(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6月11日(11.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/116582 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01G 11/64 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/047695

(22) 国際出願日： 2019年12月5日(05.12.2019)

(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 2018-228481 2018年12月5日(05.12.2018) JP

(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).

(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 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（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, 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.

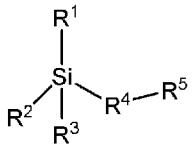
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

WO 2020/116582 A1

(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



(1)

(57) **Abstract:** One aspect of this invention is an electrolyte comprising a compound represented by formula (1) and a cyclic compound having a ring containing a sulfur atom. In formula (1), R^1 to R^3 independently represent an alkyl group or a fluorine atom, R^4 represents an alkylene group, and R^5 represents an organic group containing a nitrogen atom.

(57) 要約：本発明の一側面は、下記式（１）で表される化合物と、硫黄原子を含む環を有する環状化合物と、を含有する電解液である。 式（１）中、R^1～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。

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

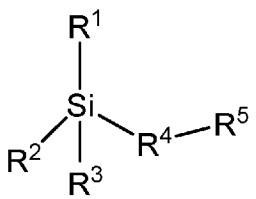
発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明は、電気化学デバイスの性能を向上させることが可能な電解液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005]　本発明の一側面は、下記式（１）で表される化合物と、硫黄原子を含む環を有する環状化合物と、を含有する電解液である。

[化1]



(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

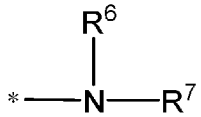
し、R^4はアルキレン基を示し、R^5は、窒素原子を含む有機基を示す。

[0006] この電解液によれば、一側面において、電気化学デバイスの性能として、電気化学デバイスを高温下で保管した後の電圧降下を抑制することができる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の体積増加を抑制できる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量維持率を向上させることができる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量回復率を向上させることができる。

[0007] R^1～R^3の少なくとも１つは、フッ素原子であってよい。式（１）で表される化合物１分子中のケイ素原子の数は、１個であってよい。

[0008] R^5は、下記式（２）で表される基であってよい。

[化2]

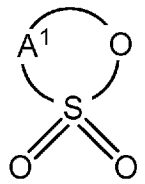


(2)

式（２）中、R^6及びR^7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] 環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物を含んでよい。環状スルホン酸エステル化合物は、下記式（Ｘ）で表される化合物を含んでよい。

[化3]



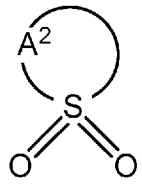
(X)

式（Ｘ）中、A^1は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を含む基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。

[0010] 式（Ｘ）で表される化合物は、１，３－プロパンスルトン及び１－プロペン－１，３－スルトンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでよい。

[0011] 環状化合物は、式（Ｙ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでよい。

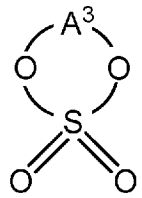
[化4]



(Y)

式（Ｙ）中、Ａ^{2}は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

[化5]



(Z)

式（Ｚ）中、Ａ^{3}は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

[0012] 式（１）で表される化合物の含有量及び環状スルホン酸エステル化合物の含有量の合計は、電解液全量を基準として１０質量％以下であってよい。

[0013] 本発明の他の一側面は、正極と、負極と、上記電解液と、を備える電気化学デバイスである。

[0014] 負極は、炭素材料を含有してよい。炭素材料は黒鉛を含有してよい。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してよい。

[0015] 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ってよい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電気化学デバイスの性能を向上させることが可能な電解液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [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。

発明を実施するための形態

[0018] 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。

[0019] 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の外部と電気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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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あってもよい。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１～５０μｍである。

