1質量%、0.5～10質量%、0.5～7質量%、0.5～5質量%、0.5～3質量%、0.5～2質量%、0.5～1.5質量%、又は0.5～1質量%である。

[0054] フッ素含有環状カーボネートの含有量に対する式（1）で表される化合物

の含有量の質量比（式（１）で表される化合物の含有量／フッ素含有環状カーボネートの含有量）は、電気化学デバイスの膨張を更に抑制する観点から、好ましくは、 0.01 以上、 0.05 以上、 0.1 以上、 0.2 以上、又は 0.25 以上であり、また、好ましくは、 100 以下、 50 以下、又は 20 以下である。

[0055] 電解質塩は、例えばリチウム塩であってよい。リチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ($\text{Li}[\text{FSI}]$)、リチウムビスフルオロスルホニルイミド)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ($\text{Li}[\text{TFSI}]$)、リチウムビストリフルオロメタンサルホニルイミド)、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。リチウム塩は、溶媒に対する溶解性、二次電池の充放電特性、出力特性、サイクル特性等に更に優れる観点から、好ましくは LiPF_6 を含む。

[0056] 電解質塩の濃度は、充放電特性に優れる観点から、非水溶媒全量を基準として、好ましくは 0.5 mol/L 以上、より好ましくは 0.7 mol/L 以上、更に好ましくは 0.8 mol/L 以上であり、また、好ましくは 1.5 mol/L 以下、より好ましくは 1.3 mol/L 以下、更に好ましくは 1.2 mol/L 以下である。

[0057] 非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチル等であってよい。非水溶媒は、これらの1種単独又は2種以上の混合物であってよく、好ましくは2種以上の混合物である。

[0058] 電解液は、式（１）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネート、電解質塩並びに非水溶媒以外のその他の材料を更に含有してもよい。その他の材料は、例えば、炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートであってよく、また、上述した化合物以外の窒素原子、硫黄原子、又は窒素原子及び

硫黄原子を含有する複素環化合物、環状カルボン酸エステル等であってもよい。その他の材料は、これらの化合物以外の、分子内に不飽和結合を有する化合物であってもよい。

[0059] 炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートは、炭素-炭素二重結合を有する環状炭酸エステルである。一実施形態では、環状カーボネートにおいて、環を構成する二つの炭素が二重結合を形成している。環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート、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（4, 5-ジメチルビニレンカーボネート）、エチルビニレンカーボネート（4, 5-ジエチルビニレンカーボネート）、ジエチルビニレンカーボネート等であってよく、電気化学デバイスの性能を向上させることができる観点から、好ましくは、ビニレンカーボネートである。

[0060] 本発明者らは、様々な構造及び官能基を有する化合物を検討した結果、上述した式（1）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートを電解液に適用することによって、電気化学デバイスの高温下での膨張を抑制できることを明らかにした。特に、本発明者らは、式（1）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートのいずれか一方を電解液に適用した場合には電気化学デバイスの膨張が抑制できず、むしろ膨張が促進されるにも関わらず、両方の化合物を電解液に適用した場合に、電気化学デバイスの膨張を顕著に抑制できることを明らかにした。本発明者らは、式（1）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートを電解液に用いることによる作用効果を以下のように推察している。すなわち、化合物及びフッ素含有環状カーボネートが、それぞれリチウムイオン二次電池内において最も効果を発現しやすい場所に作用して、例えば、正極又は負極の安定な被膜形成、又は電解液の安定化に寄与すると考えられる。または、式（1）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートの相互作用によって電解液が安定化し、電解質塩の分解に起因するガス発生が抑制されると考えられる。その結果、非水電解液二次電池1のような電気化学デバイスの高温下での膨張が抑制される。

