

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/089894 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 6/16 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01G 11/64 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/06 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031990

(22) 国際出願日: 2022年8月25日(25.08.2022)

(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 2021-189319 2021年11月22日(22.11.2021) JP

(71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西谷 仁志 (NISHITANI Satoshi).

(74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

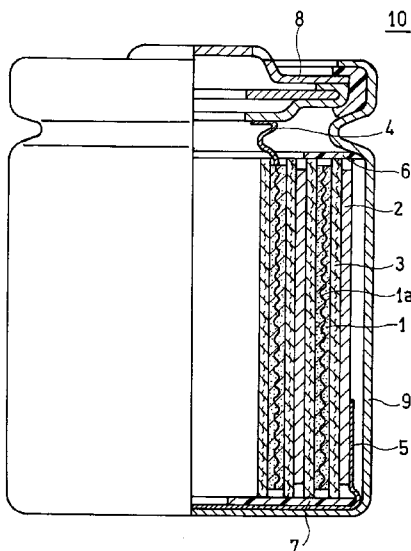
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION FOR POWER STORAGE DEVICE, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用非水電解液および蓄電デバイス

(57) Abstract: This nonaqueous electrolytic solution includes a solute, a nonaqueous solvent, an isocyanate component, and a phenol component. The nonaqueous electrolytic solution is used in a power storage device.

(57) 要約: 非水電解液は、溶質と、非水溶媒と、イソシアネート成分と、フェノール成分と、を含む。非水電解液は、蓄電デバイスに使用される。



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)）

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス用非水電解液および蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、蓄電デバイス用非水電解液および蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池などと呼ばれることもある）などの蓄電デバイスは、屋外で使用される機会が増えている。そのため、蓄電デバイスには、高温環境または氷点下などの極低温の環境などの様々な環境に晒されても、安定した特性を維持することが求められる。

[0003] 特許文献1は、二酸化マンガンを正極活物質とし、リチウム金属またはリチウム合金を負極活物質としたリチウム一次電池用の非水系有機電解液であって、有機溶媒および支持塩からなる基本電解液に添加剤として鎖状構造を有するジカルボン酸エステルに属する有機化合物が添加されているリチウム一次電池用非水系有機電解液を提案している。

[0004] 特許文献2は、リチウム塩が非水系有機溶媒に溶解された非水系電解液であって、該非水系電解液が鎖状カルボン酸エステルを該非水系電解液の質量に対して5～70質量%含有し、さらにイソシアネート基を2つ以上有する化合物を含有する非水系電解液を提案している。

[0005] 特許文献3は、リチウム塩が非水系有機溶媒に溶解されている非水系電解液であって、該非水系電解液が特定の式で表される化合物群から選ばれた少なくとも1種以上の鎖状エステルを該非水電解液の質量に対して総量で20～80質量%含有し、さらに特定の式で表されるアルカンスルホン酸無水物を含有し、さらに不飽和結合またはフッ素原子を有する環状カーボネートを含有する非水系電解液を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-46027号公報

特許文献2：特開2013-175369号公報

特許文献3：特開2013-211224号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 蓄電デバイスでは、低温環境下で出力電圧が低下することがある。蓄電デバイスの出力電圧が低下すると、蓄電デバイスが搭載された機器が適切に動作しなくなる場合がある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の第1側面は、溶質と、
非水溶媒と、
イソシアネート成分と、
フェノール成分と、を含む、蓄電デバイスに使用される非水電解液に関する。

[0009] 本開示の第2側面は、一对の電極と非水電解液とを含み、
前記非水電解液は、
溶質と、
非水溶媒と、
イソシアネート成分と、
フェノール成分と、を含む、蓄電デバイスに関する。

発明の効果

[0010] 低温環境下において高い出力電圧を確保することができる蓄電デバイス用非水電解液および蓄電デバイスを提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の一実施形態に係る蓄電デバイスの一部を断面にした正面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

[0013] 蓄電デバイスの出力は、電極と非水電解液との界面における電池反応の進行に大きく影響される。特に、低温環境下では、非水電解液中のイオンの拡散性が低下し、電極と非水電解液との界面における電池反応が進行し難くなる。そのため、低温環境下では、蓄電デバイスの出力特性が低下して、出力電圧の低下が顕著になり易い。出力電圧の低下が大きい場合には、蓄電デバイスが搭載される機器を動作させるために十分な電圧を確保できないことがある。蓄電デバイスとしては、例えば、非水電解液を利用する電池およびキャパシタが挙げられる。蓄電デバイスとしては、例えば、電荷のキャリアとなるイオン（キャリアイオンとも言う）としてリチウムイオンを利用する非水電解液電池またはキャパシタが挙げられる。このような蓄電デバイスとしては、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

[0014] 近年、DX（デジタルトランスフォーメーション）なども含めてICT（Information and Communication Technology）化が加速しつつある。ICTで先行して普及している機器として、例えば、スマートメータが挙げられる。スマートメータは、ガスまたは電気の使用量等に関するデータを送信する機器である。このような用途に利用される機器は、長期にわたりメンテナンスフリーで動作し続けることが要求される。例えば、リチウム一次電池は、高エネルギー密度であり、かつ自己放電が少ないことから長期使用に適している。

[0015] 上記のような用途に利用される機器は、屋外で使用されることも多く、高温環境および低温環境などの様々な環境に晒されることが多い。そのため、このような機器に搭載されるリチウム一次電池などの蓄電デバイスには、高温または低温といった過酷な環境に晒される場合でも、安定した出力電圧が求められる。

- [0016] 蓄電デバイスにイソシアネート成分を含む非水電解液を用いると、イソシアネート基の高い反応活性によって、電極表面に作用してイソシアネート成分に由来する被膜が形成される。電極表面が被膜で保護されるため、電極と非水溶媒などとの副反応は抑制され易いと考えられるが、抵抗が増加する。抵抗の増加は、被膜の成長が速いことで、電池の組み立て時または組み立て後の初期の段階でも、厚みが大きな被膜が電極上に形成されるためと考えられる。このような被膜によって、充放電反応が阻害されるため、低温環境下で出力の向上効果は限定的である。
- [0017] 上記に鑑み、（１）本開示の第１側面に係る非水電解液は、溶質と、非水溶媒と、イソシアネート成分と、フェノール成分と、を含む。このような非水電解液は、蓄電デバイスに使用される。
- [0018] 本開示には、（２）一对の電極と非水電解液とを含む蓄電デバイスも包含される。蓄電デバイスにおいて、非水電解液は、溶質と、非水溶媒と、イソシアネート成分と、フェノール成分と、を含む。
- [0019] 本開示では、イソシアネート成分とフェノール成分とを組み合わせることで、イソシアネート成分とフェノール成分との反応を利用して、電極表面での急激な被膜形成を抑制できる。電極表面には、イソシアネート成分およびフェノール成分の双方に由来する膜質に優れる被膜が適度に形成されることで、電極の表面を保護する効果を確保しながらも、被膜の抵抗を低く抑えることができ、高いイオン伝導性を確保することができる。電極上に膜質に優れる被膜が形成されることで、例えば、 -20°C 以下の低温環境下（例えば、 -30°C ）でも、蓄電デバイスの高い出力電圧を確保することができる。フェノール性ヒドロキシ基は、第３級アルコールに相当し、第１級アルコールまたは第２級アルコールに比較すると、芳香環の立体障害により、イソシアネート基に対する反応性が低い。そのため、フェノール成分とイソシアネート成分との反応は比較的穏やかに進行する。よって、フェノール成分を用いることで、電極上でのイソシアネート基の反応性をある程度確保しながら、膜質に優れる保護被膜を形成することが

