

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065288 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034090

(22) 国際出願日: 2018年9月14日(14.09.2018)

(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 2017-184834 2017年9月26日(26.09.2017) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二
丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷川 智彦(HASEGAWA Tomohiko);
〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D
K株式会社内 Tokyo (JP). 角田 宏郁(KAKUTA
Hirofumi); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9
番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 久米 佑輔

(KUME Yusuke); 〒1080023 東京都港区芝浦三
丁目9番1号 T D K株式会社内 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.

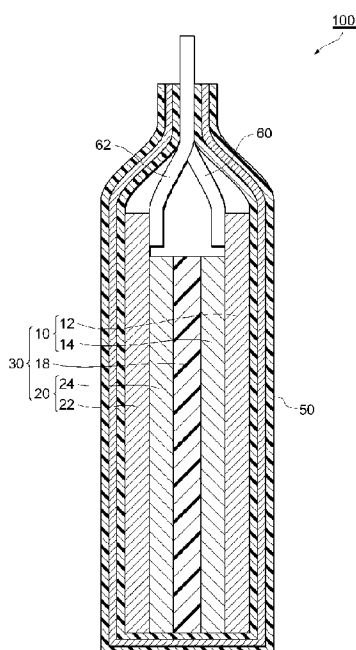
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous electrolyte for lithium ion secondary batteries which is capable of improving rate characteristics; and a lithium ion secondary battery using same. This nonaqueous electrolyte for lithium ion secondary batteries includes a carboxylic acid ester, and 2.0×10^{-6} to 3.0×10^{-3} mol/L of halide ions other than fluoride ions.

(57) 要約: レート特性を改善することが可能なりチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供すること。カルボン酸エステルおよび、フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンを $2.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L 含むリチウムイオン二次電池用非水電解液。



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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やパソコン等の電子機器の小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、このような状況下において、充放電容量が大きく、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] リチウムイオン二次電池用の電解液は、電解質であるリチウム塩と非水系の有機溶媒とから構成される。非水系の有機溶媒は、リチウム塩を解離させるために高い誘電率を有すること、広い温度領域で高いイオン伝導度を発現させること、及び電池中で安定であることが要求される。これらの要求を一つの溶媒で達成することは困難であるので、通常はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等に代表される高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低粘度溶媒とを組み合わせて使用するのが一般的である。

[0004] リチウムイオン二次電池の高出力化においては、電解液を低粘度化させることは非常に有用である。例えば、低粘度溶媒の一つにカルボン酸エステルという溶媒があり、これを用いた場合に特に低温の出力特性の改善を図る技術が報告されている。（特許文献１）

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-129719号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来技術の方法では未だ諸特性は満足されず、レート特性の更なる改善が求められている。

[0007] 本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、レート特性を改善することが可能なりリチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

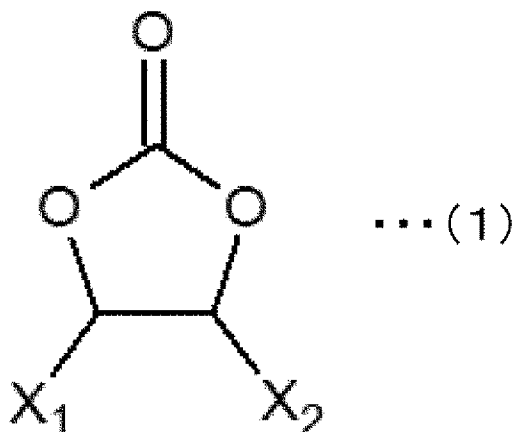
[0008] 上記課題を解決するため、本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液は、カルボン酸エステルおよび、フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンを $2.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含むことを特徴とする。

[0009] これによれば、フッ素よりも電気陰性度の低いハロゲンがSEI中に取り込まれることでドナー性が低下し、放電においてSEI中のリチウムイオンが溶媒和によって電解液中へと速やかに移動することが可能になる。これにより、レート特性が改善する。

[0010] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液はさらに、下記化学式(1)で表されるハロゲン化環状炭酸エステルを含むことが好ましい。

(ここで、 X_1 および X_2 はフッ素を除くハロゲンまたは水素を示す。ただし、 X_1 と X_2 のどちらか一方はフッ素を除くハロゲンである。)

[0011] [化1]



