

(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)



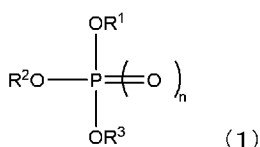
(10) 国際公開番号

WO 2020/116601 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047753
- (22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)
- (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 2018-229156 2018年12月6日(06.12.2018) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 藍子 (WATANABE, Aiko);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 丸 直人 (MARU, Naoto); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 2 1ビル8階 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,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系電解液二次電池



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolytic solution secondary battery having a superior balance among cycle characteristics, output characteristics, and battery swelling. This nonaqueous electrolytic solution secondary battery includes a nonaqueous electrolytic solution, a negative electrode, and a positive electrode. The negative electrode contains Si atoms. The nonaqueous electrolytic solution contains a nonaqueous solvent, a compound (1) represented by formula (1), and a carbonate having an unsaturated bond. The contained amount of the compound (1) with respect to the total amount of the nonaqueous electrolytic solution is 0.07-15.0 mass%. The contained amount of the carbonate having an unsaturated bond with respect to the total amount of the nonaqueous electrolytic solution is 0.2-8.0 mass%. In the negative electrode, the proportion of an active material (A) containing SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) with respect to the total amount of active materials is not more than 9.0 mass%. In the formula: R^1 - R^3 each independently represent a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms and optionally including a hydrogen atom or a halogen atom; at least one of R^1 - R^3 represents an alkyl group having 1-10 carbon atoms and including a halogen atom; and n represents 0 or 1.

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：サイクル特性、出力特性及び電池膨れのバランスに優れる非水系電解液二次電池を提供する。非水系電解液、負極及び正極を含み、該負極がSi原子を含む非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、非水溶媒、式(1)で表される化合物(1)及び不飽和結合を有するカーボネートを含む、かつ非水系電解液全体に対する化合物(1)の含有量が0.07質量%以上15.0質量%以下であり、非水系電解液全体に対する不飽和結合を有するカーボネートの含有量が0.2質量%以上8.0質量%以下であり、かつ該負極において活物質全体に対する SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)を含む活物質(A)の割合が9.0質量%以下である。上記式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つは、ハロゲン原子を有する炭素数1～10のアルキル基であり、nは0又は1である。

明 細 書

発明の名称：非水系電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液二次電池に関する。より具体的には、本発明は、サイクル特性を維持しながら、出力特性及び電池膨れのバランスに優れた非水系電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン等の電源から自動車用等の駆動用車載電源や定置用大型電源等の広範な用途において、リチウム二次電池等の非水系電解液二次電池が実用化されている。それに伴い、非水系電解液二次電池に対しては、電池特性、例えばサイクル特性、入出力特性、保存特性、連続充電特性、安全性等の諸特性を高い水準で達成することが求められている。また、近年においては、車載用電池において航続距離の拡大に向けた高容量化への要求がますます高くなっている。

[0003] 高容量化を達成するため、負極活物質として合金系活物質、特にS i原子を含む活物質の使用が検討されている。これまでに、高容量が期待されるS i原子を含む活物質を負極として用いた非水系電解液二次電池のサイクル特性を改善するために、非水系電解液の添加剤としてリン酸エステル化合物を用いることが提案されている。例えば、特許文献1には、非水系電解液にリン酸トリス（2，2，2-トリフルオロエチル）を含有させることにより、サイクル特性を向上させる技術が開示されている。特許文献2は、非水系電解液中に（亜）リン酸トリス（2，2，2-トリフルオロエチル）を含有し、負極は黒鉛を用いた技術を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO 2016／063902

特許文献2：特開2011-49152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者等の検証によれば、上記特許文献1の技術では、サイクル特性の向上が不十分であるという問題点が見出された。このように、S i 原子を含む活物質を負極として用いた非水系電解液二次電池は、一般的にサイクル特性が問題となるが、本発明者等が検討したところ、サイクル特性を維持しながら、さらに出力特性や電池膨れを改善することが、より困難かつ重要な課題であることを見出した。

[0006] 一方、上記特許文献2では、負極としてS i 原子を含む活物質を使用することは記載されているものの、具体的な評価や検証はなされておらず、それゆえにS i 原子を含む活物質を使った場合に重要となる、サイクル特性を維持しながら、さらに電池膨れを改善することについては課題として認識されておらず具体的な検討もなされていない。

[0007] すなわち、本発明の課題は負極としてS i 原子を含む非水系二次電池において、サイクル特性を維持しながら、出力特性や電池膨れを改善したものを提供することにある。

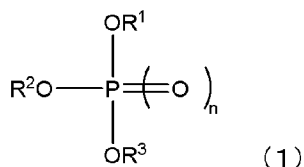
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、S i 原子を含む活物質を含む負極を用いる非水系電解液二次電池であって、非水系電解液にリン酸エステル化合物と不飽和結合を有するカーボネートをそれぞれ特定量含有し、かつ負極がS i O_xを含む活物質を含み、その含有量を特定量以下とすることで、上記問題を解決し得ることを見出した。即ち、本発明は以下の態様を提供する。

[0009] [1] 非水系電解液、負極及び正極を含み、該負極がS i 原子を含む非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、非水溶媒、下記式(1)で表される化合物(1)及び不飽和結合を有するカーボネートを含有し、かつ非水系電解液全体に対する化合物(1)の含有量が0.07質量%以上15.0質量%以下であり、非水系電解液全体に対する不飽和結合を有するカーボ

ネートの含有量が0.2質量%以上8.0質量%以下であり、かつ該負極において活物質全体に対する SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)を含む活物質(A)の割合が9.0質量%以下である非水系電解液二次電池。

[0010] [化1]



[0011] (上記式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも1つは、ハロゲン原子を有する炭素数1～10のアルキル基であり、 n は0又は1である。)

[0012] [3] 前記式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも一つが、トリフルオロエチル基又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基である、[1]又は[2]に記載の非水系電解液二次電池。

[0013] [4] 前記化合物(1)が、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、亜リン酸トリス(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-2-プロピル)及び亜リン酸トリス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)からなる群より選ばれる少なくとも一種である、[1]乃至[3]のいずれか一つに記載の非水系電解液二次電池。

[0014] [5] 前記不飽和結合を有するカーボネートが、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、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも一種である、[1]乃至[4]のいずれか一つに記載の非水系電解液二次電池。

[0015] [6] 前記非水系電解液が、ジイソシアネート化合物、F-S結合を有するリチウム塩及びシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物をさらに含む、[1]乃至[5]のいずれか一つに記載の非水系電解液二