[0024] 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２０～２００μｍである。

[0025] 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、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$及び$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$（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。$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$で表されるリチウム酸化物は、$Li_xNi_{1-(y1+y2)}Co_{y1}Mn_{y2}O_z$（ただし、ｘ及びｚは上述したものと同様であり、ｙ１＝０～０．９、ｙ２＝０～０．９であり、かつ、ｙ１＋ｙ２＝０～０．９である。）であってよく、例えば$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$であってよい。$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$で表されるリチウム酸化物は、$Li_xNi_{1-(y3+y4)}Co_{y3}Al_{y4}O_z$（ただし、

ｘ及びｚは上述したものと同様であり、ｙ３＝０～０．９、ｙ４＝０～０．９であり、かつ、ｙ３＋ｙ４＝０～０．９である。）であってよく、例えば$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$であってもよい。

[0026] 正極活物質は、例えばリチウムのリン酸塩であってもよい。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（$Li_3V_2(PO_4)_3$）が挙げられる。

[0027] 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。

[0028] 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、カーボンナノチューブなどの炭素材料であってよい。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。

[0029] 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、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム等のゴム；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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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、ポリイミド、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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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あってもよい。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１～５０μｍである。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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０．３４ｎｍ未満であり、より好ましくは０．３３５４ｎｍ以上０．３３７ｎｍ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。

[0040] 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、Si_2N_2O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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

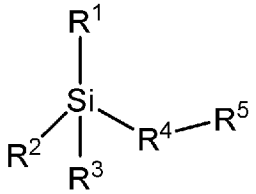
[0044] 負極合剤層１２は、粘度を調節するために増粘剤を含有してもよい。増粘剤は、特に制限されないが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、これらの塩等であってよい。増粘剤は、これらの１種単独又は２種以上の混合物であってよい。

[0045] 負極合剤層１２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、負極合剤層全

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。

[0046] 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、硫黄原子を含む環を有する環状化合物（以下、単に「環状化合物」ともいう）と、電解質塩と、非水溶媒とを含有する。

[化6]



(1)

式（１）中、R^1～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。

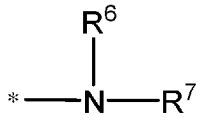
[0047] R^1～R^3で表されるアルキル基の炭素数は、１以上であってよく、３以下であってよい。R^1～R^3は、メチル基、エチル基、又はプロピル基であってよく、直鎖状でも分岐状でもよい。R^1～R^3の少なくとも１つは、好ましくはフッ素原子である。R^1～R^3のいずれか１つがフッ素原子であってよく、R^1～R^3のいずれか２つがフッ素原子であってよく、R^1～R^3のすべてがフッ素原子であってよい。

[0048] 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。

[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、R^5で表される有機基は、ケイ素原子を含まない。

[0050] R^5は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくは、下記式（２）で表される基である。

[化7]



(2)

式（２）中、Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。Ｒ^{6}又はＲ^{7}で表されるアルキル基は、上述したＲ^{1}～Ｒ^{3}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。

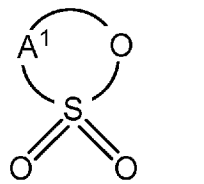
[0051] 式（１）で表される化合物の含有量は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、０．００１質量％以上、０．００５質量％以上、０．０１質量％以上、０．０５質量％以上、又は０．１質量％以上であり、８質量％以下、５質量％以下、３質量％以下、２質量％以下、又は１質量％以下である。

[0052] 環状化合物は、硫黄原子を含む環（複素環）を有する化合物である。なお、環状化合物は、上記式（１）で表される化合物以外の化合物である。言い換えれば、環状化合物は、ケイ素原子を有さない化合物である。

[0053] 環状化合物は、例えば、環状スルホン酸エステル化合物（スルトン化合物とも呼ばれる）の少なくとも１種を含んでいてよい。環状スルホン酸エステル化合物は、－ＯＳＯ$_{2}$－基を含む環を有する化合物である。環状スルホン酸エステル化合物は、－ＯＳＯ$_{2}$－基を１つ又は２つ含む環を有している。