[0012] これによれば、化学式（１）で表されるハロゲン化環状炭酸エステルは負極上で良好なＳＥＩを形成してカルボン酸エステルの還元分解を抑制することに加え、フッ素よりも電気陰性度の低いハロゲンが負極の固体電解質膜（ＳＥＩ）中に取り込まれることでドナー性が低下し、放電においてＳＥＩ中のリチウムイオンが溶媒和によって電解液中へと速やかに移動することが可能になる。これにより、レート特性が改善する。

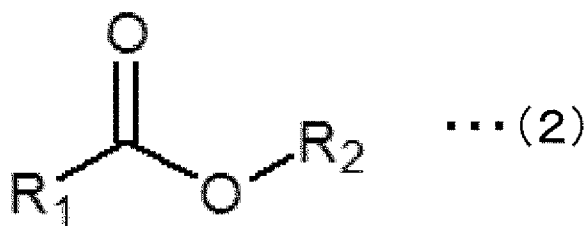
[0013] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液はさらに、上記ハロゲン化環状炭酸エステルが、電解液中に $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

[0014] これによれば、ハロゲン化環状炭酸エステルの含有量として好適であり、レート特性が更に改善する。

[0015] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、下記化学式（２）で表されることが好ましい。

（ここで、 R_1 および R_2 は炭素数１～４の直鎖状または分岐状のアルキル基または置換アルキル基であり、 R_1 と R_2 の炭素数の合計が５以下である。）

[0016] [化2]



[0017] これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、レート特性が更に改善する。

[0018] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることが好ましい。

[0019] これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、レート特性が更に改善する。

[0020] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用非水電解液はさらに、上記フッ化

物イオン以外のハロゲン化物イオンが塩化物イオンであることが好ましい。

[0021] これによれば、ハロゲン化物イオンとして好適であり、レート特性が更に改善する。

[0022] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、上記正極と上記負極の間に位置するセパレータと、上記リチウムイオン二次電池用非水電解液とを備えることを特徴とする。

[0023] 本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記正極がリチウムバナジウム化合物を含むことが好ましい。

[0024] 本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、前記リチウムバナジウム化合物が LiVOPO_4 であることが好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、レート特性を改善することが可能なりチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想到できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

[0028] <リチウムイオン二次電池>

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える積層体30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端

部がケースの外部に突出されるリード62と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード60とを備える。

[0029] 正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。また、負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

[0030] <正極>

(正極集電体)

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板（金属箔）を用いることができる。

[0031] (正極活物質層)

正極活物質層14は、正極活物質、正極用バインダー、および正極用導電助剤から主に構成されるものである。

[0032] (正極活物質)

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 PF_6^- ）のドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、リチウムマンガンスピネル（ LiMn_2O_4 ）、及び、化学式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ （ $x+y+z+a=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素）で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ （ただし、 $\text{M}=\text{VO}$ またはV、かつ、 $0.9 \leq a \leq 3.3$ 、 $0.9 \leq b \leq 2.2$ 、 $0.9 \leq c \leq 3.3$ ）、オリビン型 LiMPO_4 （ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti

、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x + y + z < 1.1$)等の複合金属酸化物が挙げられる。

[0033] 上記正極活物質のうち、リチウムバナジウム化合物を用いた場合、本実施形態に係る負極および電解液と組み合わせた際に、サイクル特性の改善効果が強く得られる。リチウムバナジウム化合物の中でも、特に LiVPO_4 でサイクル特性の改善効果がより強く得られる。上記作用の正確なメカニズムはいまだ不明であるが、リチウムバナジウム化合物から溶出したバナジウムイオンが負極へ泳動し、良好なSEIの形成に関与していると考えられる。

[0034] (正極用バインダー)

正極用バインダーは正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質層14と正極用集電体12とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂や、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等が挙げられる。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物と、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

[0035] 正極活物質層14中のバインダーの含有量は特に限定されないが、添加する場合には正極活物質の質量に対して0.5～5質量部であることが好ましい。

[0036] (正極用導電助剤)

正極用導電助剤としては、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カー

ボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

[0037] <負極>

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

[0038] (負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質、負極用バインダー、負極用導電助剤から主に構成されるものである。

[0039] (負極活物質)

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)を可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素系材料、酸化シリコン(SiO_x)、金属シリコン(Si)等の珪素系材料、チタン酸リチウム(LTO)等の金属酸化物、リチウム、スズ、亜鉛等の金属材料が挙げられる。