できると考えられる。

[0020] なお、イソシアネート成分およびフェノール成分のいずれも含まない非水電解液（電解液B1）を用いた場合に比べて、イソシアネート成分を含み、フェノール成分を含まない非水電解液（電解液B2）を用いた場合には、低温環境下での出力電圧は向上するものの、その効果はごくわずかである。一方、フェノール成分の電極上での被膜形成能は低いと考えられ、フェノール成分を含み、イソシアネート成分を含まない非水電解液（電解液B3）を用いた場合には、電解液B1を用いた場合に比べて低温環境下での出力電圧は低い。換言すると、フェノール成分自体には、低温環境下での出力電圧を向上する効果はないと言える。これらからは、イソシアネート成分とフェノール成分とを組み合わせても、低温環境下での出力電圧を高める効果はほとんど得られないと予想される。ところが、実際にイソシアネート成分とフェノール成分とを組み合わせると、低温環境下での出力電圧が大きく向上する。これは、イソシアネート成分とフェノール成分との適度な相互作用によって、電極表面に両成分に由来する膜質に優れる保護被膜が形成され、出力電圧が相乗的に向上するためと考えられる。

[0021] 一般に、蓄電デバイスが高温環境に晒されると、非水電解液と電極との反応は顕著になるため、電極上で被膜が成長し易く、被膜の抵抗が大きくなり易い。高温環境下で高抵抗の被膜が電極上に形成された後に、低温環境下で蓄電デバイスを使用すると、出力電圧の低下が顕著になる。本開示の非水電解液では、イソシアネート成分とフェノール成分とを組み合わせるため、蓄電デバイスが高温環境に晒された場合（例えば、高温保存時に）形成される被膜の抵抗を低く抑えることができるとともに、被膜の高いイオン伝導性を確保し易い。よって、蓄電デバイスが高温環境に晒された後（例えば、高温保存後）に低温環境で使用したときの蓄電デバイスの出力電圧の低下を軽減することができる。

[0022] （3）上記（1）または（2）において、非水電解液中のフェノール成分のイソシアネート成分に対する質量比（＝フェノール成分／イソシアネート

成分)は、 2×10^{-3} 以下であってもよい。

[0023] (4) 上記(1)～(3)のいずれか1つにおいて、非水電解液中のフェノール成分の濃度は、質量基準で、10ppm以下であってもよい。

[0024] (5) 上記(1)～(4)のいずれか1つにおいて、非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、10質量%以下であってもよい。

[0025] (6) 上記(1)～(5)のいずれか1つにおいて、イソシアネート成分は、イソシアネート基を2つ以上有するイソシアネート化合物を含んでもよい。

[0026] (7) 上記(1)～(6)のいずれか1つにおいて、イソシアネート成分は、環構造を含むイソシアネート化合物を含んでもよい。

[0027] (8) 上記(1)～(7)のいずれか1つにおいて、フェノール成分は、芳香環と、前記芳香環に直接結合した少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシ基と、前記芳香環に直接結合した、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1つと、を有するフェノール化合物を含んでもよい。

[0028] (9) 上記(8)において、フェノール化合物は、炭化水素基として、少なくともアルキル基を有してもよい。

[0029] (10) 上記(1)～(9)のいずれか1つにおいて、溶質は、リチウム塩を含んでもよい。

[0030] (11) 上記(1)～(10)のいずれか1つにおいて、蓄電デバイスは、一对の電極を含むリチウム一次電池であってもよい。一对の電極の一方の電極は、金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含み、他方の電極は、二酸化マンガンを含む正極合剤を含んでもよい。

[0031] 以下に、上記(1)～(11)を含めて、本開示の非水電解液および蓄電デバイスについてより具体的に説明する。技術的に矛盾のない範囲で、上記(1)～(11)の少なくとも1つと、以下に記載する要素の少なくとも1つとを組み合わせてもよい。

[0032] [非水電解液]

(イソシアネート成分)

イソシアネート成分としては、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物が挙げられる。イソシアネート化合物としては、通常、非水溶媒に溶解する化合物が使用される。

[0033] イソシアネート化合物は、イソシアネート基を1つ有するイソシアネート化合物（モノイソシアネート化合物と称する場合がある）、およびイソシアネート基を2つ以上有するイソシアネート化合物（ポリイソシアネート化合物と称する場合がある）のいずれであってもよい。ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基の一部がフェノール成分と反応し、残るイソシアネート基が電極に作用することで、イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する保護被膜を電極表面に形成し易い。そのため、イソシアネート成分は、少なくともポリイソシアネート化合物を含むことが好ましい。ポリイソシアネート化合物とモノイソシアネート化合物とを組み合わせ用いてもよい。

[0034] ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基の数の上限は、例えば、5以下であり、4以下または3以下であってもよい。イソシアネート成分は、イソシアネート基を2つ有するジイソシアネート化合物およびイソシアネート基を3つ有するトリイソシアネート化合物（特にジイソシアネート化合物）からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。本開示では、非水電解液中のフェノール成分がごく低濃度でも、低温環境下での出力電圧を向上できる。そのため、ジイソシアネート化合物およびトリイソシアネート化合物の少なくとも一種（特に、ジイソシアネート化合物）を用いると、フェノール成分との反応と電極に対する作用とのバランスを取りやすくなり、膜質に優れる保護被膜をより容易に形成することができる。例えば、イソシアネート成分に占めるジイソシアネート化合物の比率は、例えば、50質量%以上であってもよく、75質量%以上または90質量%以上であってもよい。イソシアネート成分に占めるジイソシアネート化合物の比率は、100質量%以下である。

- [0035] イソシアネート化合物は、鎖状であってもよく、環構造を含んでもよい。鎖状イソシアネート化合物は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。環構造は、炭化水素環であってもよく、ヘテロ環であってもよい。環構造は、芳香環であってもよく、非芳香族性環であってもよい。
- [0036] 芳香環は、例えば、6員以上20員以下であり、6員以上10員以下であってもよい。芳香環には、ビフェニル、ビスフェニルアルカン、ビスフェニルエーテルなどの複数の芳香環が単結合または第1連結基（アルキレン基（アルキリデン基も含む）、エーテル結合（ $-O-$ ）など）で連結された構造（ビスアレーン構造とも称する）も包含される。また、芳香環を含む環構造には、芳香環とこの芳香環に縮合した非芳香族性環とを有する環構造も含まれる。非芳香族性環には、脂肪族炭化水素環、非芳香族性のヘテロ環などが含まれる。環構造において、非芳香族性環は架橋環であってもよい。脂肪族炭化水素環には、ビスアレーン構造の水素添加物に相当する環構造も包含される。
- [0037] 比較的安価で入手が容易であり、副反応が起こり難い観点から、芳香族または脂肪族の炭化水素環を含むイソシアネート化合物、鎖状イソシアネート化合物などを用いてもよい。
- [0038] 環構造を含むイソシアネート化合物において、イソシアネート基は、環に直接結合していてもよく、第2連結基を介して環に結合していてもよい。第2連結基としては、アルキレン基（アルキリデン基を含む）、オキシジアルキレン基、 $-NH-R-$ 基（Rはアルキレン基である）などが挙げられる。 $-NH-R-$ 基では、イソシアネート基はRに結合する。
- [0039] 第1連結基および第2連結基のアルキレン、第2連結基のオキシジアルキレン基を構成する各アルキレン基、ならびにRで表されるアルキレン基の炭素数は、それぞれ、例えば、1～12であり、1～10または1～6であってもよい。
- [0040] なお、本明細書中、ヘテロ環とは、ヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1つ）を環の構成