- [0061] さらに、電気化学デバイスに要求される耐熱性以外の特性として、放電時のDCRの上昇を抑制することも求められる。式(1)で表される化合物を電解液に含有させることにより、電気化学デバイスの放電時のDCRの上昇を抑制することも可能となる。式(1)で表される化合物は、正極又は負極上で安定な被膜を形成する。これにより、電解液の分解物が正極又は負極上に堆積することに起因するDCRの低下が抑制されると推察される。
- [0062] 続いて、非水電解液二次電池1の製造方法を説明する。非水電解液二次電池1の製造方法は、正極6を得る第1の工程と、負極8を得る第2の工程と、電極群2を電池外装体3に収容する第3の工程と、電解液を電池外装体3に注液する第4の工程と、を備える。
- [0063] 第1の工程では、正極合剤層10に用いる材料を混練機、分散機等を用いて分散媒に分散させてスラリー状の正極合剤を得た後、この正極合剤をドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等により正極集電体9上に塗布し、その後分散媒を揮発させることにより正極6を得る。分散媒を揮発させた後、必要に応じて、ロールプレスによる圧縮成型工程が設けられてもよい。正極合剤層10は、上述した正極合剤の塗布から分散媒の揮発までの工程を複数回行うことにより、多層構造の正極合剤層として形成されてもよい。分散媒は、水、1-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPともいう。)等であってよい。
- [0064] 第2の工程は、上述した第1の工程と同様であってよく、負極集電体11に負極合剤層12を形成する方法は、上述した第1の工程と同様の方法であってよい。
- [0065] 第3の工程では、作製した正極6及び負極8の間にセパレータ7を挟み、電極群2を形成する。次いで、この電極群2を電池外装体3に収容する。
- [0066] 第4の工程では、電解液を電池外装体3に注入する。電解液は、例えば、電解質塩を初めに溶媒に溶解させてから、その他の材料を溶解させることにより調製することができる。
- [0067] 他の実施形態として、電気化学デバイスはキャパシタであってもよい。キ

キャパシタは、上述した非水電解液二次電池1と同様に、正極、負極及びセパレータから構成される電極群と、電極群を収容する袋状の電池外装体とを備えていてよい。キャパシタにおける各構成要素の詳細は、非水電解液二次電池1と同様であってよい。

実施例

[0068] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

[正極の作製]

正極活物質としてのコバルト酸リチウム(95質量%)に、導電剤としての繊維状の黒鉛(1質量%)及びアセチレンブラック(AB)(1質量%)と、結着剤(3質量%)とを順次添加し、混合した。得られた混合物に対し、分散媒としてのNMPを添加し、混練することによりスラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤を正極集電体としての厚さ20 μ mのアルミニウム箔に均等かつ均質に所定量塗布した。その後、分散媒を揮発させてから、プレスすることにより密度3.6g/cm³まで圧密化して、正極を得た。

[0070] [負極の作製]

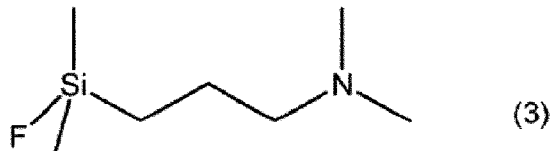
負極活物質としての黒鉛に、結着剤と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを添加した。これらの質量比については、負極活物質：結着剤：増粘剤=98：1：1とした。得られた混合物に対し、分散媒としての水を添加し、混練することによりスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を負極集電体としての厚さ10 μ mの圧延銅箔に均等かつ均質に所定量塗布した。その後、分散媒を揮発させてから、プレスすることにより密度1.6g/cm³まで圧密化して、負極を得た。

[0071] [リチウムイオン二次電池の作製]

13.5cm²の四角形に切断した正極電極を、セパレータであるポリエチレン製多孔質シート(商品名：ハイポア(登録商標)、旭化成株式会社製、厚さ30 μ m)で挟み、さらに14.3cm²の四角形に切断した負極を重ね

合わせて電極群を作製した。この電極群を、アルミニウム製のラミネートフィルム（商品名：アルミラミネートフィルム、大日本印刷株式会社製）で形成された容器（電池外装体）に收容した。次いで、容器の中に電解液を1 mL添加し、容器を熱溶着させ、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。電解液としては、1 mol/LのLiPF₆を含むエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶液に、混合溶液全量に対してビニレンカーボネート（VC）を1質量%と、下記式（3）で表される化合物Aを0.5質量%及び4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート；FEC）を0.5質量%（電解液全量基準）添加したものを使用した。

[化5]



[0072]（実施例2）

実施例1において、化合物Aを0.8質量%及びFECを0.2質量%（電解液全量基準）添加した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0073]（実施例3）

実施例1において、化合物Aを0.2質量%及びFECを0.8質量%（電解液全量基準）添加した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0074]（比較例1）

実施例1において、化合物A及びFECを使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0075]（比較例2）

実施例1において、化合物Aを使用せず、FECを1.0質量%添加した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0076] (参考例1)

実施例1において、FECを使用せず、化合物Aを1.0質量%添加した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0077] [初回充放電]