[0054] －ＯＳＯ$_{2}$－基を１つ含む環を有する環状スルホン酸エステル化合物は、例えば下記式（Ｘ）で表される化合物であってよい。

[化8]



(X)

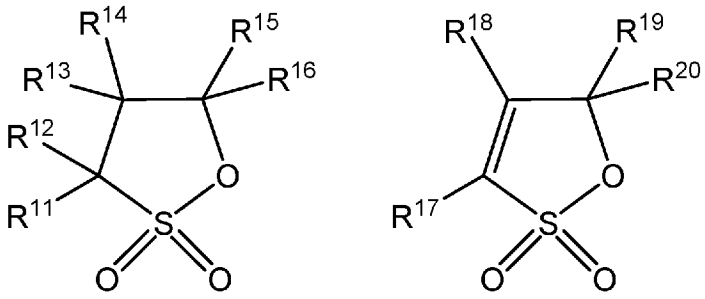
式（Ｘ）中、Ａ^{1}は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換され

ていてもよい。

[0055] 上記アルキル基の炭素数は、例えば１～１２であってよい。上記シクロアルキル基の炭素数は、例えば３～６であってよい。上記アリール基の炭素数は、例えば６～１２であってよい。

[0056] A^1は、好ましくは、炭素数３のアルキレン基又は炭素数３のアルケニレン基である。すなわち、環状スルホン酸エステル化合物は、好ましくは、下記式（Ｘ－１）又は式（Ｘ－２）で表される化合物である。

[化9]



(X-1) (X-2)

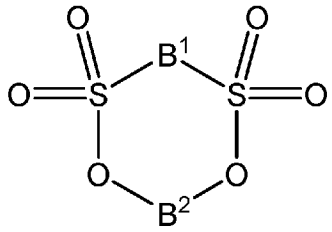
[0057] 式中、R^{11}～R^{20}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基を表す。R^{11}～R^{20}で表されるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数は、式（Ｘ）について説明したアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数とそれぞれ同様である。R^{11}～R^{20}は、好ましくは水素原子である。

[0058] 式（Ｘ）で表される環状スルホン酸エステル化合物としては、例えば、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、２，４－ブタンスルトン、１，３－プロペンスルトン、１，４－ブテンスルトン、１－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－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、３－フルオロ－１，３－プロパンスルトン等のモノスルホン酸エステルなどが挙げられる。これらのうち、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、１，３－プロパンスルトン（式（Ｘ－１）において、R^{11}～R^{16}のすべてが水素原子である化合物）又は１－プロペン－１，３－スルトン（式（Ｘ－２）において、R^1

^{7}～Ｒ^{20}のすべてが水素原子である化合物）が好ましい。

[0059] －ＯＳＯ$_2$－基を２つ含む環を有する環状スルホン酸エステル化合物は、例えば下記式（Ｘ－３）で表される化合物であってよい。

[化10]



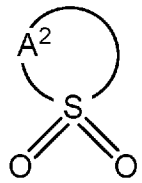
(X-3)

式中、Ｂ^{1}及びＢ^{2}は、それぞれ独立に、炭素数１～５のアルキレン基又は炭素数１～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。

[0060] Ｂ^{1}及びＢ^{2}は、好ましくは、炭素数１又は２の無置換のアルキレン基である。このような環状スルホン酸エステル化合物は、メチレンメタンジスルホン酸エステル、エチレンメタンジスルホン酸エステル等のジスルホン酸エステルであってよい。

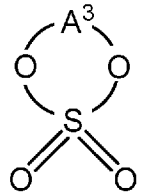
[0061] 環状化合物は、例えば、式（Ｙ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでいてもよい。

[化11]



(Y)

[化12]



(Z)

式（Ｙ），（Ｚ）中、Ａ^{2}及びＡ^{3}は、それぞれ独立に、炭素数３～５のアル

キレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

[0062] A^2及びA^3におけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数は、式（Ｘ）について説明したアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数とそれぞれ同様である。