原子として含む環である。ヘテロ環は、芳香族性および非芳香族性のいずれでもよい。

[0041] 芳香族イソシアネート化合物は、芳香環の共鳴構造によって、イソシアネート基の反応性が高まるため、被膜の形成速度が高まる傾向がある。そのため、イソシアネート成分は、鎖状のイソシアネート化合物（脂肪族イソシアネート化合物など）および脂肪族環（脂肪族炭化水素環など）を有するイソシアネート化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0042] 環構造を含むイソシアネート化合物は、鎖状イソシアネート化合物と比較すると、低温環境下において、より高い出力電圧が得られる傾向がある。よって、イソシアネート成分が、少なくとも、環構造を含むイソシアネート化合物を含む場合も好ましい。イソシアネート成分は、環構造を含むイソシアネート化合物と、鎖状イソシアネート化合物とを含んでもよい。環構造を含むイソシアネート化合物としては、上記のように、脂肪族環（脂肪族炭化水素環など）を有するイソシアネート化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。イソシアネート成分に占める環構造（例えば、脂肪族炭化水素環などの脂肪族環）を含むイソシアネート化合物の比率は、30質量%以上または50質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。イソシアネート成分に占める環構造（例えば、脂肪族炭化水素環などの脂肪族環）を含むイソシアネート化合物の比率は、100質量%以下である。

[0043] イソシアネート化合物には、置換基を有するイソシアネート化合物も包含される。イソシアネート化合物は、置換基を主鎖に有していてもよく、側鎖に有していてもよく、環構造に有していてもよい。このような置換基としては、例えば、炭化水素基（アルキル基などの飽和炭化水素基など）、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基（=O）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子など）が挙げられる。アルキル基およびアルコキシ基のそれぞれの炭素数は、1～6であってもよく、1～4であってもよく、1または2であってもよい。アルコキシカルボニル基の炭素数は、2～7であって

もよく、2～5であってもよく、2～4であってもよい。イソシアネート化合物は、置換基を1つ有していてもよく、2つ以上有していてもよい。イソシアネート化合物が2つ以上の置換基を有する場合、少なくとも2つの置換基は同じであってもよく、全てが異なってもよい。

[0044] モノイソシアネート化合物としては、例えば、鎖状モノイソシアネート化合物（アルキルイソシアネート、アルコキシカルボニルイソシアネートなど）、脂肪族炭化水素環を含むモノイソシアネート化合物（シクロヘシルイソシアネート、シクロヘキシルメチルイソシアネートなど）、芳香族炭化水素環を含むモノイソシアネート化合物（フェニルイソシアネート、フルオロフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネートなど）が挙げられる。アルキルイソシアネートとしては、アルキルの炭素数が1～10であるアルキルイソシアネート（例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ヘプチルイソシアネート、オクチルイソシアネート）、複素環を含むモノイソシアネート化合物などが挙げられる。アルコキシカルボニルイソシアネートとしては、アルコキシカルボニルの炭素数が2～10（例えば、2～6）であるアルコキシカルボニルイソシアネート（例えば、メトキシカルボニルイソシアネート）などが挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、鎖状ジイソシアネート化合物（例えば、アルキレンジイソシアネート、アルコキシカルボニル基を有するアルキレンジイソシアネート（リジンジイソシアネートなど））、脂肪族炭化水素環を含むジイソシアネート化合物、芳香族炭化水素環を含むジイソシアネート化合物などが挙げられる。アルキレンジイソシアネートとしては、アルキレンの炭素数が2～12（好ましくは4～10）であるアルキレンジイソシアネート（例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

）などが挙げられる。脂肪族炭化水素環を含むジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、ビスイソシアナトアルキルシクロヘキサン〔例えば、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 2-ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン〕、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 5-ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 6-ジイルビス（メチルイソシアネート）などが挙げられる。芳香族炭化水素環を含むジイソシアネート化合物としては、ジイソシアナトアレーン〔例えば、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートなど）、ジイソシアナトナフタレン〕、ジイソシアナトアルキルアレーン（例えば、キシリレンジイソシアネート）、イソシアナトビスアレーン〔例えば、ビス（4-イソシアナトフェニル）メタン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル〕などが挙げられる。トリイソシアネート化合物としては、鎖状トリイソシアネート化合物（1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、リジントリイソシアネート、トリス（イソシアナトヘキシル）ビウレットなど）、脂肪族炭化水素環を含むトリイソシアネート化合物、非芳香族性のヘテロ環を含むトリイソシアネート化合物などが挙げられる。非芳香族性のヘテロ環を含むトリイソシアネート化合物としては、例えば、イソシアヌル酸由来の骨格を有するトリイソシアネート化合物（イソシアヌル酸の窒素原子にイソシアナトアルキル基が結合した化合物など）が挙げられる。なお、イソシアナトアルキル基のアルキル基は、第2連結基のアルキレン基に相当する。このような化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリス（6-イソシアナトヘキサ-1-イル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1 H, 3 H, 5 H）-トリオン、1, 3, 5-トリス（6-イソシ

アナトテトラ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H)-トリオン、1, 3, 5-トリス (6-イソシアナトペンタ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H)-トリオン、1, 3, 5-トリス (6-イソシアナトテトラ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H)-トリオン、1, 3, 5-トリス (6-イソシアナトヘプタ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H)-トリオンが挙げられる。

[0045] イソシアネート成分は、イソシアネート化合物を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0046] 非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、例えば、15質量%以下であり、12質量%以下であってもよい。低温環境下でのより高い出力電圧を確保し易い観点からは、イソシアネート成分の濃度は、11質量%以下または10質量%以下が好ましい。イソシアネート成分の濃度がこのような範囲である場合、高温保存後に低温環境下でのより高い出力電圧も確保し易い。非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、0.1質量%以上であってもよく、0.2質量%以上であってもよい。低温環境下でのより高い出力電圧を確保し易い観点からは、非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、0.5質量%以上または1質量%以上が好ましく、2質量%以上または3質量%以上であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。例えば、非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、0.1質量%以上（または0.2質量%以上）15質量%以下であってもよく、0.5質量%以上11質量%以下（または10質量%以下）であってもよく、2質量%以上11質量%以下（または10質量%以下）であってもよい。このようなイソシアネート成分の濃度は、蓄電デバイスの組み立てに用いられる非水電解液における値（換言すると初期値）である。蓄電デバイスから採取される非水電解液について求められるイソシアネート成分の濃度が上記の範囲であってもよい。蓄電デバイスでは、イソシアネート成分が被膜形成に消費されるため、例えば、保存期間中または使用によって、非水電解液中の