[0040] (負極用バインダー)

負極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した正極用バインダーと同様のものを用いることができる。

[0041] (負極用導電助剤)

負極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した正極用導電助剤と同様のものを用いることができる。

[0042] <電解液>

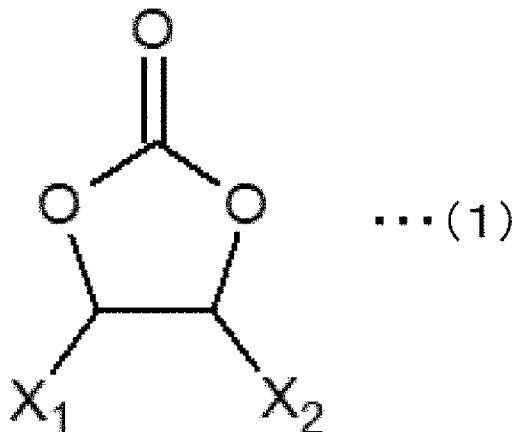
本実施形態に係る電解液は、カルボン酸エステルおよび、フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンを $2.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含むものである。

[0043] これによれば、フッ素よりも電気陰性度の低いハロゲンがSEI中に取り込まれることでドナー性が低下し、放電においてSEI中のリチウムイオン

が溶媒和によって電解液中へと速やかに移動することが可能になる。これにより、レート特性が改善する。

[0044] 本実施形態に係る電解液はさらに、化学式（１）で表されるハロゲン化環状炭酸エステルを含むことが好ましい。

[0045] [化3]



[0046] これによれば、化学式（１）で表されるハロゲン化環状炭酸エステルは負極上で良好なSEIを形成してカルボン酸エステルの還元分解を抑制することに加え、フッ素よりも電気陰性度の低いハロゲンがSEI中に取り込まれることでドナー性が低下し、放電においてSEI中のリチウムイオンが溶媒和によって電解液中へと速やかに移動することが可能になる。これにより、レート特性が改善する。

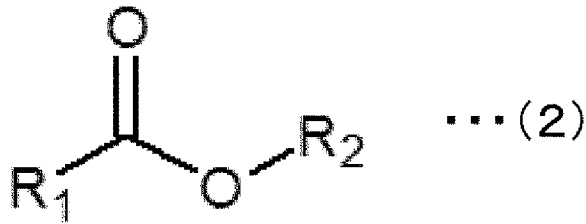
[0047] 本実施形態に係る電解液はさらに、上記ハロゲン化環状炭酸エステルが、電解液中に $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

[0048] これによれば、ハロゲン化環状炭酸エステルの含有量として好適であり、レート特性が更に改善する。

[0049] 本実施形態に係る電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、化学式（２）で表されることが好ましく、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることがより好ましい。

[0050]

[化4]



[0051] これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、レート特性が更に改善する。

[0052] 本実施形態に係る電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、電解液中に50体積%以上90体積%以下含まれることが好ましい。

[0053] これによれば、カルボン酸エステルの比率として好適であり、レート特性が更に改善する。

[0054] 本実施形態に係る電解液はさらに、上記フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンが塩化物イオンであることが好ましい。

[0055] これによれば、ハロゲン化物イオンとして好適であり、レート特性が更に改善する。

[0056] (その他の溶媒)

本実施形態に係る電解液は、上記カルボン酸エステル以外にも一般にリチウムイオン二次電池に用いられている溶媒を用いることができる。上記溶媒としては特に限定はなく、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等の環状カーボネート化合物、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネート化合物、等を任意の割合で混合して用いることができる。

[0057] (電解質)

電解質は、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩であれば特に限定は無く、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビスオキサレートボラート等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

[0058] 以上、本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] [実施例 1]

(正極の作製)

リチウムバナジウム化合物として LiVOPO_4 50 質量部、リチウムニッケル化合物として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 35 質量部、カーボンブラック 5 質量部、PVDF 10 質量部を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させ、正極活物質層形成用のスラリーを調整した。このスラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ金属箔の一面に、正極活物質の塗布量が $9.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、 100°C で乾燥することで正極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、正極を作製した。

[0061] (負極の作製)