[0063] 式（Ｙ）で表される化合物としては、例えば、スルホラン、２－メチルスルホラン、３－メチルスルホラン、２－エチルスルホラン、３－エチルスルホラン、２，４－ジメチルスルホラン、２－フェニルスルホラン、３－フェニルスルホラン、スルホレン、３－メチルスルホレン等が挙げられる。式（Ｙ）で表される化合物は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくはスルホランである。

[0064] 式（Ｚ）で表される化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト等が挙げられる。式（Ｚ）で表される化合物は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくはエチレンサルファイトである。

[0065] 環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物、式（Ｙ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでもよく、式（Ｘ）で表される化合物、式（Ｙ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでもよく、式（Ｘ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含んでもよい。

[0066] 環状化合物の含有量は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、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。

[0067] 式（１）で表される化合物の含有量及び環状化合物の含有量の合計は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、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、又は２質量％以下である。

[0068] 環状化合物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／環状化合物の含有量）は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、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、５００以下、１００以下、５０以下、２０以下、１０以下、５以下、又は４以下である。

[0069] 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$_4$、ＬｉＢ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_4$、ＬｉＣＨ$_3$ＳＯ$_3$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$ＯＬｉ、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2$（Ｌｉ［ＦＳＩ］、リチウムビスフルオロスルホニルイミド）、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$（Ｌｉ［ＴＦＳＩ］、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド）、及びＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_2$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。

[0070] 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０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．７ｍｏｌ／Ｌ以上、更に好ましくは０．８ｍｏｌ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１．５ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは１．３ｍｏｌ／Ｌ以下、更に好ましくは１．２ｍｏｌ／Ｌ以下である。

[0071] 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－ブチルラクトン、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。

[0072] 電解液は、式（１）で表される化合物、環状化合物、電解質塩及び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、フッ素含有環状カーボネート、炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネート等の環状カーボネート、式（１）で表される化合物以外の窒素原子を有する化合物、環状化合物以外の硫黄原子を有する化合物、環状カルボン酸エステル等であってよい。

[0073] フッ素含有環状カーボネートは、例えば、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）、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く、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。炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートは、例えばビニレンカーボネートであってよい。式（１）で表される化合物以外の窒素原子を含有する化合物は、例えばスクシノニトリル等のニトリル化合物であってよい。

[0074] 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環状化合物を電解液に適用することによって、電気化学デバイスの性能を向上させることが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環状化合物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、式（１）で表される化合物及び環状化合物が、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。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性能が向上する。

[0075] 具体的には、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの性能として、電気化学デバイスを高温下で保管した後の電圧降下を抑制することができる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の体積増加を抑制できる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量維持率を向上させることができる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量回復率を向上させることができる。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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、電解質塩をはじ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。

[0081] 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

[0082] 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。

[0083]（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２０μｍのアルミニウム箔に均等且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／ｃｍ^{3}まで圧密化して、正極を得た。

[0084]［負極の作製］

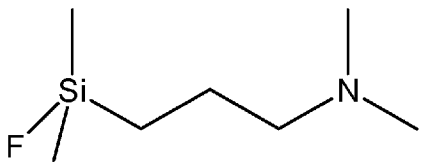
負極活物質としての黒鉛に、結着剤と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを添加した。これらの質量比については、負極活物質：結着剤：増粘剤＝９８：１：１とした。得られた混合物に対し、分散媒としての水を添加し、混練することによりスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を負極集電体としての厚さ１０μｍの圧延銅箔に均等かつ均質に所定量塗布した。その後、分散媒を揮発させてから、プレスすることにより密度１．６ｇ／ｃｍ^{3}まで圧密化して、負極を得た。

[0085]［リチウムイオン二次電池の作製］

１３．５ｃｍ^{2}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３０μｍ）で挟み、更に１４．３ｃｍ^{2}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）に収容した。次いで、容器の中に電解液を１ｍＬ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、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$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エチルメ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）１質量％、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）０．５質量％、下記式（６）で表される化合物Ａ　０．５質量％、及び１，３－プロパンスルトン０．５質量％（電解液全量基準）を添加したものを使用した。