イソシアネート成分の濃度は変化する。そのため、蓄電デバイスから採取される非水電解液について分析する場合には、非水電解液中に、イソシアネート成分が検出限界以上の濃度で残存していればよい。よって、イソシアネート成分の濃度の上限値は上記の範囲であり、下限値が検出限界以上であってもよい。

[0047] イソシアネート成分の定性分析および定量分析は、非水電解液を用い、ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）を利用して、下記の条件で行うことができる。

装置：GC（Agilent社製 7890B）、MS（Agilent社製 5977B）

カラム：Agilent社製 Agilent J&W HP-1（1 $\mu\text{m} \times 60\text{m}$ ）

カラム温度：50℃から110℃まで5℃/min. で昇温し、110℃で12分保持。110℃から250℃まで5℃/min. で昇温し、250℃で7分保持。250℃から300℃まで10℃/min. で昇温し、300℃で20分保持。

スプリット比：1/50

線速度：25.3 cm/sec.

注入口温度：270℃

インターフェース温度：230℃

注入量：0.5 μL

質量範囲：m/z = 30~400

[0048] （フェノール成分）

フェノール成分としては、芳香環と、芳香環に直接結合した少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシ基とを含むフェノール化合物（換言すると、芳香族ヒドロキシ化合物）が挙げられる。フェノール化合物としては、通常、非水溶媒に溶解する化合物が使用される。

[0049] 芳香環は、芳香族性のヘテロ環であってもよいが、芳香族炭化水素環が好

ましい。芳香族炭化水素環には、アレーン環、ビスアレーン環などが包含される。アレーン環としては、例えば、炭素数6～20のアレーン環（ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環など）が挙げられる。ビスアレーン環としては、例えば、上記アレーン環（中でも、ベンゼン環、ナフタレン環など）が、単結合または第3連結基を介して結合した環構造が挙げられる。第3連結基は、例えば、第2連結基について例示した基から選択される。また、芳香環には、芳香環と非芳香族性環（脂環式炭化水素環、ヘテロ環など）との縮合環も包含される。イソシアネート成分との適度な反応性を確保し易い観点からは、フェノール成分は、芳香環としてベンゼン環を有するフェノール化合物を含むことが好ましい。換言すると、フェノール成分は、フェノール化合物としてフェノールまたはその誘導体（置換基を有するフェノールなど）を含むことが好ましい。

[0050] フェノール化合物は、フェノール性ヒドロキシ基を1つ有していてもよく、2つ以上有していてもよい。フェノール性ヒドロキシ基は、芳香環の員数にもよるが、4以下であってもよく、3以下であってもよい。フェノール成分は、フェノール性ヒドロキシ基を1つまたは2つ有するフェノール化合物を含んでもよい。

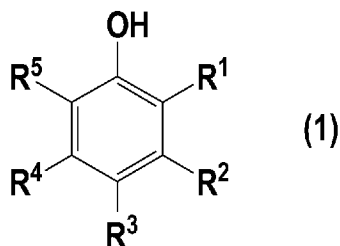
[0051] フェノール化合物は、芳香環に直接結合した置換基を有していてもよい。このような置換基としては、炭化水素基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。炭化水素基としては、エチレン性不飽和結合を有さない脂肪族炭化水素基（アルキル基またはシクロアルキル基など）、フェニルアルキル基などのアラルキル基などが好ましい。アルキル基およびアルコキシ基のそれぞれの炭素数は、例えば、1～10であり、1～6または1～5であってもよい。アルコキシカルボニル基の炭素数は、例えば、2～12であり、2～7であってもよい。シクロアルキル基の炭素数は、例えば、5～10であり、5～8であってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*sec*-

ペンチル基、3-ペンチル基、*tert*-ペンチル基が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。アルコキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基が挙げられる。アラルキル基としては、アルキルの炭素数が1~4のフェニルアルキル基（ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基など）が挙げられる。フェノール成分は、芳香環と、芳香環に直接結合した少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシ基と、芳香環に直接結合した炭化水素基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1つとを有するフェノール化合物を含むことが好ましい。フェノール成分がこのようなフェノール化合物を含む場合、イソシアネート成分との適度な反応性が得られ易く、電極表面に膜質に優れる保護被膜が形成され易い。フェノール成分に占めるこのようなフェノール化合物の比率は、例えば、50質量%以上であり、75質量%以上であってもよい。フェノール成分に示す上記のフェノール化合物の比率は、100質量%以下である。上記のフェノール化合物は、炭化水素基として、少なくともアルキル基を有することが好ましい。

[0052] フェノール化合物は、例えば、ヒンダードアルキル基、アルキルが分岐アルキルであるフェニルアルキル基などのヒンダード基などを有していてもよい。ヒンダードアルキル基としては、例えば、炭素数4~10または4~6のヒンダードアルキル基（*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基など）が挙げられる。フェニルアルキル基としては、アルキルが炭素数2~4の分岐アルキル基であるフェニルアルキル基（ α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基など）などが挙げられる。フェノール化合物は、ヒンダード基と他の置換基（例えば、直鎖状アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1つ）とを有していてもよい。

[0053] 好ましいフェノール化合物は、例えば、下記式（1）で表される。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、または置換基である。)

式(1)における置換基は、上述の置換基に相当する。 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも2つは同じであってもよく、全てが異なってもよい。 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つは置換基(アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される置換基など)であることが好ましい。中でも、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つはヒンダードアルキル基であることが好ましい。 $R^1 \sim R^5$ の残る4つのうち、少なくとも1つは直鎖状アルキル基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。直鎖状アルキル基の炭素数は、置換基のアルキル基について記載した炭素数の範囲から選択でき、1~4が好ましく、1~3であってもよい。直鎖状アルキル基は、メチル基およびエチル基の少なくとも1つであってもよい。アルコキシ基の炭素数は、置換基のアルコキシ基について記載した炭素数の範囲から選択でき、1~4が好ましく、1~3であってもよい。アルコキシ基は、メトキシ基およびエトキシ基の少なくとも1つであってもよい。式(1)において、ヒドロキシ基の個数は、例えば、1~4であり、1~3であってもよく、1または2であってもよい。

[0054] フェノール化合物の具体例としては、例えば、1つのフェノール性ヒドロキシ基を有するモノフェノール化合物〔例えば、ジブチルヒドロキシトルエン(2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールとも称される)、ブチルヒドロキシアニソール(2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノール、3-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノール、またはこれらの混合物)、モノ、ジまたはトリ(α -メチルベンジル)フェノール、セサモールな

ど]、2つ以上のフェノール性ヒドロキシ基を有するフェノール化合物（ビスフェノール化合物、1つの芳香環に複数のヒドロキシ基を有するポリフェノール化合物など）が挙げられる。ビスフェノール化合物としては、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）などが挙げられる。ポリフェノール化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、没食子酸プロピルなどが挙げられる。