天然黒鉛 90 質量部、カーボンブラック 5 質量部、PVDF 5 質量部を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させ、負極活物質層形成用のスラリーを調整した。上記スラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が $6.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、 100°C で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、負極を作製した。

[0062] (電解液の作製)

カルボン酸エステルとしてプロピオン酸エチルを用い、体積比で EC : プロピオン酸エチル = 30 : 70 の組成比となるように調整し、これに $1.0\text{ mol}/\text{L}$ の濃度となるように LiPF_6 を溶解させた。上記の溶液に、ハロゲン化炭酸エステルとして 4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オンを $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol}/\text{L}$ となるように添加し、電解液を作製した。

[0063] (評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製した正極および負極と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れた。このアルミラミネートパックに、上記で作製した電解液を注入した後、真空シールし、評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0064] (5 C レート特性の測定)

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用い、充電レート0.2 C (25℃で定電流充電を行ったときに5時間で充電終了となる電流値)の定電流充電で、電池電圧が4.2 Vとなるまで充電を行った後、放電レート0.2 Cの定電流放電で、電池電圧が2.8 Vとなるまで放電を行い、初回放電容量 C_1 を求めた。続いて、充電レート1 C (25℃で定電流充電を行ったときに1時間で充電終了となる電流値)の定電流充電で、電池電圧が4.2 Vとなるまで充電を行った後、放電レート5 C (25℃で定電流充電を行ったときに0.2時間で充電終了となる電流値)の定電流放電で、電池電圧が2.8 Vとなるまで放電を行い、5 C放電容量 C_2 を求めた。

[0065] 上記で求めた初回放電容量 C_1 および5 C放電容量 C_2 から、下式に従い、5 Cレート特性を求めた。得られた結果を表1に示す。

$$5\text{ Cレート特性} [\%] = C_2 / C_1 \times 100$$

[0066] [実施例2]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例2の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0067] [実施例3]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例3の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0068] [実施例4]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0069] [実施例 5]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0070] [実施例 6]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 6 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0071] [実施例 7]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 6 と同様として、実施例 7 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0072] [実施例 8]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 6 と同様として、実施例 8 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0073] [実施例 9]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 9 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0074] [実施例 10]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 9 と同様として、実施例 10 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0075] [実施例 11]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 9 と同様として、実施例 11 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0076] [実施例 12]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 12 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0077] [実施例 13]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 12 と同様として、実施例 13 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0078] [実施例 14]

電解液の作製で用いたハロゲン化炭酸エステルの添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 12 と同様として、実施例 14 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0079] [実施例 15]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 15 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0080] [実施例 16]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 16 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0081] [実施例 17]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 17 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0082] [実施例 18]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 1 8 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0083] [実施例 1 9]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 1 9 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0084] [実施例 2 0]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 0 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0085] [実施例 2 1]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0086] [実施例 2 2]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0087] [実施例 2 3]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0088] [実施例 2 4]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0089] [実施例 2 5]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0090] [実施例 2 6]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 2 6 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0091] [実施例 2 7]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 3 と同様として、実施例 2 7 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0092] [実施例 2 8]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 3 と同様として、実施例 2 8 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0093] [実施例 2 9]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 3 と同様として、実施例 2 9 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0094] [実施例 3 0]

電解液の組成比を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 3 と同様として、実施例 3 0 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0095] [実施例 3 1]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 3 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0096] [実施例 3 2]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 3 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0097] [実施例 3 3]

電解液の作製で用いたカルボン酸エステルを、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 3 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0098] [実施例 3 4]

正極の作製で用いたりチウムバナジウム化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 3 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0099] [実施例 3 5]

正極の作製で用いたりチウムバナジウム化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、実施例 3 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0100] [比較例 1]

電解液の作製で、ハロゲン化炭酸エステルを添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様として、比較例 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0101] [比較例 2]

電解液の組成比を、カルボン酸エステルを用いず表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、比較例 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0102] [比較例 3]

電解液の組成比を、カルボン酸エステルを用いず表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様として、比較例 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0103] [比較例 4]

電解液の作製で、ハロゲン化炭酸エステルを添加しなかったこと以外は実施例 3 4 と同様として、比較例 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0104] [比較例 5]

電解液の作製で、ハロゲン化炭酸エステルを添加しなかったこと以外は実施例 3 5 と同様として、比較例 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0105] 実施例 2 ～ 3 5、および比較例 1 ～ 5 で作製した評価用リチウムイオン二