[化13]



(6)

[0086]（実施例２）

実施例１において、１，３－プロパンスルトンの代わりに１，３－プロペンスルトンを使用した以外は、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。

[0087]（実施例３）

実施例１において、１，３－プロパンスルトンの代わりにメチレンメタンジスルホン酸エステル（ＭＭＤＳ）を使用した以外は、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。

[0088]（実施例４）

実施例１において、１，３－プロパンスルトンの代わりにエチレンサルファイトを使用した以外は、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。

[0089] （比較例１）

実施例１において、化合物Ａ及び１，３－プロパンスルトン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。

[0090] （比較例２）

実施例１において、化合物Ａ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。

[0091] ［高温保管特性の評価］

（初回充放電）

作製した各二次電池について、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。充電終止条件は、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。３サイクル目の放電容量を二次電池の容量Ｑ１とした。なお、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（以下同様）。

[0092] （高温保管）

作製した各二次電池を、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。充電終止条件は、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。

[0093] （高温保管後の電圧の測定）

高温保管後の各二次電池を２５℃の環境下に３０分間静置した後、各二次電池の電圧を測定した。結果を表１に示す。

[0094] （体積変化率の測定）

高温保管前の各二次電池の体積（Ｖ１）、及び、高温保管後に２５℃の環境下に３０分間静置した各二次電池の体積（Ｖ２）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。測定されたＶ１及びＶ２を用いて、体積変化率（％）＝Ｖ２／Ｖ１×１００を算出した。結果を表１に示す。

[0095]（サイクル試験）

高温保管後の各二次電池を２５℃の環境下に３０分間静置した後、０．１Ｃの電流値で終止電圧２．５Ｖの定電流放電を行った。このときの放電容量をＱ２とした。次に、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。充電終止条件は、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。このときの放電容量をＱ３とした。上記Ｑ１、Ｑ２及びＱ３を用いて、以下の式により容量維持率及び容量回復率を算出した。結果を表１に示す。

容量維持率（％）＝Ｑ２／Ｑ１×１００

容量回復率（％）＝Ｑ３／Ｑ１×１００

[0096] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
電圧(V)	4.382	4.382	4.384	4.380	4.363	4.364
体積変化率(%)	102.0	102.3	102.2	102.2	105.8	105.2
容量維持率(%)	94.5	94.6	94.7	94.5	92.5	92.7
容量回復率(%)	98.4	98.2	98.4	98.5	96.6	96.9

[0097] 表１から分かるとおり、式（１）で表される化合物及び環状化合物を含有する実施例１～４の電解液を適用したリチウムイオン二次電池は、式（１）で表される化合物及び環状化合物の一方又は両方を含有しない電解液を適用

した比較例１～２のリチウムイオン二次電池と比較して、高温保存特性に優れる（高温保存後の電圧降下及び体積変化率が小さく、高温保管後の容量維持率及び容量回復率が高い）。これは、環状化合物が正極又は負極にて安定な被膜を形成したことに加えて、式（１）で表される化合物が、電解液の安定化に寄与したためと考えられる。

符号の説明

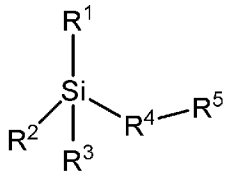
[0098] １…非水電解液二次電池（電気化学デバイス）、６…正極、７…セパレータ、８…負極。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と、

硫黄原子を含む環を有する環状化合物と、を含有する電解液。

[化1]



(1)

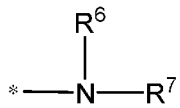
［式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、Ｒ[4]はアルキレン基を示し、Ｒ[5]は、窒素原子を含む有機基を示す。］