次電池。

[0016] [7] 前記負極が、活物質として炭素材を主成分とする活物質（B）を含み、かつ該活物質（B）の含有量が前記活物質（A）と該活物質（B）との合計量に対して90.0質量%以上99.9質量%以下である、[1]乃至[6]のいずれか一つに記載の非水系電解液二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、 SiO_x を含む活物質を含む負極を用いた非水系電解液二次電池であって、サイクル特性を維持しながら、出力特性及び電池膨れのバランスに優れた非水系電解液二次電池を提供することができる。

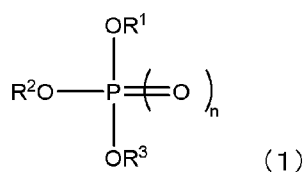
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。以下の説明は、本発明の一例（代表例）であり、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

[0019] [非水系電解液二次電池]

本実施形態の非水系電解液二次電池は、非水系電解液、負極及び正極を含み、該負極が Si 原子を含む非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、非水溶媒、下記式（1）で表される化合物（1）及び不飽和結合を有するカーボネート含有し、かつ非水系電解液全体に対する化合物（1）の含有量が0.07質量%以上15.0質量%以下であり、非水系電解液全体に対する不飽和結合を有するカーボネートの含有量が0.2質量%以上8.0質量%以下であり、かつ該負極において活物質全体に対する SiO_x を含む活物質（A）の割合が9.0質量%以下のものである。

[0020] [化2]

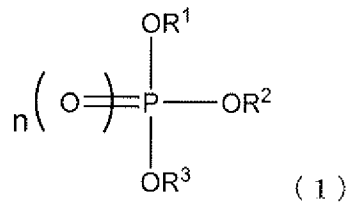


[0021] （上記式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有し

ていてもよい炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも 1 つは、ハロゲン原子を有する炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、 n は 0 又は 1 である。)

なお、当然ながら、下記式は上記式 (1) と同じ化合物を示す。

[化3]



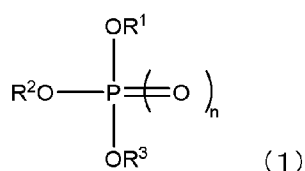
[0022] 本実施形態の非水系電解液二次電池は、 SiO_x を含む活物質を含む負極を用いながらも、サイクル特性を維持しながら、出力特性及び電池膨れのバランスに優れるという効果を奏する。本発明がこのような効果を奏する理由は定かではないが、次の理由によるものと推定される。本実施形態に用いる非水系電解液に含まれる式 (1) で表される化合物は、負極に含まれる SiO_x と特異的な反応を起こし、 SiO_x 表面に化合物 (1) が結合すると考えられる。(一般的に有機リン酸エステルは酸化物表面と反応することが知られているが、負極活物質 SiO_x に対しても化合物 (1) は表面と特異的な反応を起こすと考えられる。) その後、電位の低下とともに化合物 (1) に含まれるハロゲン原子を起点として還元分解反応が生成し、その還元過程での中間体が不飽和結合を有するカーボネートとさらに反応することで、 SiO_x 表面に高密着で不動態性の高い被膜を形成すると考えられる。そのとき、化合物 (1) と不飽和結合を有するカーボネートがお互いに過不足なく反応することで初めて、 SiO_x 表面に良好な被膜が適切な量形成され则认为られるため、適切な濃度範囲で化合物 (1) と不飽和結合を有するカーボネートを非水系電解液に含有させる必要がある。 SiO_x 表面に形成された被膜は、活物質の体積変化による、活物質と電解液との反応を抑制すると推定される。通常、非水系電解液二次電池では、充放電により負極が体積変化し、その際に電解液が還元分解されるが、この副反応が、容量維持率の低

下、充放電後の出力低下及び電池膨れ等の劣化の一因であった。特に、負極として SiO_x 原子を含む活物質を用いた場合、この体積変化が大きく、副反応による前期劣化が著しく進行するが、本実施形態に用いる非水系電解液により、活物質上に高密着な被膜が形成されることで、電解液の副反応が抑制され、前記劣化を抑制するものと推定される。また、 SiO_x を含む活物質が特定量以下であることで、前記被膜が活物質の表面上に十分に形成でき、効果が発現するものと推定される。

[0023] <1. 非水系電解液>

本実施形態に用いる非水系電解液は、非水溶媒、下記式(1)で表される化合物(1)及び不飽和結合を有するカーボネートを含有し、その含有量がそれぞれ非水系電解液全量に対して0.07質量%以上15.0質量%以下であるものである。

[0024] [化4]



[0025] (上記式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも1つは、ハロゲン原子を有する炭素数1～10のアルキル基であり、 n は0又は1である。)

[0026] <1-1. 化合物(1)>

本実施形態に用いる非水系電解液は、化合物(1)を含有する。前記式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも1つは、ハロゲン原子を有する炭素数1～10のアルキル基であり、 n は0又は1である。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素が挙げられ、これらの中でもフッ素が好ましい。

[0027] 特に、前記式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が、それぞれ独立に水素原子、ハ

ロゲン原子を有する炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基であることが好ましく、フッ素を有する炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基であることがより好ましい。SiO_xとの反応部位である P 原子周囲の立体障害が小さく、また還元反応により、良好な被膜成分と考えられるフッ化リチウムを形成する効果があるからである。より具体的には、R¹～R³の少なくとも 1 つが、トリフルオロエチル基又は 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基であることが好ましく R¹～R³は全てトリフルオロエチル基又は 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基であることがより好ましい。化合物 (1) としては、リン酸トリス (2, 2, 2-トリフルオロエチル)、亜リン酸トリス (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-2-プロピル) 及び亜リン酸トリス (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが特に好ましい。

[0028] 化合物 (1) の非水系電解液中の含有量は、0.07 質量%以上 15.0 質量%以下である。化合物 (1) の非水系電解液中の含有量は、0.1 質量%以上であることが好ましく、0.4 質量%以上であることがより好ましく、0.8 質量%以上であることがさらに好ましく、1.1 質量%以上であることがことさらに好ましく、1.5 質量%以上であることが特に好ましく、2.0 質量%以上であることが特に好ましく、一方、12.0 質量%以下であることが好ましく、10.0 質量%以下であることがより好ましく、7.0 質量%以下であることがさらに好ましく、5.0 質量%以下であることがことさらに好ましく、4.0 質量%以下であることが特に好ましく、3.5 質量%以下であることが最も好ましい。化合物 (1) の含有量が、上記下限値以上であると、電池膨れが抑制される傾向にあり、上記上限値以下であると電池特性のバランスが良好になる。