作製したリチウムイオン電池について以下に示す方法で初回充放電を実施した。まず、25℃の環境下において0.1Cの電流値で定電流充電を上限電圧4.45Vまで行い、続いて4.45Vで定電圧充電を行った。充電終了条件は、電流値0.01Cとした。その後、0.1Cの電流値で終止電圧2.5Vの定電流放電を行った。この充放電サイクルを3回繰り返した（電流値の単位として用いた「C」とは、「電流値(A) / 電池容量(Ah)」を意味する。）。

[0078] [高温保存試験]

実施例1～3、比較例1～2、参考例1の各二次電池を、25℃の環境下において0.1Cの電流値で定電流充電を上限電圧4.45Vまで行い、続いて4.45Vで定電圧充電を行った。充電終了条件は、電流値0.01Cとした。その後、それらの二次電池を80℃の恒温槽中で4時間保管した。

[0079] [体積増加量の測定]

実施例1～3、比較例1～2、参考例1の各二次電池の体積をアルキメデス法に基づく比重計（電子比重計MDS-300、アルファミラージュ社製）により測定した。高温保存試験前の二次電池の体積及び高温保存試験後25℃の環境下に30分間保持した二次電池の体積との差をそれぞれ求め、二次電池の膨張の程度を評価した。結果を図3に示す。

[0080] 図3に示すように、フッ素含有環状カーボネートを含み、化合物Aを含まない電解液を適用した比較例2のリチウムイオン二次電池、及び化合物Aを含み、フッ素含有環状カーボネートを含まない電解液を適用した参考例1のリチウムイオン二次電池の体積増加量は、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートのどちらも含まない電解液を適用した比較例1のリチウムイオン二次電池の体積増加量よりも大きかった。これは、フッ素含有環状カーボネー

ト又は化合物Aが高電圧（約4.45V）かつ高温（80℃）の環境下で酸化分解を起こしガスが発生したため、又は、その分解物と電解液成分が反応してガスが発生したためと考えられる。一方、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートを両方含む電解液を適用した実施例1～3のリチウムイオン二次電池は、比較例1～2及び参考例1のリチウムイオン二次電池と比較して体積増加量が劇的に低減しており、ガス発生によるリチウムイオン二次電池の膨張の抑制効果が確認できた。この体積増加量低減のメカニズムは必ずしも明らかではないが、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートの相互作用によって正極又は負極に安定な被膜を形成したために、電解液又は LiPF_6 の分解を抑制できたためと考えられる。または、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートの相互作用による化合物が電解液又は LiPF_6 を安定化させ、電解液又は LiPF_6 の分解を抑制したため、と考えられる。

[0081] [放電DCRの測定]

初回充放電後の二次電池について、放電時の直流抵抗（放電DCR）を、以下のように測定した。

まず、0.2Cの定電流充電を上限電圧4.45Vまで行い、続いて4.45Vで定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値0.02Cとした。その後、0.2Cの電流値で終止電圧2.5Vの定電流放電を行い、このときの電流値を $I_{0.2C}$ 、放電開始10秒後の電圧変化を $\Delta V_{0.2C}$ とした。次に、0.2Cの定電流充電を上限電圧4.45Vまで行い、続いて4.45Vで定電圧充電を行った後（充電終止条件は、電流値0.02Cとした。）、0.5Cの電流値で終止電圧2.5Vの定電流放電を行い、このときの電流値を $I_{0.5C}$ 、放電開始10秒後の電圧変化を $\Delta V_{0.5C}$ とした。同様の充放電から1Cの電流値を I_{1C} 、放電開始10秒後の電圧変化 ΔV_{1C} を評価した。その電流値—電圧変化の3点のプロット（ $I_{0.2C}$ 、 $\Delta V_{0.2C}$ ）、（ $I_{0.5C}$ 、 $\Delta V_{0.5C}$ ）、（ I_{1C} 、 ΔV_{1C} ）に最小二乗法を用いて一次近似直線を引き、その傾きを放電DCRの値とした。