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

[請求項3] 前記式（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、請求項１又は２に記載の電解液。

[請求項4] 前記Ｒ[5]は下記式（２）で表される基である、請求項３に記載の電解液。

[化2]



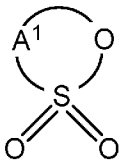
(2)

［式（２）中、Ｒ[6]及びＲ[7]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5] 前記環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の電解液。

[請求項6] 前記環状スルホン酸エステル化合物は、下記式（Ｘ）で表される化合物を含む、請求項５に記載の電解液。

[化3]



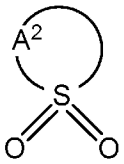
(X)

［式（Ｘ）中、Ａ[1]は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を含む基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。］

［請求項7］ 前記式（Ｘ）で表される化合物は、１，３－プロパンスルトン及び１－プロペン－１，３－スルトンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項６に記載の電解液。

［請求項8］ 前記環状化合物は、式（Ｙ）で表される化合物及び式（Ｚ）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の電解液。

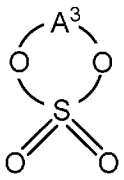
[化4]



(Y)

［式（Ｙ）中、Ａ[2]は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。］

[化5]



(Z)

［式（Ｚ）中、Ａ[3]は、炭素数３～５のアルキレン基又は炭素数３～５のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基に

おける水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。］

［請求項9］　前記式（１）で表される化合物の含有量及び前記環状化合物の含有量の合計は、前記電解液全量を基準として１０質量％以下である、請求項１～８のいずれか一項に記載の電解液。

［請求項10］　正極と、負極と、請求項１～９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。

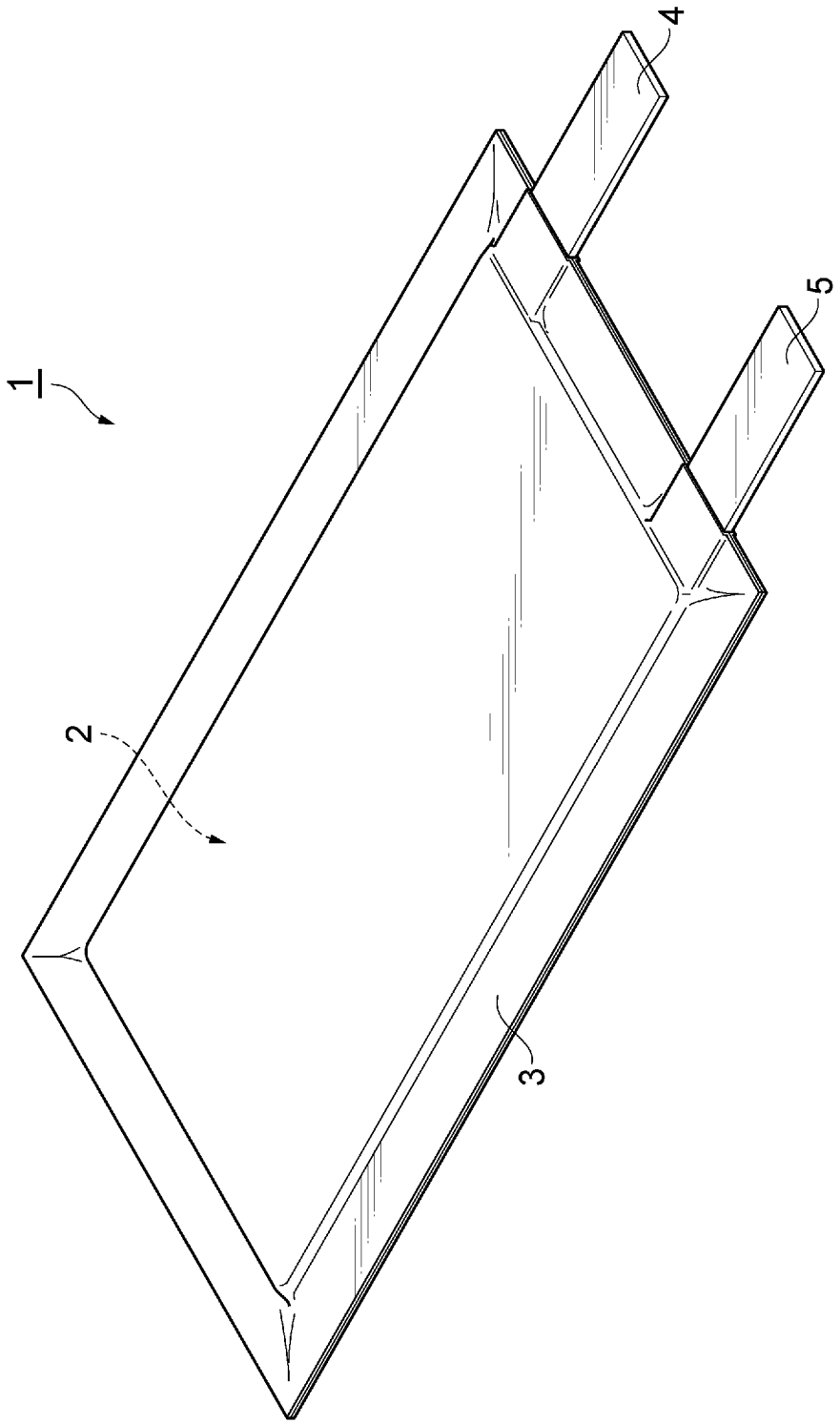
［請求項11］　前記負極は炭素材料を含有する、請求項１０に記載の電気化学デバイス。