[0029] <1-2. 不飽和結合を有するカーボネート>

本実施形態に用いる非水系電解液は、不飽和結合を有するカーボネートを含有する。より具体的には、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、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0030] 不飽和結合を有するカーボネートの非水系電解液中の含有量は、0.2質量%以上8.0質量%以下である。また、0.3質量%以上であることがより好ましく、一方、5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。この化合物の濃度が上記範囲内であると、化合物(1)と組み合わせて用いる不飽和結合を有するカーボネートによる相乗効果がさらに発現し易くなる。

[0031] <1-3. 非水溶媒>

本実施形態に用いる非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、後述する電解質を溶解する非水溶媒を含有する。ここで用いる非水溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、好ましくは、飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、及びスルホン系化合物から選ばれる少なくとも1つが挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0032] <1-3-1. 飽和環状カーボネート>

飽和環状カーボネートとしては、炭素数2~4のアルキレン基を有するものが挙げられる。具体的には、炭素数2~4の飽和環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から好ましい。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有してもよい。

[0033] 飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著し

く損なわない限り任意であるが、1種を単独で用いる場合の含有量の下限は、非水溶媒100体積%中、通常3体積%以上、好ましくは5体積%以上である。この範囲とすることで、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。また上限は、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。この範囲とすることで、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液二次電池の入出力特性を更に向上させたり、サイクル特性や保存特性といった耐久性が更に向上させたりできるために好ましい。

[0034] <1-3-2. 鎖状カーボネート>

鎖状カーボネートとしては、炭素数3~7のものが好ましい。具体的には、炭素数3~7の鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジー n -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 n -プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルー n -プロピルカーボネート、 n -ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、 t -ブチルメチルカーボネート、エチルー n -プロピルカーボネート、 n -ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、 t -ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジー n -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 n -プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルー n -プロピルカーボネートが好ましく、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが特に好ましい。

[0035] また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある。）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下であり、好ましくは4以下である。フッ素化鎖状カ

ーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0036] 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。

[0037] 鎖状カーボネートの含有量は特に限定されないが、非水溶媒100体積%中、通常15体積%以上であり、好ましくは20体積%以上、より好ましくは25体積%以上である。また、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。鎖状カーボネートの含有量を上記範囲とすることによって、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては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良好な範囲としやすくなる。また、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、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良好な範囲としやすくなる。

[0038] <1-3-3. 鎖状カルボン酸エステル>

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、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、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。これらの中でも、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、及びサイクルや保存といった耐久試験時の電池膨れの抑制の観点から好ましい。

[0039] <1-3-4. 環状カルボン酸エステル>

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等が挙げられる。これらの中でも、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池特性向上の点から特に好ましい。

[0040] <1-3-5. エーテル系化合物>

エーテル系化合物としては、炭素数3～10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。

[0041] 炭素数3～10の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ(2-フルオロエチル)エーテル、ジ(2, 2-ジフルオロエチル)エーテル、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(2-フルオロエチル)エーテル、エチル(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)エーテル、エチル-n-プロピルエーテル、エチル(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、2-フルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2-フルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、2,

2, 2-トリフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ-n-プロピルエーテル、(n-プロピル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル)(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル)(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-

n-プロピル) 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、メトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、メトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、メトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジエトキシメタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、エトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、エトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2-フルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、メトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、メトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、メトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジエトキシエタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、エトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2-フルオロエトキシ)エタン、(2-フルオロエトキシ)(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、(2-フルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)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メチルエーテル等が挙げられる。

[0042] 環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、2-メチルー1, 3-ジオキサン、4-メチルー1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化化合物が挙げられる。これらの中でも、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メチルエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、リチウムイオン解離性を向上させる点で好ましい。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。

[0043] <1-3-6. スルホン系化合物>

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。

[0044] 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。これらの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。

[0045] 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。

[0046] これらの中でも、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、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。

[0047] 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、トリフルオロメチル-n-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-t-ブチルスルホン、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、ペンタフルオロエチルー *n*－ブチルスルホン、ペンタフルオロエチルー *t*－ブチルスルホン等が挙げられる。

[0048] これらの中でも、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。

[0049] <1－4. 電解質>

本実施形態に用いる非水系電解液は通常、電解質が含まれる。特に、本実施形態が提供する非水系電解液二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、通常リチウム塩が含まれる。

[0050] 本実施形態に用いる非水系電解液に用いることができるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3)\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等が挙げられる。これらは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なお、本明細書においては、F－S結合を有するリチウム塩は、後述の(B)F－S結

含有するリチウム塩に分類する。

[0051] 本実施形態に用いる非水系電解液の最終的な組成中におけるリチウム塩等の電解質の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、好ましくは 0.5 mol/L 以上であり、より好ましくは 0.6 mol/L 以上であり、更に好ましくは 0.7 mol/L 以上であり、一方、好ましくは 3 mol/L 以下であり、より好ましくは 2 mol/L 以下であり、更に好ましくは 1.8 mol/L 以下である。リチウム塩の含有量が上記範囲内であることによりイオン電導度を適切に高めることができる。

[0052] なお、以上に挙げたリチウム塩の含有量を測定する方法としては特に制限はなく、公知の方法を任意に用いることができる。このような方法としては例えば、イオンクロマトグラフィー、 ^1F 磁気共鳴分光法等が挙げられる。

[0053] <1-5. その他の添加剤>

本実施形態に用いる非水系電解液は、以上に挙げた各種化合物の他に、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等のシアノ基を有する化合物；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、無水コハク酸、無水マレイン酸等のカルボン酸無水物化合物；1,3-プロパンスルホン等のスルホン酸エステル化合物；ジフルオロリン酸リチウム等のリン酸塩；等が添加されていてもよい。ただし、ここで挙げたジフルオロリン酸リチウムはリチウム塩に該当するものであるが、非水系電解液に使用される非水溶媒に対する電離度の観点から電解質として扱わず、添加剤と位置付けるものとする。また過充電防止剤として、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、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、ジフ

エニルエーテル、ジベンゾフラン等の各種添加剤を本発明の効果を著しく損なわない範囲で配合することができる。これらの化合物は適宜組み合わせて用いてもよい。

[0054] 本実施形態に用いる非水系電解液において、添加効果が特に高く、効果が相乗的に発揮される、特に好ましいその他の添加剤として、(A) イソシアネート化合物、(B) F-S結合を有するリチウム塩、(C) シラン化合物が挙げられる。これらは不飽和結合を有するカーボネートと同様、化合物(1)の還元過程での中間体と反応し、被膜成分として取り込まれることで、被膜の特性をさらに良好なものにすると考えられる。