結果を図4に示す。

[0082] 図4に示すように、フッ素含有環状カーボネートを含み、化合物Aを含まない電解液を適用した比較例2のリチウムイオン二次電池は、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートのどちらも含まない電解液を適用した比較例1のリチウムイオン二次電池と比較して、放電DCRが良好であった（低下した）。フッ素含有環状カーボネートが形成する被膜が主に負極で安定な被膜を形成し、過剰な電解液の分解を抑制したために、比較例2の放電DCRが低下したと考えられる。一方、化合物A及びフッ素含有環状カーボネートを両方含む電解液を適用した実施例1～3のリチウムイオン二次電池では、比較例1～2のリチウムイオン二次電池と比較して放電DCRが非常に良好であった。実施例1～3のリチウムイオン二次電池において放電DCRが良好なメカニズムは必ずしも明らかではないが、化合物Aのみを含む参考例1のリチウムイオン二次電池と同様に、正極又は負極にて安定かつイオン導電性が良好な被膜が形成されたためと考えられる。

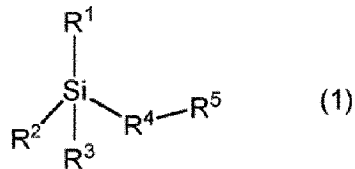
符号の説明

[0083] 1…非水電解液二次電池（電気化学デバイス）、6…正極、7…セパレータ、8…負極。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される化合物及びフッ素含有環状カーボネートを含有する、電解液。

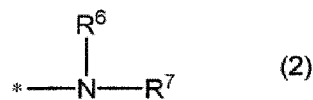
[化1]



[式（1）中、R¹～R³は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、R⁴はアルキレン基を示し、R⁵は、窒素原子を含む有機基を示す。]

[請求項2] 前記R⁵は、下記式（2）で表される基である、請求項1に記載の電解液。

[化2]



[式（2）中、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示し、*は結合手を示す。]

[請求項3] 前記R¹～R³の少なくとも1つはフッ素原子である、請求項1又は2に記載の電解液。

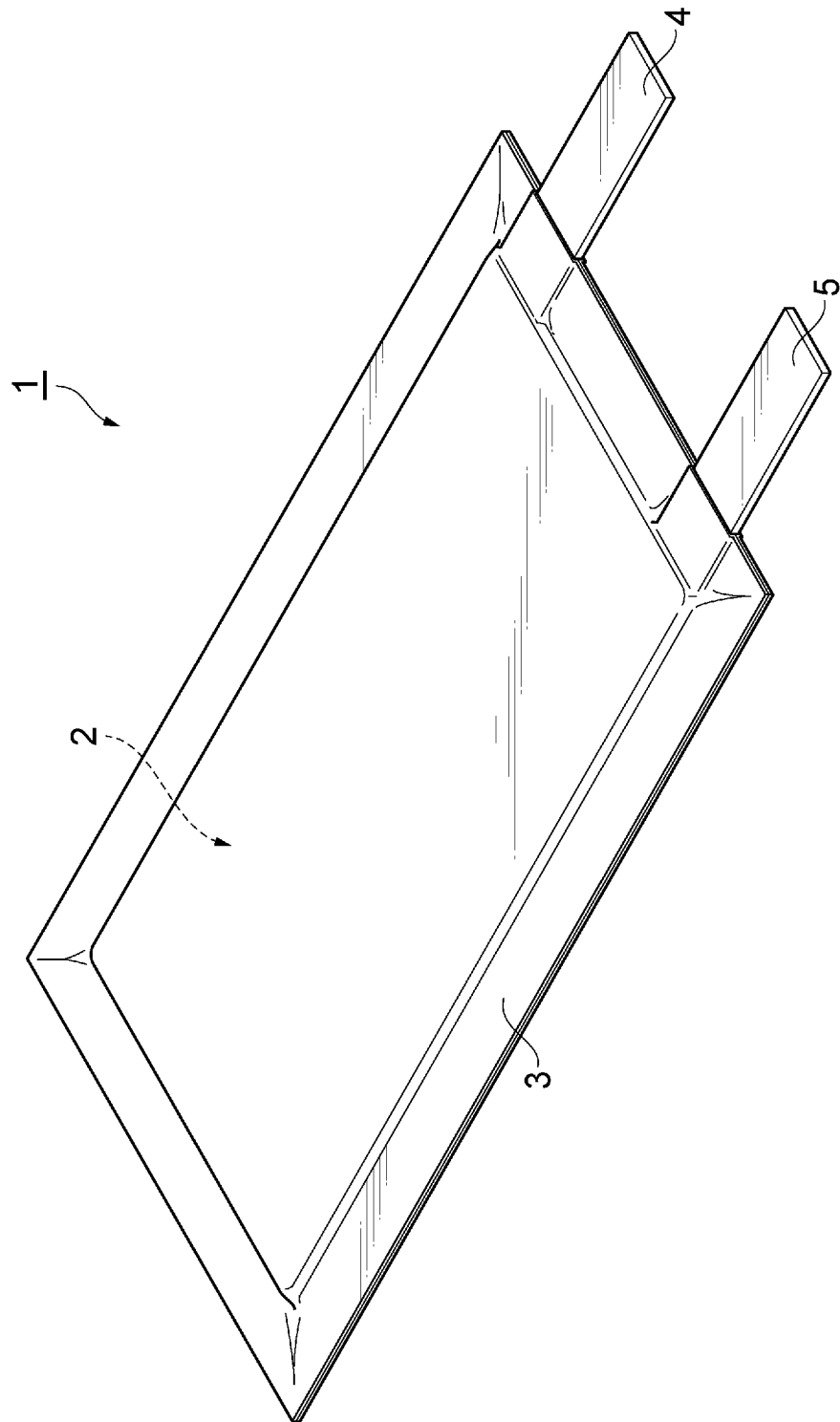
[請求項4] 前記フッ素含有環状カーボネートは、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンである、請求項1～3のいずれか一項に記載の電解液。