[0055] フェノール成分は、フェノール化合物を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0056] イソシアネート成分との適度な反応性が得られ易く、電極表面に膜質に優れる保護被膜が形成され易い観点から、フェノール成分は、少なくともモノフェノール化合物を含むことが好ましい。このようなモノフェノール化合物は、具体的には、芳香環がベンゼン環であるモノフェノール化合物であり、中でも式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ のそれぞれが水素原子または置換基であるようなモノフェノール化合物が好ましい。フェノール成分に占めるモノフェノール化合物の比率は、例えば、30質量%以上であり、50質量%以上であってもよく、75質量%以上であってもよい。フェノール成分に占めるモノフェノール化合物の比率は、100質量%以下である。

[0057] フェノール成分は、非水電解液中にごく低濃度で含まれる場合でもイソシアネート成分に作用して、電極表面に膜質に優れる保護被膜が形成される。非水電解液中のフェノール成分の濃度は、質量基準で、例えば、200 ppm以下であり、150 ppm以下であってもよい。低温環境下でのより高い出力電圧を確保し易い観点からは、フェノール成分の濃度は、質量基準で、30 ppm以下または20 ppm以下が好ましく、10 ppm以下がより好ましく、8 ppm以下であってもよい。フェノール成分の濃度がこのような範囲である場合、高温保存後に低温環境下でのより高い出力電圧も確保し易

い。非水電解液中のフェノール成分の濃度は、質量基準で、 0.001 ppm 以上であってもよく、 0.01 ppm 以上であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。例えば、非水電解液中のフェノール成分の濃度は、質量基準で、 0.001 ppm 以上 200 ppm 以下（または 150 ppm 以下）、 0.001 ppm 以上 10 ppm 以下（または 8 ppm 以下）、または 0.01 ppm 以上 10 ppm 以下（または 8 ppm 以下）であってもよい。このようなフェノール成分の濃度は、蓄電デバイスの組み立てに用いられる非水電解液における値（換言すると初期値）である。蓄電デバイスから採取される非水電解液について求められるフェノール成分の濃度が上記の範囲であってもよい。蓄電デバイスでは、フェノール成分がイソシアネート成分とともに被膜形成に消費されるため、例えば、保存期間中または使用によって、非水電解液中のフェノール成分の濃度は変化する。そのため、蓄電デバイスから採取される非水電解液について分析する場合には、非水電解液中に、フェノール成分が検出限界以上の濃度で残存していればよい。よって、フェノール成分の濃度の上限値は上記の範囲であり、下限値が検出限界以上であってもよい。

[0058] フェノール成分のイソシアネート成分に対する質量比（＝フェノール成分／イソシアネート成分）は、 2×10^{-3} 以下であり、 1.5×10^{-3} 以下であってもよい。低温環境下でのより高い出力電圧を確保し易い観点からは、フェノール成分／イソシアネート成分の質量比は、 1×10^{-3} 以下が好ましく、 0.7×10^{-3} 以下または 0.5×10^{-3} 以下がより好ましい。フェノール成分／イソシアネート成分の質量比は、 0.3×10^{-3} 以下であってもよい。この場合、高温保存後に低温環境下でのより高い出力電圧も確保し易い。フェノール成分／イソシアネート成分の質量比は、例えば、 0.001×10^{-3} 以上であってもよく、 0.002×10^{-3} 以上であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせられる。フェノール成分／イソシアネート成分の質量比は、例えば、 0.001×10^{-3} 以上 2×10^{-3} 以下（または 1.5×10^{-3} 以下）、 0.001×10^{-3} 以上 1×10^{-3} 以下

(または 0.5×10^{-3} 以下)、あるいは 0.001×10^{-3} 以上 0.3×10^{-3} 以下であってもよい。

[0059] フェノール成分の定性分析および定量分析は、非水電解液を用い、GC-MSを利用して、イソシアネート成分の分析の場合と同様の条件で行うことができる。

[0060] (非水溶媒)

非水溶媒としては、エーテル、エステル（カルボン酸エステルなど）、炭酸エステルなどが挙げられる。これらは鎖状化合物であってもよく、環状化合物であってもよい。鎖状エーテルとしては、ジメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン（DME）などが挙げられる。環状エーテルとしては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸エステル（ギ酸エチルなど）、酢酸エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなど）、プロピオン酸エステル（プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、フルオロプロピオン酸メチルなど）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどが挙げられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。非水電解液は、非水溶媒を一種含んでもよく、二種以上組み合わせて含んでもよい。

[0061] 蓄電デバイスの放電特性を向上させる観点から、非水溶媒は、沸点が高い環状炭酸エステルと、低温下で低粘度である鎖状エーテルとを含むことが好ましい。環状炭酸エステルは、PCおよびECよりなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。鎖状エーテルは、例えばDMEを含むことが好ましい。

[0062] (溶質)

溶質としては、例えば、非水電解液において電荷のキャリアとなるカチオ

ン（キャリアイオン）と、カチオンのカウンターイオンであるアニオンとの塩が挙げられる。例えば、リチウムイオンがキャリアイオンとなる蓄電デバイス（リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタなど）では、溶質としてリチウム塩が使用される。非水電解液の溶質は、リチウム塩を含んでもよい。

[0063] リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiR^aSO_3 （ LiCF_3SO_3 など）、 LiFSO_3 、イミド塩（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^b)(\text{SO}_2\text{R}^c)$ ）、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ など）、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^d)(\text{SO}_2\text{R}^e)(\text{SO}_2\text{R}^f)$ 、 LiPO_2F_2 、オキサレート錯体塩が挙げられる。 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ のそれぞれは、フッ化アルキル基である。フッ化アルキル基の炭素数は、例えば、1～12であり、1～6または1～4であってもよい。 R^b と R^c とは同じであってもよく（例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、異なってもよい（例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）。 $\text{R}^d \sim \text{R}^f$ の少なくとも2つは同じであってもよく、全てが異なってもよい。オキサレート錯体塩としては、例えば、ビスオキサレートボレートリチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ）、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。また、リチウム塩として、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiNbF_6 、 LiSiF_6 、 LiCH_3BF_3 、 LiCN 、 LiSCN 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ハロゲン化リチウム（ LiCl など）、ホウ酸塩（ビス（1，2－ベンゼンジオレート（2－）－O，O'）ホウ酸リチウムなど）を使用してもよい。非水電解液は、リチウム塩を1種含んでいてもよく、2種以上組み合わせて含んでいてもよい。リチウム塩は、例えば、蓄電デバイスの種類、電極に含まれる成分などに応じて選択される。

[0064] （その他）

非水電解液に含まれる溶質（もしくはキャリアイオン）の濃度は、例えば、 0.1 mol/L 以上 3.5 mol/L 以下であってもよい。溶質の濃度

は、例えば、蓄電デバイスの種類、容量などに応じて選択される。例えば、リチウム一次電池では、溶質の濃度は上記の範囲であってもよく、 0.2 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下であってもよい。