[0055] <1-5-1. (A) イソシアネート化合物>

イソシアネート化合物としては、分子内にイソシアネート基を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。具体例としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート等の炭素-炭素不飽和結合を有するモノイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等のジイソシアネート化合物、ジイソシアナトスルホン、(オルト-, メタ-, パラ-)トルエンスルホニルイソシアネート等のスルホニルイソシアネート化合物などが挙げられる。またイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートモノマーを多価アルコールに付加したアダクト体、三量体のイソシアヌレート体、ビウレット体でもよい。好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等のジイソシアネート化合物、アリルイソシアネート、ジイソシアナトスルホン、(オルト-, メタ-, パラ-)トルエンスルホニルイソシアネートであり、特に好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンである。

[0056] <1-5-2. (B) F-S結合を有するリチウム塩>

(B) F-S結合を有するリチウム塩としては、分子内にF-S結合を有

するリチウム塩であれば特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意のものを用いることができる。例えば、

フルオロスルホン酸リチウム塩 (LiFSO_3) ;

リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等のフルオロスルホニルイミドリチウム塩類 ;

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等のフルオロスルホニルメチドリチウム塩類 ;

$\text{LiBF}_3(\text{FSO}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{FSO}_2)_4$ 等のフルオロスルホニルボレートリチウム類 ; 等が挙げられるが、これらに特に限定されない。(B) F-S結合を有する塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、 LiFSO_3 と $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ が好ましく、特に LiFSO_3 が好ましい。

[0057] <1-5-3. (C) シラン化合物>

シラン化合物としては、分子内にケイ素原子を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。具体例としては、

メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、ジ-tert-ブチルシラン、ジ-tert-ブチルメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、トリメチルビニルシラン、トリメチルアリルシラン、ジアリルジメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラtert-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等の有機モノシラン化合物 ;

ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、テトラメチルジフェニルジシラン、テトラフェニルジメチルジシラン、ジフルオロテトラメチルジシラ

ン、ジクロロテトラメチルジシラン、トリクロロトリメチルジシラン、テトラクロロジメチルジシラン、ジメトキシテトラメチルジシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラメトキシジメチルジシラン、テトラフルオロジメチルジシラン等のジシラン化合物；

ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、テトラメチルー1，3-ジビニルジシロキサン、テトラメチルー1，3-ジアリルジシロキサン等の有機シロキサン化合物；

などが挙げられる。

好ましくは、トリメチルビニルシラン、トリメチルアリルシラン等の、ビニル基、アルケニレン基、アルキニレン基等の炭素-炭素不飽和結合を有するモノシラン化合物；テトラメチルー1，3-ジビニルジシロキサン、テトラメチルー1，3-ジアリルジシロキサン等の、ビニル基、アルケニレン基、アルキニレン基等の炭素-炭素不飽和結合を有するシロキサン化合物；ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン等のジシラン化合物；であり、より好ましくは、トリメチルビニルシラン、トリメチルアリルシラン等のアルケニルアルキルシラン化合物；ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン等の無置換のジシラン化合物；であり、

特に好ましくは、トリメチルビニルシラン、ヘキサメチルジシランである。

[0058] 本明細書において、非水系電解液の組成とは、非水系電解液製造時、非水系電解液の電池への注液時点又は電池として出荷された何れかの時点での組成を意味する。

すなわち、非水系電解液は、非水系電解液を調製する際に各構成成分の比率が予め既定した組成となるように混合すればよい。また、非水系電解液を調製した後で、非水系電解液そのものを分析に供して組成を確認することができる。また、完成した非水系電解液二次電池から非水系電解液を回収して、分析に供してもよい。非水系電解液の回収方法としては、電池容器の一部又は全部を開封し、或いは電池容器に孔を設けることにより、電解液を採取

する方法が挙げられる。開封した電池容器を遠心分離して電解液を回収してもよいし、抽出溶媒（例えば、水分量が10ppm以下まで脱水したアセトニトリル等が好ましい）を開封した電池容器に入れて又は電池素子に抽出溶媒を接触させて電解液を抽出してもよい。このような方法にて回収した非水系電解液を分析に供することができる。また、回収した非水系電解液は分析に適した条件とするために希釈して分析に供してもよい。

[0059] 非水系電解液の分析方法としては、具体的には核磁気共鳴（以下、NMRと省略することがある）、ガスクロマトグラフィーやイオンクロマトグラフィー等の液体クロマトグラフィー等による分析が挙げられる。以下、NMRによる分析方法を説明する。不活性雰囲気下で、非水系電解液を10ppm以下まで脱水した重溶媒中に溶解させ、NMR管に入れてNMR測定を行う。また、NMR管として二重管を用い、一方に非水系電解液を入れ、もう一方に重溶媒を入れて、NMR測定を行ってもよい。重溶媒としては、重アセトニトリルや重ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。非水系電解液の構成成分の濃度を決定する場合は、重溶媒中に規定量の標準物質を溶解させて、スペクトルの比率から各構成成分の濃度を算出することができる。また、予め非水系電解液を構成する成分の一種以上の濃度を、ガスクロマトグラフィーのような別の分析手法で求めておき、濃度既知の成分とそれ以外の成分とのスペクトル比から濃度を算出することもできる。用いる核磁気共鳴分析装置は、400MHz以上の磁場を有するものが好ましい。測定核種としては ^1H 、 ^{31}P 、 ^{19}F 等が挙げられる。

これらの分析手法は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよい。

[0060] <2. 負極>

本実施形態に用いる負極は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)を含む活物質(A)を含み、活物質全体に対する活物質(A)の割合が9.0質量%以下であるものである。また、活物質としてさらに、炭素材を主成分とする活物質(B)を含むことが好ましい。

[0061] <2-1. 活物質 (A)>

本実施形態に用いる負極は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) を含む活物質 (A) を含む。

[0062] SiO_x における x は、より好ましくは 0.7 以上 1.3 以下であり、特に好ましくは 0.8 以上 1.2 以下である。 x が上記範囲であると、 Li イオン等のアルカリイオンの出入りのしやすい高活性な非晶質の SiO_x となる。負極活物質中の SiO_x における x は、例えば、アルカリ熔融や希フッ化水素酸で溶解した水溶液の誘導結合プラズマ発光分析法またはモリブデン青吸光光度法による Si の定量分析、並びに酸素窒素水素分析装置または酸素窒素分析装置による O の定量分析により求めることができる。