[請求項5] 前記式（1）で表される化合物の含有量及び前記フッ素含有環状カーボネートの含有量の合計は、前記電解液全量を基準として10質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の電解液。

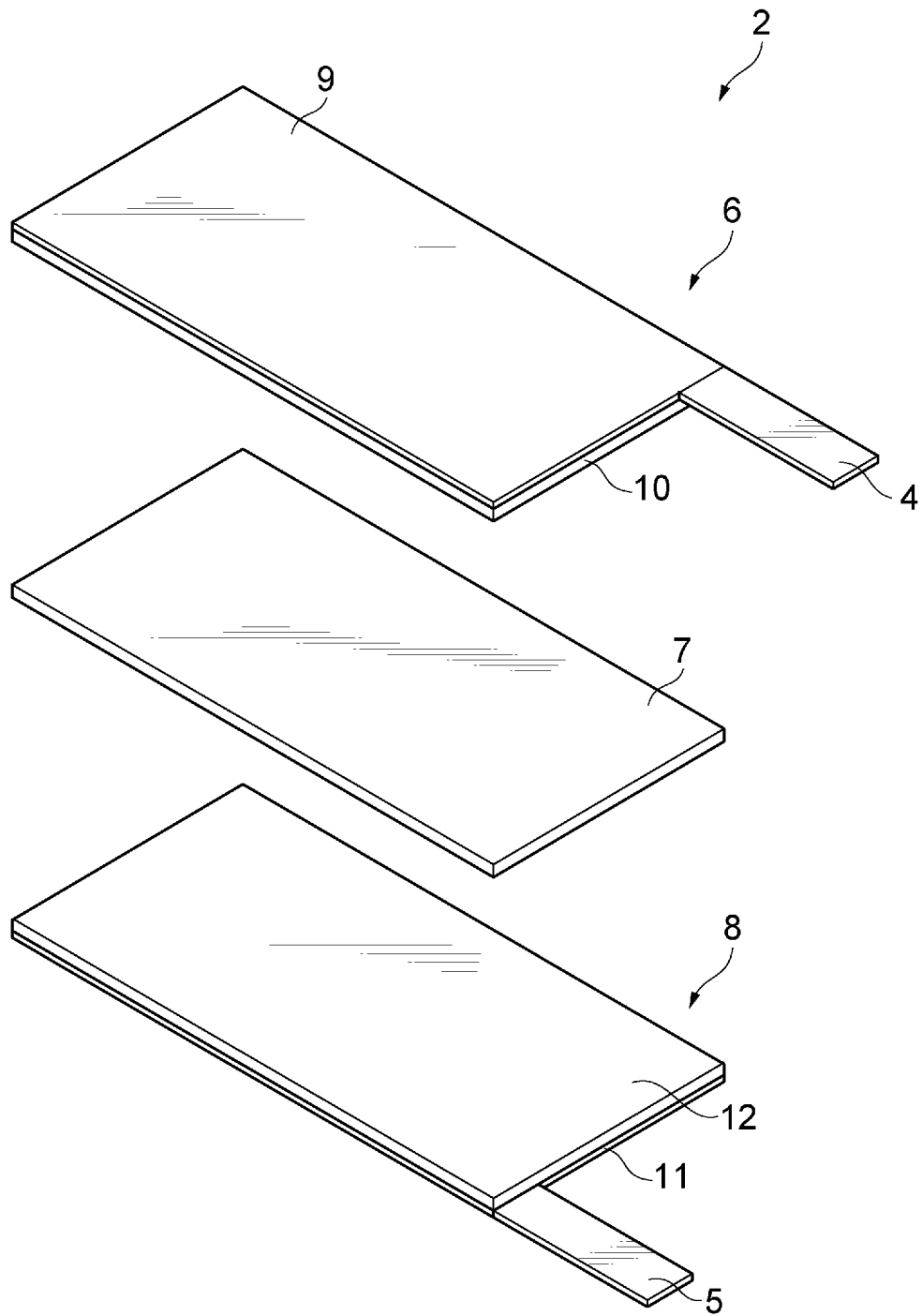
[請求項6] 正極と、負極と、請求項1～5のいずれか一項に記載の電解液と、を備える電気化学デバイス。