次電池について、実施例 1 と同様に、5 C レート特性の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0106] 実施例 1 ～ 3 5 はいずれも、ハロゲン化炭酸エステルを添加しなかった比較例 1 に対し、300 サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

[0107] 実施例 1 ～ 5 の結果から、ハロゲン化炭酸エステルの添加量を最適化することで 5 C レート特性がより改善することが確認された。

[0108] 実施例 6 ～ 1 4 の結果から、ハロゲン化炭酸エステルとして、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは 4, 5-ジクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いると、5 C レート特性がより改善することが確認された。

[0109] 実施例 1 5 ～ 1 7、および実施例 2 2 ～ 2 6 の結果から、カルボン酸の総炭素数を 5 以下とすることで、5 C レート特性がより改善することが確認された。

[0110] 実施例 1 8 ～ 2 1、および実施例 2 7 ～ 3 0 の結果から、電解液の組成を最適化することで、5 C レート特性がより改善することが確認された。

[0111] 実施例 3 1 ～ 3 3 の結果から、カルボン酸エステルとしてプロピオン酸エステルまたは酢酸エステルを使用することで、5 C レート特性がより改善する効果が得られることが確認された。

[0112] 実施例 3 4 ～ 3 5、および比較例 4 ～ 5 の結果から、リチウムバナジウム化合物として LiVOPO_4 を用いた場合、300 サイクル後容量維持率がより改善することが確認された。

[0113]

[表1]

	電解液					正極	5Cレート 維持率 [%]
	ハロゲン化炭酸エステル	ハロゲン化炭酸エステル 添加量 [mol/L]	フッ化物以外の ハロゲン化合物含有量 [mol/L]	カルボン酸エステル (X)	比率 [vol%]	リチウムバナジウム 化合物	
実施例1	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例2	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	71
実施例3	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例4	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例5	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	3.1×10^{-3}	3.1×10^{-3}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	60
実施例6	4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例7	4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	71
実施例8	4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	3.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例9	4-フロモ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	52
実施例10	4-フロモ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	53
実施例11	4-フロモ-1,3-ジオキソラン-2-オン	3.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	52
実施例12	4-ヨード-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	52
実施例13	4-ヨード-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	52
実施例14	4-ヨード-1,3-ジオキソラン-2-オン	3.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	プロピオン酸エチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	51
実施例15	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸メチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例16	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸プロピル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	70
実施例17	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸ブチル	EC:X=20:80	LiVPO ₄	66
実施例18	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=26:74	LiVPO ₄	66
実施例19	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=25:75	LiVPO ₄	70
実施例20	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=5:95	LiVPO ₄	70
実施例21	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=4:96	LiVPO ₄	66
実施例22	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸メチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	70
実施例23	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	71
実施例24	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸プロピル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	71
実施例25	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸ブチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	70
実施例26	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸ペンチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	66
実施例27	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸エチル	EC:X=26:74	LiVPO ₄	65
実施例28	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸エチル	EC:X=25:75	LiVPO ₄	71
実施例29	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸エチル	EC:X=5:95	LiVPO ₄	70
実施例30	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸エチル	EC:X=4:96	LiVPO ₄	65
実施例31	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	酢酸ブチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	60
実施例32	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	古草酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	60
実施例33	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	ビバル酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	59
実施例34	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	67
実施例35	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	67
比較例1	-	-	-	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	35
比較例2	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	-	EC:DEC=30:70	LiVPO ₄	33
比較例3	4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	-	EC:EMC=30:70	LiVPO ₄	36
比較例4	-	-	-	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	LiVPO ₄	42
比較例5	-	-	-	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	41

産業上の利用可能性

[0114] 本発明により、レート特性を改善することが可能なリチウムイオン二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウムイオン二次電池が提供される。

符号の説明

[0115] 10…正極、12…正極集電体、14…正極活物質層、18…セパレータ、20…負極、22…負極集電体、24…負極活物質層、30…積層体、50…ケース、60、62…リード、100…リチウムイオン二次電池。