また、 SiO_x は Si の微結晶を含むことが好ましい。なお、この微結晶は通常、ゼロ価の Si 原子である。なお、 SiO_x は、表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた複合型の SiO_x 粒子であってもよい。ここで、「表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた」とは、炭素層が酸化珪素粒子の表面の一部又は全部を層状に覆う形態のみならず、炭素層が表面の一部又は全部に付着・添着する形態をも包含する。炭素層は、表面の全部を被覆するように備えていてもよく、一部を被覆あるいは付着・添着してもよい。さらに、 SiO_x に Si 、 O 以外の元素がドーピングされていてもよい。 Si 、 O 以外の元素がドーピングされた SiO_x は、粒子内部の化学構造が安定化することにより、非水系電解液二次電池の初期充放電効率、サイクル特性の向上が見込まれる。ドーピングされる元素は通常、周期表第 18 族以外の元素であれば任意の元素から選ぶことができるが、 Si 、 O 以外の元素がドーピングされた SiO_x がより安定であるためには周期表第 4 周期までの元素が好ましい。具体的には、周期表第 4 周期までのアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Al 、 Ga 、 Ge 、 N 、 P 、 As 、 Se 等の元素から選ぶことができる。 Si 、 O 以外の元素がドーピングされた SiO_x のリチウムイオン受け入れ性を向上させるためには、ドーピングされる元素は周期表第 4 周期までのアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましく、 Mg 、

C a、L i がより好ましく、L i が更に好ましい。これらは1種のみでも用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。

[0063] 負極活物質全体に対する活物質（A）の割合は、9.0質量%以下である。より具体的には3.0質量%以上8.0質量%以下であることが好ましい。活物質（A）の割合が上記範囲のとき、本実施形態に用いる非水系電解液との組み合わせにおいて、相乗効果がさらに発現し易くなる。

[0064] <2-2. 活物質（B）>

本実施形態に用いる負極は、炭素材を主成分とする活物質（B）を含むことが好ましい。炭素材を主成分とするとは、活物質（B）に占める炭素材の割合が50質量%以上である状態を意味する。活物質（B）としては、黒鉛、非晶質炭素、黒鉛化度の小さい炭素質物が挙げられる。黒鉛の種類としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。また、これらを炭素質物、例えば非晶質炭素や黒鉛化物で被覆したものをを用いてもよい。非晶質炭素としては、例えば、バルクメソフェーズを焼成した粒子や、炭素前駆体を不融化処理し、焼成した粒子が挙げられる。黒鉛化度の小さい炭素質物粒子としては、有機物を通常2500℃未満の温度で焼成したものが挙げられる。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併用してもよい。

[0065] 活物質（B）の含有量は、活物質（A）と活物質（B）との合計量に対して90.0質量%以上99.9質量%以下であることが好ましい。活物質（B）の含有量が上記範囲のとき、本実施形態に用いる非水系電解液との組み合わせにおいて、相乗効果がさらに発現し易くなる。

[0066] 負極活物質組成の確認方法としては、負極の原料スラリーを作製する際に各構成成分の比率を予め既定すればよい。また、負極を作製した後で、電極そのものを分析に供して組成を確認してもよい。また、負極を作製した後で、電極そのものを分析に供する際に、完成した電池から負極を取り出してもよい。具体的には電池を十分に放電させたうえで、不活性雰囲気下で電池を解体して負極を取り出し、十分脱水した電解液溶媒（10ppm以下まで脱

水したジメチルカーボネート等が好ましい) で電極を洗浄、乾燥する。

[0067] 負極活物質中の SiO_x 含有量の分析方法として、アルカリ熔融や希フッ化水素酸で溶解した水溶液の誘導結合プラズマ発光分析法またはモリブデン青吸光光度法による Si 原子の定量分析、並びに酸素窒素水素分析装置または酸素窒素分析装置による O 原子の定量分析が挙げられる。負極活物質に炭素材が含まれる場合は、 C 原子の定量として炭素硫黄分析装置または有機元素分析装置での分析が挙げられる。

[0068] <3. 正極>

本実施形態に係る非水系二次電池の正極の活物質として用いられる正極材料としては、例えば、基本組成が LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物、二酸化マンガン等の遷移金属酸化物、並びにこれらの複合酸化物混合物等を用いればよい。さらには TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 FeO_2 、 GeO_2 及び $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等を用いればよく、容量密度の観点から、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 等が特に好ましい。

[0069] <4. セパレータ>

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

[0070] セパレータの材料や形状については特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、本実施形態に用いる非水系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。

[0071] 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、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。これらの中でも好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。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。

[0072] 上記セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。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、非水系電解液二次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。

[0073] さらに、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%以上がより好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がより好ましい。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。

[0074] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0075] 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類、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0076] 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。前記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて前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。

[0077] <5. 導電材>

上述の正極及び負極は、導電性の向上のために、導電材を含むことがある。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質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。

[0078] 導電材は、正極材若しくは負極材の100質量部に対し、通常 0.01 質量部以上、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは1質量部以上、また、通常50質量部以下、好ましくは30質量部以下、より好ましくは15質量部以下含有するように用いられる。含有量が上記範囲よりも下回ると、導電性が不十分となる場合がある。また、上記範囲よりも上回ると、電池容量が低下する場合がある。

[0079] <6. 結着剤>

上述の正極及び負極は、結着性の向上のために、結着剤を含むことがある。結着剤は、非水系電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に限定されない。

[0080] 塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であればよいが、具体例としては、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、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)、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・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(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。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。

[0081] 結着剤の割合は、正極材若しくは負極材の100質量部に対し、通常0.1質量部以上であり、1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましく、また、通常50質量部以下であり、30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、8質量部以下がさらに好ましい。結着剤の割合が、上記範囲内であると電極の結着性を十分保持でき電極の機械的強度が保たれ、サイクル特性、電池容量及び導電性の点から好ましい。

[0082] <7. 液体媒体>

スラリーを形成するための液体媒体としては、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。

[0083] 水系媒体の例としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体の例としては、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、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、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0084] ＜8．増粘剤＞

スラリーを形成するための液体媒体として水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。

[0085] 増粘剤としては、本発明の効果を著しく制限しない限り制限はないが、具体的には、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。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。

[0086] さらに増粘剤を使用する場合には、正極材若しくは負極材の100質量部に対し、通常0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.6質量部以上、また、通常5質量部以下、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下が望ましい。上記範囲を下回ると著しく塗布性が低下する場合があります、また上記範囲を上回ると、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活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0087] ＜9．集電体＞

集電体の材質としては特に制限は無く、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル、銅等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素質材料が挙げられる。これらの中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

[0088] 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、炭素質材料の場合、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。

[0089] 集電体の厚さは任意であるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、通常 $1\ \text{mm}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。薄膜が、上記範囲内であると集電体として必要な強度が保たれ、また取り扱い性の点からも好ましい。

[0090] <10. 電池設計>

[電極群]

電極群は、前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び前述の正極板と負極板とを前述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何れでもよい。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。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、さらには、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。