［請求項12］　前記炭素材料は黒鉛を含有する、請求項１１に記載の電気化学デバイス。

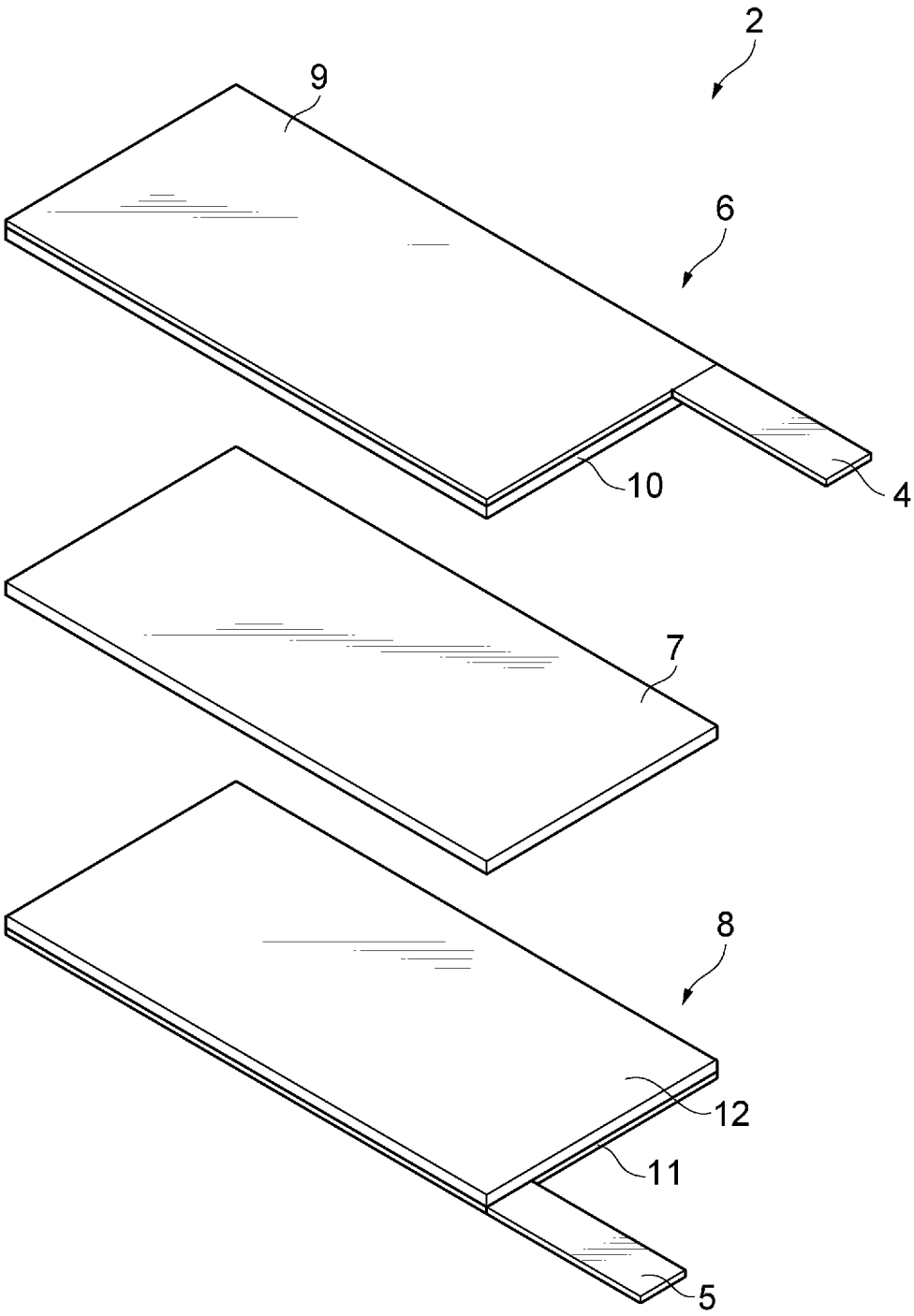
［請求項13］　前記負極は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を含む材料を更に含有する、請求項１１又は１２に記載の電気化学デバイス。