[0065] 非水電解液は、必要に応じて、イソシアネート成分およびフェノール成分以外の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、プロパンスルトン、プロペンスルトン、エチレンスルファート、亜りん酸トリストリメチルシリル、りん酸トリストリメチルシリル、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、アジポニトリル、スクシノニトリルなどが挙げられる。非水電解液に含まれるこのような添加剤の合計濃度は、例えば、 5 mol/L 以下である。添加剤の合計濃度は、 0.003 mol/L 以上であってもよい。なお、非水電解液は、アルカンスルホン酸無水物を含有しないか、濃度が 0.001 質量%未満である場合でも、高い出力電圧を確保することができる。アルカンスルホン酸無水物には、例えば、フッ素原子を有していてもよいアルカンスルホン酸無水物およびフッ素原子を有していてもよいアルカンジスルホン酸無水物が包含される。

[0066] 蓄電デバイスの種類に応じて、非水電解液は、必要に応じて、ゲル化剤もしくはマトリックス材料と非水電解液とが複合化された流動性のないゲル電解質などであってもよい。

[0067] [蓄電デバイス]

蓄電デバイスは、一对の電極と非水電解液とを含む。非水電解液には、上記の非水電解液が用いられる。蓄電デバイスの構成のうち、非水電解液以外の構成について、以下に、より具体的に説明する。

[0068] 一对の電極の一方は、キャリアイオン（リチウムイオンなど）を電気化学的に溶解または放出可能であり、他方は、キャリアイオン（リチウムイオンなど）を電気化学的に析出または吸蔵可能である。本明細書中、キャリアイオンを吸蔵可能である場合には、キャリアイオンを吸着可能な場合も包含される。二次電池またはキャパシタでは、各電極は、キャリアイオンを電気化学的に溶解および析出可能、もしくはキャリアイオンを電気化学的に放出お

よび吸蔵可能（あるいは脱着および吸着可能）である。各電極は、このような機能を有する活物質を含んでいてもよい。

[0069] イソシアネート成分は電極に含まれる活物質または導電剤などに作用して被膜を形成する傾向がある。特に、電極がリチウム（L i）元素、ケイ素（S i）元素、および炭素質材料からなる群より選択される少なくとも一種を含む場合、非水電解液に含まれるイソシアネート成分が電極中のL i元素、S i元素、または炭素質材料に作用して、イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜を形成し易い。また、電極が、酸化数が2以上の多価金属（マンガン（M n）、ニッケル（N i）およびコバルト（C o）からなる群より選択される少なくとも一種など）の元素を含む場合、イソシアネート基が電極に含まれるこれらの元素に作用して、保護効果が得られ易い。よって、L i元素、S i元素、および炭素質材料からなる群より選択される少なくとも一種を含む電極を用いる蓄電デバイス；M n、N iおよびC oからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む電極を用いる蓄電デバイス；または、一方の電極がL i元素、S i元素、および炭素質材料からなる群より選択される少なくとも一種を含み、かつ他方の電極がM n、N iおよびC oからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むような蓄電デバイスでは、特に、上記の非水電解液を用いたときの低温環境での出力電圧の低下を抑制する効果が顕著に得られる。炭素質材料としては、例えば、黒鉛質材料、カーボンブラック、活性炭が挙げられる。このような電極を用いる蓄電デバイスとしては、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。本開示の非水電解液は、特にこれらの蓄電デバイスへの使用に適している。なお、リチウム二次電池では、負極は初期の段階では集電体のみを含む場合があるが、充電時に集電体上に析出した金属リチウムにイソシアネート成分が作用してイソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜が形成される。

[0070] （一方の電極）

蓄電デバイスにおいて、一方の電極は、例えば負極であってもよい。他方の電極は、例えば正極であってもよい。各電極の構成は、例えば、蓄電デバイスの種類に応じて決定される。

[0071] (負極)

リチウム一次電池では、負極は、金属リチウムまたはリチウム合金を含んでいればよく、金属リチウムおよびリチウム金属の両方を含んでもよい。金属リチウムとリチウム合金との複合物を用いてもよい。

[0072] リチウム合金は、リチウム以外に、アルミニウム、スズ、ケイ素、マグネシウム、インジウム、鉛、亜鉛などの元素を含んでもよい。リチウム合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Si}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Pb}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Mg}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Zn}$ 合金、 $\text{Li}-\text{In}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Mg}$ 合金などが挙げられる。リチウム合金に含まれるリチウム以外の金属元素の含有率は、放電容量の確保や内部抵抗の安定化の観点から、0.05質量%以上15質量%以下であってもよい。

[0073] 金属リチウム、リチウム合金またはこれらの複合物は、リチウム一次電池の形状、寸法、規格性能などに応じて、任意の形状および厚さに成形される。

[0074] コイン形電池の場合、フープ状の金属リチウム、リチウム合金などを円板状に打ち抜いて負極に用いてもよい。円筒形電池の場合、金属リチウム、リチウム合金などのシートを負極に用いてもよい。シートは、例えば、押し出し成形により得られる。

[0075] リチウムイオン二次電池およびリチウムイオンキャパシタのそれぞれでは、負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能またはリチウムイオンを溶解または析出可能な負極活物質を含む。負極は、負極活物質を保持する負極集電体を含んでもよい。負極は、例えば、負極活物質を含む負極合剤と負極合剤を保持する負極集電体とを含んでもよい。負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、炭素質材料（黒鉛質材料、ソフトカーボン、ハードカーボン、非晶質炭素など）、 Si 含有材料（ Si 単体、 Si 合金、および

S i 化合物（酸化物、窒化物、炭化物など）など）、S n 含有材料（S n 単体、S n 合金、およびS n 化合物など）などが挙げられる。負極は、負極活物質を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜が形成され易い観点からは、L i 元素、S i 元素（S i 含有材料など）、および炭素質材料からなる群より選択される少なくとも一種を含む負極活物質を含む負極を用いてもよい。負極合剤は、負極活物質に加え、結着剤（フッ素樹脂、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ゴム状重合体など）、増粘剤（カルボキシメチルセルロースまたはその塩など）、導電剤（カーボンブラック、炭素繊維など）などを含んでもよい。負極は、例えば、負極合剤の材料を含むペーストを負極集電体に塗布することによって形成できる。負極は、負極集電体に負極活物質を堆積させることによって形成してもよい。

[0076] リチウム二次電池では、負極は、集電体を含む。集電体としては、リチウム金属およびリチウム合金以外の導電性材料で形成された導電性シートが挙げられる。集電体の表面には、負極合材層およびリチウムを含有する層（下地層とも称する。）の少なくとも一方が形成されてもよい。負極合材層は、例えば、負極活物質を含むペーストを、負極集電体の表面の少なくとも一部に塗布することにより形成される。下地層は、予め設けられる、金属リチウムまたはリチウム合金を含む層である。リチウム合金は、リチウム以外に、例えば、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、および亜鉛からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜が形成され易い観点からは、リチウムを含有する下地層を含む負極を用いてもよい。

[0077] （正極）

正極は、正極合剤を含む。正極は、正極合剤と正極合剤を保持する正極集電体とを含んでもよい。正極合剤は、正極活物質を含む。正極合剤は、さらに結着剤、導電剤などを含んでもよい。

[0078] リチウム一次電池では、正極活物質は、例えば、二酸化マンガンを含む。

正極活物質として二酸化マンガンを含む正極は、比較的高電圧を発現し、パルス放電特性に優れている。二酸化マンガンは、複数種の結晶状態を含む混晶状態であってもよい。正極には、二酸化マンガン以外のマンガン酸化物が含まれていてもよい。二酸化マンガン以外のマンガン酸化物としては、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_7 などが挙げられる。正極に含まれるマンガン酸化物の主成分（例えば50質量%以上）が二酸化マンガンであればよい。