[0091] [集電構造]

集電構造は特に限定されるものではないが、本実施形態に用いる非水系電解液による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、本実施形態に用いる非水系電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0092] 電極群が前述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。1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。電極群が前述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。

[0093] [保護素子]

前述の保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大するPTC (Positive Temperature Coefficient)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等が挙げられる。前記保護素子は高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、高出力の観点から、保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に至らない設計にすることがより好ましい。

[0094] [外装体]

本実施形態の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体内に収納して構成される。この外装体に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

[0095] 外装体の材質は本実施形態に用いる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に限定されるものではない。具体的には、通常は、例えばニッケルメッキを施した鉄（ニッケルめっき鋼板）、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン、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）等が用いられる。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。

[0096] 前記金属類を用いる外装体では、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前記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。前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、前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。

[0097] また、外装体の形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。従って、本実施形態の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

実施例

[0098] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

[0099] [負極の作製]

(実施例 1～9、比較例 1～5、8～13)

負極活物質として、黒鉛と SiO_x ($x=1$ 、純度 99.90%以上、大阪チタニウムテクノロジーズ社製) の混合物を用いた。黒鉛と SiO_x の合計量に対する SiO_x の含有量が 5.0 質量%となるように混合した。この混合物 94 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が 3 質量部となるように水性ディスパージョンを加え、さらにカーボンブラックが 3 質量部となるように水性ディスパージョンを加え

、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 $10\ \mu\text{m}$ 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 $32\ \text{mm}$ 、長さ $42\ \text{mm}$ 、及び幅 $5\ \text{mm}$ 、長さ $9\ \text{mm}$ の未塗工部を有する形状に切り出して負極とした。

(比較例 6, 7)

負極活物質として、黒鉛と SiO_x の合計量に対する SiO_x の含有量が $15.0\ \text{質量}\%$ となるように負極を作製した。

(比較例 14)

負極活物質として、黒鉛と Si ナノ粒子 (純度 98% 以上、ALDRICH 社製) の合計量に対する Si の含有量が $5.0\ \text{質量}\%$ となるように負極を作製した。

[0100] [正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (LNMC) $85\ \text{質量部}$ と、導電材としてのカーボンブラック $10\ \text{質量部}$ と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) $5\ \text{質量部}$ 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、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 $30\ \text{mm}$ 、長さ $40\ \text{mm}$ 、及び幅 $5\ \text{mm}$ 、長さ $9\ \text{mm}$ の未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。

[0101] (実施例 1～9、比較例 1～14)

[電解液の調製]

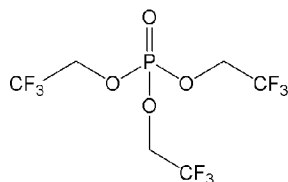
乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との混合物 (体積比 $30:30:40$) に乾燥した LiPF_6 を $1\ \text{mol/L}$ の割合となるように溶解して電解液を調製し、基本電解液とした。この基本電解液に表 1 に記載の質量%となるように以下に示す化合物を加えて電解液を調製した。表 1 中、比較例 13 の負極に用いた Si 原子を含む活物質は活物質 (A) には該当しないが、該活物質の活物質中含有量は活物質 (A) の欄に示す。

[0102] <化合物>

実施例及び比較例に用いた化合物は以下の通りである。

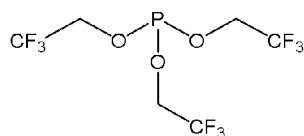
[化5]

化合物(1)－1:リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)



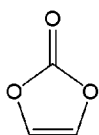
[化6]

化合物(1)－2:亜リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)



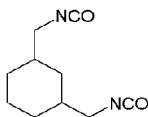
[化7]

化合物2:ビニレンカーボネート



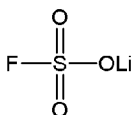
[化8]

化合物A:1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン



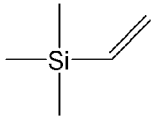
[化9]

化合物B:フルオロスルホン酸リチウム



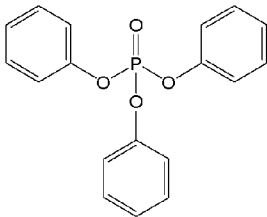
[化10]

化合物C:トリメチルビニルシラン



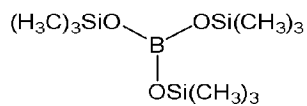
[化11]

化合物X:リン酸トリフェニル



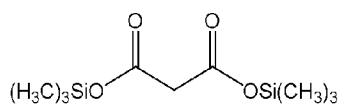
[化12]

化合物Y: トリス(トリメチルシリル)ボラート



[化13]

化合物Z: マロン酸ビス(トリメチルシリル)



[0103] [リチウム二次電池の製造]

上記の正極、負極、及びポリプロピレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム（厚さ40 μm）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極と負極の端子を突設させながら挿入した後、上記電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、4.2 Vで満充電状態となる実施例1のシート状電池を作製した。

[0104] [サイクル特性の評価]

充放電サイクルを経ていない新たな電池に対して、25℃で電圧範囲4.2V～2.5V、電流値1/6C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする。以下同様。）にて1回充放電を行った後、4.1Vまで充電し、60℃で12時間加熱処理を行い、さらに、25℃で電圧範囲4.2V～2.5V、電流値1/6Cにて1回充放電させた。その後、45℃で電圧範囲4.2V～2.5V、電流値0.1Cにて1回充放電させ、電池を安定化させた。電池の安定化後、45℃で電圧範囲4.2V～2.5V、電流値1Cでの充放電を繰り返し、 $\left[\left(99 \text{ サイクル目の放電容量} \right) / \left(1 \text{ サイクル目の放電容量} \right) \right] \times 100$ からサイクル容量維持率（%）を求めた。その結果を表1に示す。

[0105] [出力特性（サイクル後抵抗特性）の評価]

99サイクル充放電後の電池を、25℃にて、1/6Cの定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを25℃において各々0.5C、1.0C、1.5C、2.0C、2.5Cで放電させ、その2秒時の電圧を測定した。電流－電圧直線の傾きから抵抗値（Ω）を求め、さらに3000mVとなる時の電流値（A）を算出することで、3000mVでの出力（W）を求めた。

[0106] [電池膨れ（サイクル中体積変化）の評価]

電池をエタノールに沈ませた状態で質量を測定し、実質量との差から浮力を求め、エタノールの密度で割ることで、電池の体積を求めた。この操作を、充放電試験開始前と99サイクル充放電後に行い、99サイクル充放電後体積と充放電試験前体積との差分 $\{ (99 \text{ サイクル試験後体積}) - (充放電試験前体積) \}$ からサイクル中の電池膨れ（μL）を求めた。その結果を表1に示す。