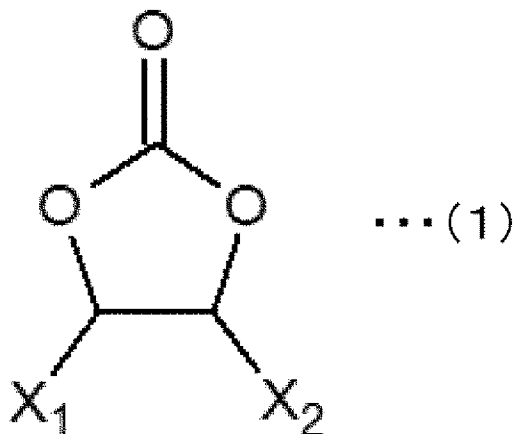
請求の範囲

[請求項1] カルボン酸エステルおよび、フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンを $2.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含むリチウムイオン二次電池用非水電解液。

[請求項2] 前記電解液が、下記化学式（1）で表されるハロゲン化環状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

（ここで、 X_1 および X_2 はフッ素を除くハロゲンまたは水素を示す。ただし、 X_1 と X_2 のどちらか一方はフッ素を除くハロゲンである。）

[化1]

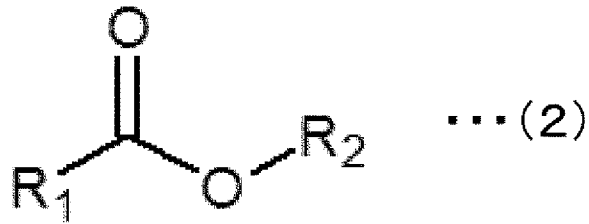


[請求項3] 前記ハロゲン化環状炭酸エステルが、電解液中に $1.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

[請求項4] 前記カルボン酸エステルが、下記化学式（2）で表されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。

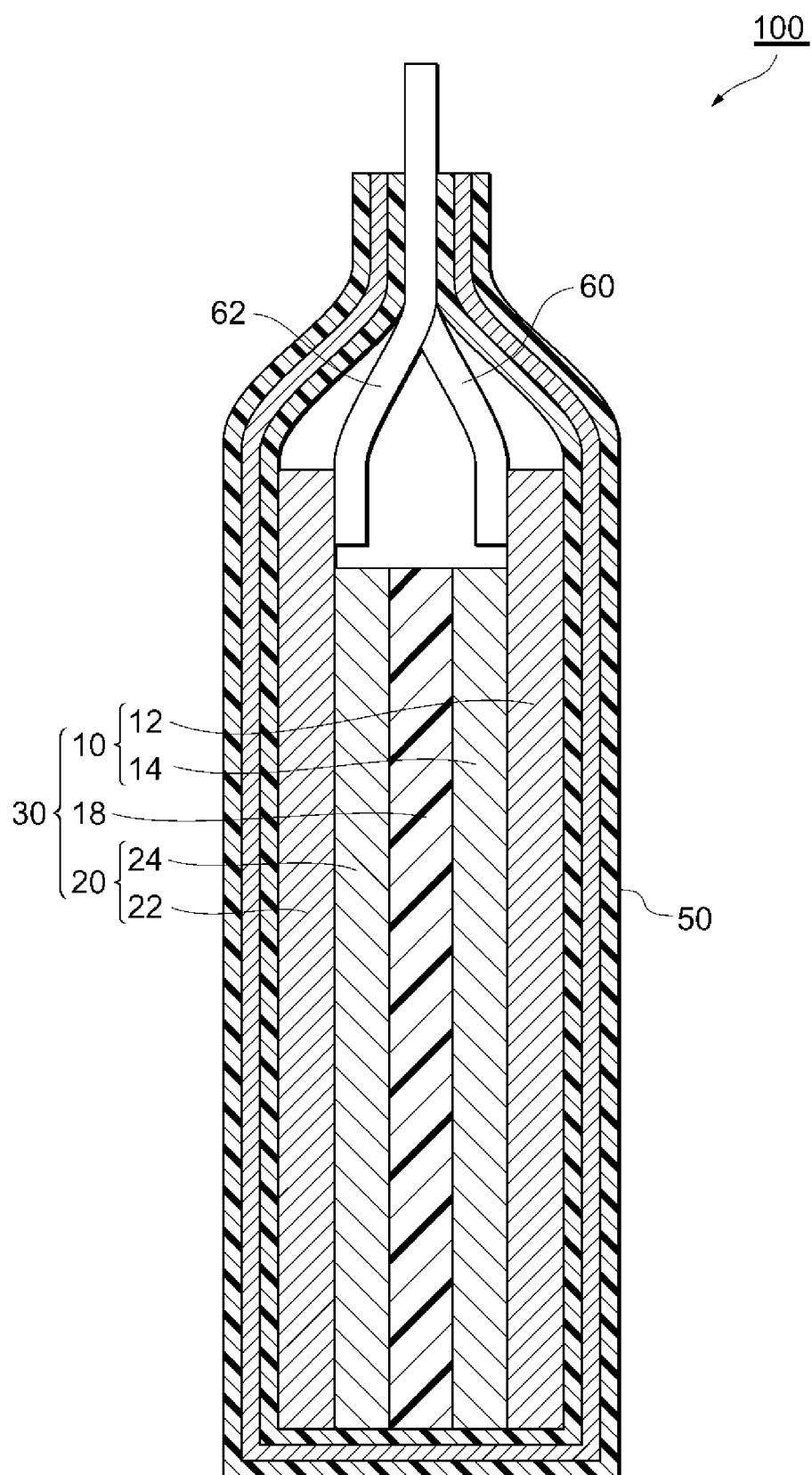
（ここで、 R_1 および R_2 は炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基または置換アルキル基であり、 R_1 と R_2 の炭素数の合計が5以下である。）