[0079] 正極に含まれる二酸化マンガンの一部にリチウムがドーピングされていてもよい。リチウムのドーピング量が少量であれば高容量を確保できる。二酸化マンガンおよび少量のリチウムがドーピングされた二酸化マンガンは、 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) で表すことができる。二酸化マンガンには、このような式で表されるマンガン酸化物も包含される。正極に含まれるマンガン酸化物全体の平均的組成が、 Li_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) であればよい。 Li の比率 x は、リチウム一次電池の放電初期の状態で0.05以下であればよい。 Li の比率 x は、リチウム一次電池の放電の進行に伴い増加する。二酸化マンガンに含まれるマンガンの酸化数は理論的には4価であるが、マンガンの平均的な酸化数は4価から多少の増減が許容される。

[0080] 正極は、二酸化マンガンに加え、リチウム一次電池で用いられる他の正極活物質を含むことができる。他の正極活物質としては、フッ化黒鉛などが挙げられる。ただし、正極活物質全体に占める二酸化マンガンの割合は、90質量%以上が好ましい。

[0081] 結着剤としては、例えば、フッ素樹脂、ゴム粒子、アクリル樹脂が挙げられる。

[0082] 導電剤としては、例えば、導電性炭素質材料が挙げられる。導電性炭素質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維が挙げられる。

[0083] 正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

- [0084] コイン形電池の場合、断面がL字型のリング状の正極集電体を正極合剤ペレットに装着して正極を構成してもよく、正極合剤ペレットのみで正極を構成してもよい。正極合剤ペレットは、例えば、正極活物質および添加剤に適量の水を加えて調製した湿潤状態の正極合剤を圧縮成形し、乾燥することにより得られる。
- [0085] 円筒形電池の場合、シート状の正極集電体と、正極集電体に保持された正極合剤層と、を備える正極を用いることができる。シート状の正極集電体としては、金属箔を用いてもよく、有孔の集電体を用いてもよい。有孔の集電体として、エキスパンドメタル、ネット、パンチングメタルなどが挙げられる。正極合剤層は、例えば、上記の湿潤状態の正極合剤をシート状の正極集電体の表面に塗布または正極集電体に充填し、厚さ方向に加圧し、乾燥することにより得られる。
- [0086] リチウムイオン二次電池では、正極活物質としては、例えば、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物が挙げられる。遷移金属としては、例えば、Ni、Co、Mn等が挙げられる。複合酸化物としては、例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $Li_aCo_{b1}Ni_{1-b1}O_2$ 、 $Li_aCo_{b1}M_{1-b1}O_{c1}$ 、 $Li_aNi_{1-b1}M_{b1}O_{c1}$ 、 $Li_aMn_2O_4$ 、 $Li_aMn_{2-b1}M_{b1}O_4$ が挙げられる。ここで、 $a=0\sim1.2$ 、 $b1=0\sim0.9$ 、 $c1=2.0\sim2.3$ である。Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択される少なくとも1種である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。複合酸化物として、 $Li_aNi_{b2}M_{1-b2}O_2$ ($0<a\leq1.2$ 、 $0.3\leq b2\leq1$ であり、Mは、Mn、CoおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種である。)を用いてもよい。正極活物質を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜が形成され易い観点からは、多価金属（中でも、Mn、Ni、およびCoからなる群より選択される少なくとも一種）を含む正極活物質を含む正極を用いてもよい。

[0087] リチウム二次電池では、正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、遷移金属硫化物が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、例えば、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Y、Z r、およびWからなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。イソシアネート成分およびフェノール成分に由来する膜質に優れる被膜が形成され易い観点からは、リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素として、M n、N i、およびC oからなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、典型金属（例えば、M g、A l、C a、Z n、G a、G e、S n、S b、P b、およびB i等からなる群より選択される少なくとも一種（特に、少なくともA l））を含んでもよい。

[0088] リチウムイオンキャパシタでは、正極は、例えば、活物質である炭素質材料を必須成分として含み、結着剤、導電剤等を任意成分として含んでもよい。炭素質材料としては、例えば、活性炭、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等が用いられる。

[0089] リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタの正極に使用される結着剤および導電剤のそれぞれとしては、例えば、リチウム一次電池について例示した成分が挙げられる。これらの蓄電デバイスの場合にも、リチウム一次電池の場合に準じて、正極が作成される。例えば、正極は、正極集電体の表面に、正極合剤の成分を含むペーストまたはスラリーを塗布し、塗膜を乾燥および圧縮することによって作製される。

[0090] （セパレータ）

蓄電デバイスは、一对の電極間に介在するセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、例えば、不織布、微多孔膜またはこれらの積層体などが挙げられる。セパレータの厚さは、例えば、5 μ m以上、100 μ m以下である。

[0091] 不織布は、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ

ブチレンテレフタレートなどを含む繊維で構成される。微多孔膜は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂を含む。

[0092] (その他)

蓄電デバイスの構造は特に限定されない。蓄電デバイスの種類に応じて構造を選択してもよい。例えば、蓄電デバイスは、円板状の正極と円板状の負極とをセパレータを介して積層して構成されたコイン形でもよい。蓄電デバイスは、帯状の正極と帯状の負極とをセパレータを介して渦巻き状に捲回して構成された電極群を備える円筒形でもよい。

[0093] 図1に、一実施形態に係る円筒形の蓄電デバイスの一部を断面にした正面図を示す。蓄電デバイス10は、正極1と、負極2とが、セパレータ3を介して捲回された電極群が、非水電解液（図示せず）とともに電池ケース9に收容されている。電池ケース9の開口部には封口板8が装着されている。封口板8には、正極1の集電体1aに接続された正極リード4が接続されている。負極2に接続された負極リード5は、電池ケース9に接続されている。電極群の上部、下部には、それぞれ上部絶縁板6、下部絶縁板7が配置されている。

[0094] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて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。

[0095] 《実施例1～10および比較例1～3》

下記の手順で蓄電デバイスとしてのリチウム一次電池を作製した。

[0096] (正極の作製)

正極として、電解二酸化マンガンの100質量部に、導電剤であるケッチェンブラック5質量部と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン5質量部と、適量の純水と、を加えて混練し、湿潤状態の正極合剤を調製した。

[0097] 次に、正極合剤を、ステンレス鋼（SUS444）製の厚さ0.1mmのエキスパンドメタルからなる正極集電体に充填して、正極前駆体を作製した。

。その後、正極前駆体を、乾燥させ、ロールプレスにより厚さが0.4 mmになるまで圧延し、縦3.5 cmおよび横20 cmのシート状に裁断することにより、正極を得た。続いて、充填された正極合剤の一部を剥離し、正極集電体を露出させた部分にSUS444製のリードを抵抗溶接した。

[0098] (負極の作製)

厚さ300 μ mの金属リチウム箔を縦3.7 cmおよび横22 cmのサイズに裁断することにより、負極を得た。負極の所定箇所にニッケル製のリードを溶接により接続した。