[0107]

[表1]

表 1

	非水系電解液				負極				評価				
	化合物(1)		不飽和結合を有する カーボネート		その他の添加物		活物質(A)		活物質(B)		サイクル容量 維持率 (%)	サイクル後 電池膨れ (μL)	サイクル後 出力 (W)
			種類	含有量 (質量%)									
	種類	含有量 (質量%)			種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)					
実施例1	化合物(1)－1	0.50	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	91	56	2.2
実施例2	化合物(1)－1	1.70	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	91	54	2.1
実施例3	化合物(1)－1	3.00	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	91	46	2.2
実施例4	化合物(1)－1	0.10	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	53	2.0
実施例5	化合物(1)－1	10.00	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	56	2.0
実施例6	化合物(1)－2	0.50	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	44	2.2
実施例7	化合物(1)－1	1.70	化合物2	0.40	化合物A	0.25	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	91	13	1.9
実施例8	化合物(1)－1	1.70	化合物2	0.40	化合物B	0.5	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	36	2.3
実施例9	化合物(1)－1	1.70	化合物2	0.40	化合物C	0.5	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	31	2.1
比較例1	化合物(1)－1	0.05	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	89	108	2.0
比較例2	化合物(1)－1	20.00	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	86	98	1.1
比較例3	化合物(1)－1	1.70	化合物2	0.10	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	89	90	2.0
比較例4	化合物(1)－1	1.70	化合物2	10.00	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	92	80	1.0
比較例5	－	－	－	－	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	140	2.1
比較例6	化合物(1)－1	20.00	－	－	－	－	SiOx	15.0	黒鉛	85.0	72	112	0.4
比較例7	化合物(1)－1	3.00	化合物2	0.40	－	－	SiOx	15.0	黒鉛	85.0	77	66	0.7
比較例8	化合物(1)－2	20.00	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	79	118	0.7
比較例9	化合物(1)－2	0.01	化合物2	0.40	－	－	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	90	82	1.9
比較例10	－	－	化合物2	0.40	化合物X	10.0	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	89	49	1.4
比較例11	－	－	化合物2	0.40	化合物Y	10.0	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	84	94	0.7
比較例12	－	－	化合物2	0.40	化合物Z	3.0	SiOx	5.0	黒鉛	95.0	91	464	2.1
比較例13	化合物(1)－1	3.00	化合物2	0.40	－	－	Si	5.0	黒鉛	95.0	26	171	0.4

[0108] 上記の表1から明らかなように、実施例1～9で製造した電池は、比較例1～6、8、9、11～13に対して電池の膨れの抑制に優れていることが

分かる。また、実施例 1～実施例 9 で製造した電池は、比較例 6、7、8、13 に対して維持率が高く、出力が大きい、すなわち、サイクル特性及び出力特性に優れていることが分かる。また、実施例 1～実施例 9 で製造した電池は、比較例 10 に対して出力が改善していることが分かる。実施例 1～5 と比較例 1～2 から分かるように、化合物 (1) を特定の範囲より少ない量含有する非水系電解液を用いた場合は電池膨れを抑制できず、また、特定の範囲より多く含有する非水系電解液を用いた場合は維持率と出力が低下するだけでなく、電池膨れも抑制できないことが分かる。具体的には、実施例 1～5 は電池膨れを比較例 1 の約 41%～約 52% に抑制できた。また、実施例 1～5 のサイクル後出力は、比較例 2 に対し 2.0～2.2 倍大きく、電池膨れは約 45%～約 57% に抑制できた。一方、実施例 2 と比較例 3～4 から分かるように、不飽和結合を有するカーボネートを特定の範囲より少ない量含有する非水系電解液を用いた場合は電池膨れの増大と維持率及び出力の低下を招き、特定の範囲より多く含有する非水系電解液を用いた場合は電池膨れの増大と出力の低下を招くことが分かる。具体的には、実施例 2 は比較例 3 に比較して、サイクル特性及び出力特性のバランスを維持しつつ、電池膨れを 60% に抑制できた。また、実施例 2 は比較例 4 に比較して、サイクル後出力は 2.1 倍大きく、電池膨れは約 68% に抑制できた。以上のことから、特定の範囲の量で化合物 (1) と不飽和結合を有するカーボネートを組み合わせることで、電池膨れを抑制しつつ、維持率と出力でバランスのとれた電池となることが分かる。

また、実施例 3 と比較例 7 との比較から明らかなように、化合物 (1) 及び不飽和結合を有するカーボネートを含有する非水系電解液を用いた場合でも、負極活物質 (A) の負極中の含有量が特定の範囲内のときのみ上記効果を奏することが分かる。

また、実施例 3 と比較例 13 とを比較すると、実施例 3 は比較例 13 より、サイクル容量維持率は 3.5 倍高く、サイクル後出力が 5.5 倍大きく、電池膨れは約 26% であった。この結果から、化合物 (1) 及び不飽和結合

を有するカーボネートを併用する電解液は、活物質（A）を含む負極と組み合わせる非水系二次電池とすることで、S i を活物質として含む負極とを備える非水系二次電池よりも、電池膨れの抑制、サイクル特性、出力特性全ての点において、顕著に優れる非水系二次電池を実現できることがわかった。

また、実施例6と、比較例8、9との比較から明らかなように、化合物（1）は式（1）で表されるリン酸エステル構造を有する化合物であれば同様の効果があることが分かる。すなわち、S i 原子を含む負極を用いる非水系電解液二次電池において、不飽和結合を有するカーボネート及び化合物（1）の両方を特定の範囲内の量で含むことにより、電池膨れを顕著に抑制し、かつサイクル特性及び出力特性のバランスに優れる非水系電解液二次電池を実現できることがわかる。

一方で、本発明の化合物（1）に該当しないリン酸エステルを用いた比較例10では、維持率及び出力において劣る結果となった。

さらに、実施例7～9から明らかなように、追加でその他の特定の添加剤を加えることでより大きな効果を発揮することができ、電池膨れの更なる改善や出力向上が可能となる。

なお、以上の表1に示した各実施例・比較例におけるサイクル試験期間はモデル的に比較的短期間として行なっているが、有意な差が確認されている。実際の非水系電解液二次電池の使用は数年に及ぶ場合もあるため、これら結果の差は長期間の使用を想定した場合、更に顕著な差になるものと理解することができる。

[0109] 本出願は、2018年12月6日出願の日本特許出願（特願2018-229156）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