[化2]



- [請求項5] 前記カルボン酸エステルが、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。
- [請求項6] 前記フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンが、塩化物イオンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液。
- [請求項7] 正極と、負極と、上記正極と上記負極の間に位置するセパレータと、請求項1乃至6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用非水電解液とを備えるリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記正極がリチウムバナジウム化合物を含むことを特徴とする請求項7に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記リチウムバナジウム化合物が LiVOPO_4 であることを特徴とする請求項8に記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01M4/58 (2010.01) i,
H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0569

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y	JP 2015-92476 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 14 May 2015, claims 1-15, paragraphs [0019], [0066]-[0068], examples 1-12 (Family: none)	1-3, 5-7 1-9
X Y	WO 2017/065145 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 20 April 2017, claims 1-17, examples 1-16 & CN 108140891 A & KR 10-2018-0064523 A	1, 4-7 8-9
Y	JP 2008-140760 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 19 June 2008, paragraphs [0010]-[0023], examples, comparative examples & US 2007/0287071 A1, paragraphs [0012]-[0029], examples, comparative examples & CN 101090165 A	1-9



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
30 November 2018 (30.11.2018)

Date of mailing of the international search report
11 December 2018 (11.12.2018)

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/JP2018/034090

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 2016-85837 A (TDK CORPORATION) 19 May 2016, claim 3 (Family: none)	8-9
A	JP 2017-152126 A (TDK CORPORATION) 31 August 2017, paragraph [0063] (Family: none)	1-9
A	JP 2017-82303 A (TDK CORPORATION) 18 May 2017, paragraph [0051] (Family: none)	1-9
A	JP 2009-164052 A (SONY CORP.) 23 July 2009, paragraph [0034] (Family: none)	1-9
E, X	WO 2018/179884 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 04 October 2018, example 7 (Family: none)	1, 4-7

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, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y	JP 2015-92476 A (旭化成株式会社) 2015.05.14, 請求項 1-15、段落 0019, 0066-0068、実施例 1-12 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 1-9
X Y	WO 2017/065145 A1 (セントラル硝子株式会社) 2017.04.20, 請求項 1-17、実施例 1-16 & CN 108140891 A & KR 10-2018-0064523 A	1, 4-7 8-9
Y	JP 2008-140760 A (三洋電機株式会社) 2008.06.19, 段落 0010-0023、実施例、比較例 & US 2007/0287071 A1, [0012]-[0029], Examples, Comparative Examples & CN 101090165 A	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.2018

国際調査報告の発送日

11.12.2018

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)

宮田 透

4 X

1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-85837 A (TDK株式会社) 2016.05.19, 請求項3 (ファミリーなし)	8-9
A	JP 2017-152126 A (TDK株式会社) 2017.08.31, 段落 0063 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2017-82303 A (TDK株式会社) 2017.05.18, 段落 0051 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-164052 A (ソニー株式会社) 2009.07.23, 段落 0034 (ファミリーなし)	1-9
E, X	WO 2018/179884 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 2018.10.04, 実施例7 (ファミリーなし)	1, 4-7