［請求項14］　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１０～１３のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/047695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/0567(2010.01)i; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i
FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/38Z; H01M4/587; H01G11/64
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0567; H01G11/64; H01M4/38; H01M4/587; H01M10/052

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/139573 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 02.08.2018 (2018-08-02) claims, paragraph [0033]	1-14
A	WO 2016/054621 A1 (SILATRONIX, INC.) 07.04.2016 (2016-04-07) claims	1-14
A	JP 2015-213016 A (SONY CORP.) 26.11.2015 (2015-11-26) claims, paragraph [0078]	1-14

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

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 January 2020 (07.01.2020)	21 January 2020 (21.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/047695

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/139573 A1	02 Aug. 2018	CN 110199367 A claims, paragraph [0041] KR 10-2019-0105017 A	
WO 2016/054621 A1	07 Apr. 2016	JP 2017-538667 A claims US 2017/0301953 A1	
JP 2015-213016 A	26 Nov. 2015	WO 2015/166620 A1 claims, paragraph [0078]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/047695

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0567(2010.01)i; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i
FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/38 Z; H01M4/587; H01G11/64

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））

H01M10/0567; H01G11/64; H01M4/38; H01M4/587; H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2018/139573 A1 (日本ケミコン株式会社) 02.08.2018 (2018-08-02) 特許請求の範囲,段落[0033]	1-14
A	WO 2016/054621 A1 (SILATRONIX,INC.) 07.04.2016 (2016-04-07) 特許請求の範囲	1-14
A	JP 2015-213016 A (ソニー株式会社) 26.11.2015 (2015-11-26) 特許請求の範囲,段落[0078]	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
07.01.2020	21.01.2020

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）
近藤　政克 4X 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/047695

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/139573 A1	02.08.2018	CN 110199367 A 特許請求の範囲,段落[0041] KR 10-2019-0105017 A	
WO 2016/054621 A1	07.04.2016	JP 2017-538667 A 特許請求の範囲 US 2017/0301953 A1	
JP 2015-213016 A	26.11.2015	WO 2015/166620 A1 特許請求の範囲,段落[0078]	