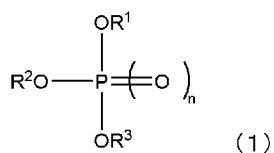
[0110] 本発明の非水系電解液二次電池は、サイクル特性を維持しながら、出力特性及び電池膨れのバランスに優れる。このため、本発明の非水系二次電池は、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、例えば、

ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用バックアップ電源、事業所用バックアップ電源、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

請求の範囲

【請求項1】 非水系電解液、負極及び正極を含み、該負極がSi原子を含む非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、非水溶媒、下記式（1）で表される化合物（1）及び不飽和結合を有するカーボネートを含有し、かつ非水系電解液全体に対する化合物（1）の含有量が0.07質量%以上15.0質量%以下であり、非水系電解液全体に対する不飽和結合を有するカーボネートの含有量が0.2質量%以上8.0質量%以下であり、かつ該負極において活物質全体に対するSiO_x（0.5 ≤ x ≤ 1.6）を含む活物質（A）の割合が9.0質量%以下である非水系電解液二次電池。

【化1】



（上記式（1）中、R¹～R³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基であり、R¹～R³の少なくとも1つは、ハロゲン原子を有する炭素数1～10のアルキル基であり、nは0又は1である。）

【請求項2】 前記式（1）中、R¹～R³が、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～5の炭化水素基である、請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記式（1）中、R¹～R³の少なくとも1つが、トリフルオロエチル基又は1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基である、請求項1又は2に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 前記化合物（1）が、リン酸トリス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）、亜リン酸トリス（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-2-プロピル）及び亜リン酸トリス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-

2-プロピル) からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項5] 前記不飽和結合を有するカーボネートが、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、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項6] 前記非水系電解液が、ジイソシアネート化合物、F-S結合を有するリチウム塩及びシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含む、
請求項1乃至5のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項7] 前記負極が、活物質として炭素材を主成分とする活物質(B)を含み、かつ該活物質(B)の含有量が前記活物質(A)と該活物質(B)との合計量に対して90.0質量%以上99.9質量%以下である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i

FI: H01M10/0567; H01M4/13; H01M4/48; H01M4/38 Z; H01M4/36 E; H01M4/133

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/133; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/0567

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.
Y	JP 2011-233245 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD.) 17.11.2011 (2011-11-17) claims, paragraphs [0039], [0082], examples	1-7
Y	JP 2018-174074 A (PANASONIC CORP.) 08.11.2018 (2018-11-08) claims, paragraphs [0040]-[0046], [0052], examples	1-7
Y	WO 2014/157591 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02.10.2014 (2014-10-02) claims, paragraphs [0021]- [0023], [0074]-[0079], [0200]-[0206], examples	1-7
Y	WO 2013/129428 A1 (NEC CORP.) 06.09.2013 (2013-09- 06) claims, paragraphs [0032]-[0038], [0071], examples	1-7



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

"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

"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
26 February 2020 (26.02.2020)Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)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/JP2019/047753

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 2011-049152 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 10.03.2011 (2011-03-10) claims, paragraphs [0014], [0141], [0169], examples	1-7
Y	JP 2015-109235 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11.06.2015 (2015-06-11) claims, paragraphs [0015]- [0016]	1-7
Y	WO 2016/063902 A1 (NEC CORP.) 28.04.2016 (2016-04- 28) claims, paragraphs [0032]-[0035], examples	1-7
A	WO 2013/133361 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 12.09.2013 (2013-09-12) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047753

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-233245 A	17 Nov. 2011	(Family: none)	
JP 2018-174074 A	08 Nov. 2018	(Family: none)	
WO 2014/157591 A1	02 Oct. 2014	US 2016/0013517 A1 claims, paragraphs [0043]-[0047], [0108]-[0116], [0359]-[0375], examples CN 105074994 A KR 10-2015-0135278 A	
WO 2013/129428 A1	06 Sep. 2013	US 2015/0132663 A1 claims, paragraphs [0036]-[0043], [0081], examples (Family: none)	
JP 2011-049152 A	10 Mar. 2011	US 2015/0118581 A1 claims, paragraph [0020] KR 10-2015-0050328 A	
JP 2015-109235 A	28 Jun. 2015	US 2017/0352908 A1 claims, paragraphs [0052]-[0054] (Family: none)	
WO 2016/063902 A1	28 Apr. 2016		
WO 2013/133361 A1	12 Sep. 2013		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/13; H01M4/48; H01M4/38 Z; H01M4/36 E; H01M4/133		
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）） H01M4/13; H01M4/133; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/0567		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 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
Y	JP 2011-233245 A（日立マクセルエナジー株式会社）17.11.2011（2011-11-17） 特許請求の範囲、[0039]、[0082]、実施例	1-7
Y	JP 2018-174074 A（パナソニック株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 特許請求の範囲、[0040]～[0046]、[0052]、実施例	1-7
Y	WO 2014/157591 A1（三菱化学株式会社）02.10.2014（2014-10-02） 特許請求の範囲、[0021]～[0023]、[0074]～[0079]、 [0200]～[0206]、実施例	1-7
Y	WO 2013/129428 A1（日本電気株式会社）06.09.2013（2013-09-06） 特許請求の範囲、[0032]～[0038]、[0071]、実施例	1-7
Y	JP 2011-049152 A（三菱化学株式会社）10.03.2011（2011-03-10） 特許請求の範囲、[0014]、[0141]、[0169]、実施例	1-7
Y	JP 2015-109235 A（三星エスディアイ株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 特許請求の範囲、[0015]～[0016]	1-7
☒ 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 26.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	W0 2016/063902 A1 (日本電気株式会社) 28.04.2016 (2016 - 04 - 28) 特許請求の範囲、[0032]～[0035]、実施例	1-7
A	W0 2013/133361 A1 (日立マクセル株式会社) 12.09.2013 (2013 - 09 - 12) 全文	1-7

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/JP2019/047753

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-233245	A	17.11.2011	(ファミリーなし)	
JP	2018-174074	A	08.11.2018	(ファミリーなし)	
WO	2014/157591	A1	02.10.2014	US 2016/0013517 A1 Claims, [0043]-[0047], [0108]-[0116], [0359]- [0375], Examples CN 105074994 A KR 10-2015-0135278 A	
WO	2013/129428	A1	06.09.2013	US 2015/0132663 A1 Claims, [0036]-[0043], [0081], Examples	
JP	2011-049152	A	10.03.2011	(ファミリーなし)	
JP	2015-109235	A	11.06.2015	US 2015/0118581 A1 Claims, [0020] KR 10-2015-0050328 A	
WO	2016/063902	A1	28.04.2016	US 2017/0352908 A1 Claims, [0052]-[0054]	
WO	2013/133361	A1	12.09.2013	(ファミリーなし)	