- [請求項7] 前記負極は炭素材料を含有する、請求項6に記載の電気化学デバイス。
- [請求項8] 前記炭素材料は黒鉛を含有する、請求項7に記載の電気化学デバイス。
- [請求項9] 前記負極は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料を更に含有する、請求項7又は8に記載の電気化学デバイス。
- [請求項10] 前記電気化学デバイスは、非水電解液二次電池又はキャパシタである、請求項6～9のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

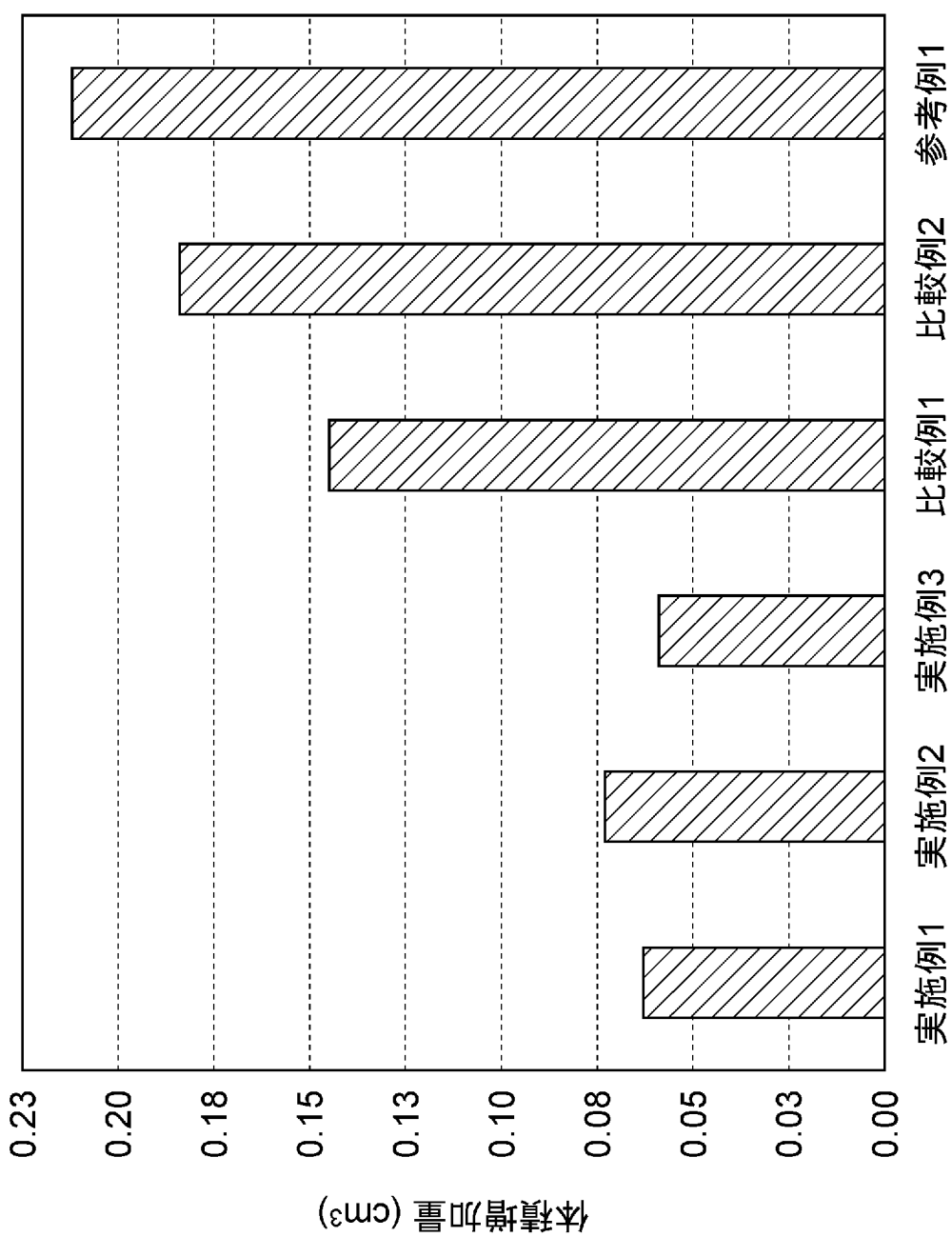
[図1]



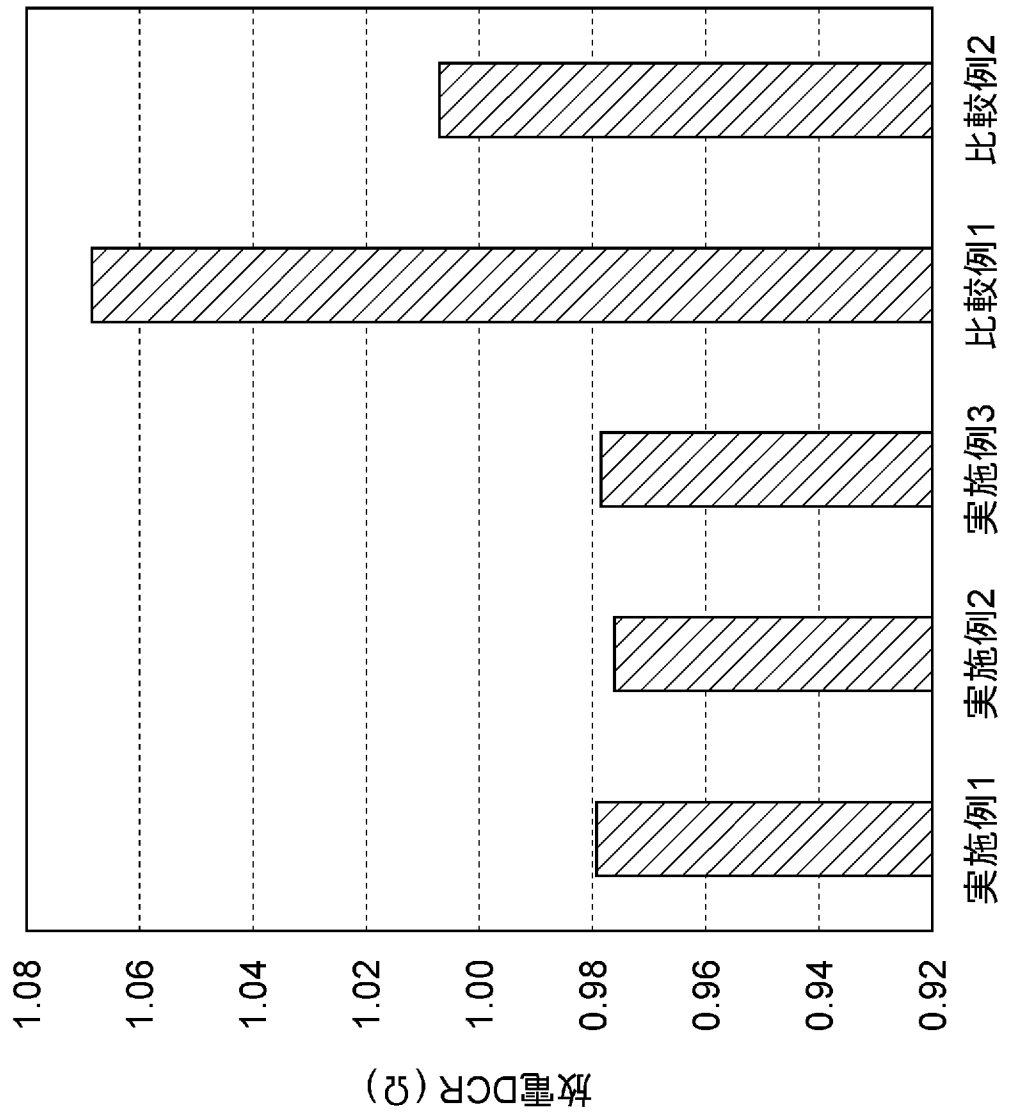
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01G11/30 (2013.01) i,
 H01G11/42 (2013.01) i, H01G11/64 (2013.01) i, H01M4/36 (2006.01) i,
 H01M4/48 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) n,
 H01M10/0525 (2010.01) n
 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)
 Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/30, H01G11/42, H01G11/64, H01M4/36,
 H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0525

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2015-213016 A (SONY CORP.) 26 November 2015, paragraphs [0006], [0008], [0045]-[0047], [0050], [0052], [0054]-[0055], [0199]-[0210], table 1 & WO 2015/166620 A1, paragraphs [0010], [0018], [0288]-[0290], [0293], [0295], [0297]-[0298], [0502]-[0515], table 7 | 1-10 |
| Y | JP 2011-222450 A (DENSO CORP.) 04 November 2011, paragraphs [0010]-[0011], [0130], [0132] (Family: none) | 1-10 |
| Y | CN 107959052 A (UNIV XIAMEN) 24 April 2018, paragraphs [0017]-[0020] (Family: none) | 1-10 |

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

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" 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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 04 October 2019 (04.10.2019) | Date of mailing of the international search report 15 October 2019 (15.10.2019) |
|---|--|

| | |
|--|---|
| 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

International application No.

PCT/JP2019/029544

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2008-288112 A (SONY CORP.) 27 November 2008, paragraphs [0077]-[0079], [0132]-[0135], table 1-2 (Family: none) | 1-10 |
| Y | WO 2009/113545 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 17 September 2009, paragraphs [0031], [0077], table 1 & US 2011/0064998 A1, paragraphs [0044], [0160], table 1 & EP 2251926 A1 & CN 101971409 A & KR 10-2011-0008162 A | 1-10 |
| Y | JP 2018-98021 A (MAXELL HOLDINGS, LTD.) 21 June 2018, examples 2-4 (Family: none) | 7-9 |
| Y | WO 2017/221634 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 28 December 2017, paragraph [0172] & US 2019/0109346 A1, paragraph [0159] & EP 3460897 A1 & CN 109314278 A | 7-9 |
| A | JP 2016-189327 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 04 November 2016, paragraphs [0092]-[0101] (Family: none) | 1-10 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)n, H01M10/0525(2010.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/30, H01G11/42, H01G11/64, H01M4/36, H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0525

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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 |
|-----------------|--|----------------|
| Y | JP 2015-213016 A (ソニー株式会社) 2015.11.26, 段落 0006, 0008, 0045-0047, 0050, 0052, 0054-0055, 0199-0210, 表 1 & WO 2015/166620 A1, 段落 0010, 0018, 0288-0290, 0293, 0295, 0297-0298, 0502-0515, 表 7 | 1-10 |
| Y | JP 2011-222450 A (株式会社デンソー) 2011.11.04, 段落 0010-0011, 0130, 0132 (ファミリーなし) | 1-10 |
| Y | CN 107959052 A (厦門大学) 2018.04.24, 段落 0017-0020 (ファミリ | 1-10 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

| | |
|--|---|
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 |
| 「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 | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|--|--|
| 国際調査を完了した日 04.10.2019 | 国際調査報告の発送日 15.10.2019 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 森 透 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |

4 X 8394

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| | ーなし) | |
| Y | JP 2008-288112 A (ソニー株式会社) 2008. 11. 27, 段落 0077-0079, 0132-0135, 表 1-2 (ファミリーなし) | 1-10 |
| Y | WO 2009/113545 A1 (宇部興産株式会社) 2009. 09. 17, 段落 0031, 0077, 表 1 & US 2011/0064998 A1, 段落 0044, 0160, 表 1 & EP 2251926 A1 & CN 101971409 A & KR 10-2011-0008162 A | 1-10 |
| Y | JP 2018-98021 A (マクセルホールディングス株式会社) 2018. 06. 21, 実施例 2-4 (ファミリーなし) | 7-9 |
| Y | WO 2017/221634 A1 (株式会社村田製作所) 2017. 12. 28, 段落 0172 & US 2019/0109346 A1, 段落 0159 & EP 3460897 A1 & CN 109314278 A | 7-9 |
| A | JP 2016-189327 A (旭化成株式会社) 2016. 11. 04, 段落 0092-0101 (ファミリーなし) | 1-10 |