[0099] (電極群の作製)

正極と負極とがセパレータを介して対向するように巻回し、電極群を作製した。セパレータには厚さ25 μ mのポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

[0100] (非水電解液の調製)

PCとECとDMEとを体積比3:2:5で混合した。混合溶媒にLiCF₃SO₃を0.5 mol/Lの濃度となるように溶解させるとともに、表1に示すイソシアネート成分およびフェノール成分をそれぞれ表1に示す濃度となるように溶解させて、非水電解液を調製した。比較例1では、イソシアネート成分およびフェノール成分のいずれも用いなかった。比較例2では、イソシアネート成分を用い、比較例3ではフェノール成分を用いた。

[0101] (蓄電デバイスの組み立て)

負極端子を兼ねる円筒形状の電池ケースに電極群を収容した。電池ケースには、鉄製ケース（外径17 mm、高さ45.5 mm）を用いた。次いで、電池ケース内に非水電解液を注入した後、正極端子を兼ねる金属製の封口体を用いて電池ケースの開口部を閉じた。正極リードの他端部を封口体に接続し、負極リードの他端部を電池ケースの内底面に接続した。このようにして、試験用の蓄電デバイス（リチウム一次電池）を作製した。リチウム一次電池の設計容量は、2000 mAhである。

[0102] (評価)

組み立て直後の蓄電デバイスを、放電深度 (Depth of discharge : DOD) が 75% となるまで、25℃で、2.5mA で定電流放電を行った。この放電後の電池を -30℃の環境に置いた。その後、電池を 200mA、1秒のパルス電流で放電させ、パルス放電中の電池電圧 (開回路電圧) V を測定し、1秒間の電流通電中の最も低い開回路電圧を低温環境下での初期の出力電圧とした。

[0103] 組み立て直後の蓄電デバイスを、70℃で120日間を保存した。保存後の蓄電デバイスを用いて、上記の初期の出力電圧の場合と同様の手順で、低温環境下で、パルス放電後の電池電圧 (開回路電圧) V を測定した。この電圧を、高温保存後の低温環境下での出力電圧とした。各蓄電デバイスの出力電圧は、比較例1の蓄電デバイスの初期の出力電圧を100としたときの相対値で表した。

[0104] 結果を表1に示す。表1中において、E1～E10は、実施例1～10の電池であり、C1～C3は、比較例1～3の電池である。

[0105]

[表1]

	イソシアネート成分		フェノール成分		フェノール成分/ イソシアネート成分 (質量比) $\times 10^{-3}$	出力電圧(相対値)	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量ppm)		初期	高温保存後
C1	—	—	—	—	—	100.0	90.1
C2	ヘキサメチレンジイソシアネート	3	—	—	—	101.7	93.5
C3	—	—	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	8	—	95.4	81.6
E1	ヘキサメチレンジイソシアネート	3	—	8	0.2667	103.6	99.3
E2	1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン	3	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.5	0.0167	104.1	99.6
E3	イソホロンジイソシアネート	3	—	0.1	0.0033	104.8	99.6
E4	1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン	3	ブチルヒドロキシアニソール	0.5	0.0167	103.0	98.1
E5	ヘキサメチレンジイソシアネート	0.5	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.01	0.0020	103.1	98.0
E6	1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン	5		0.1	0.0020	104.3	100.1
E7	イソホロンジイソシアネート	10		0.2	0.0020	104.5	99.0
E8	ヘキサメチレンジイソシアネート	12		0.4	0.0033	103.2	95.7
E9	ヘキサメチレンジイソシアネート	0.2	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	1	0.5000	102.9	95.9
E10	イソホロンジイソシアネート	10		150	1.5000	102.0	95.2

[0106] 表1に示されるように、イソシアネート成分およびフェノール成分のいずれ

れも含まない非水電解液を用いたC 1に比較して、イソシアネート成分を用いたC 2では、低温環境下での初期の出力電圧は1.7%増加する。一方、フェノール成分を用いたC 3では、C 1に比較すると、低温環境下での初期の出力電圧は4.6%低下する。つまり、フェノール成分のみでは、低温環境下での出力電圧を高める効果は得られないばかりか、出力電圧が大きく低下する。フェノール成分による出力電圧の低下が大きいため、C 1～C 3の結果からは、イソシアネート成分およびフェノール成分の双方を含む非水電解液を用いる場合には、低温環境下での初期の出力電圧は、いずれの成分も含まないC 1よりも低くなる($100 + 1.7 - 4.6 = 97.1\%$ 程度になる)と予想される。ところが、実際に、イソシアネート成分およびフェノール成分の双方を含む非水電解液を用いた場合には、低温環境下での初期の出力電圧は103.6%であり(E 1)、C 1に比べて向上し、予想値に比べると6.5%も増加する。また、高温保存後の低温環境下での出力電圧も初期の出力電圧と同様の傾向が見られる。具体的には、C 1～C 3からは、イソシアネート成分およびフェノール成分の双方を含む非水電解液を用いる場合には、高温保存後の低温環境下での出力電圧は、 $90.1 + (93.5 - 90.1) + (81.6 - 90.1) = 85\%$ 程度になると予想される。ところが実際にE 1では、99.3%と、C 1に比べて9.2%も増加し、予想値に比べて14.3%も増加する。このような優れた効果は、イソシアネート成分とフェノール成分とが相互作用することで、それぞれ単独に用いた場合には得られない相乗効果が得られているためと考えられる。

[0107] 低温環境下で、より高い初期の出力電圧を確保し易い観点からは、非水電解液中のフェノール成分／イソシアネート成分の質量比は、 1×10^{-3} 以下が好ましく、 0.7×10^{-3} 以下または 0.5×10^{-3} 以下がより好ましく、 0.3×10^{-3} 以下がさらに好ましい(E 1とE 10との比較)。同様の観点から、非水電解液中のフェノール成分の濃度は、30 ppm以下または20 ppm以下が好ましく、10 ppm以下がより好ましい(E 1とE 10との比較)。

- [0108] 高温保存後に、低温環境下でのより高い出力電圧を確保し易い観点からは、非水電解液中のイソシアネート成分の濃度は、10質量%以下が好ましい（E7とE8との比較）。
- [0109] また、鎖状のイソシアネート化合物に比較すると、環構造を含むイソシアネート化合物を用いる方が、低温環境下で、より高い初期の出力電圧が得られる傾向が見られる（E1およびE5とE2、E3、E6およびE7との比較）。
- [0110] なお、実施例では、蓄電デバイスとしてリチウム一次電池を用いた例を示したが、他の蓄電デバイス（例えば、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタ）についても上記と同様のまたは類似の効果が得られる。
- [0111] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

- [0112] 本開示の非水電解液は、蓄電デバイス用の非水電解液として有用である。本開示の非水電解液を用いた蓄電デバイスは、例えば、各種メータの主電源、メモリーバックアップ電源として好適に用いられる。蓄電デバイスとしては、例えば、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタが挙げられる。ただし、非水電解液および蓄電デバイスの用途は、これらに限定されない。

符号の説明

- [0113] 1 正極
1 a 正極集電体
2 負極

- 3 セパレータ
- 4 正極リード
- 5 負極リード
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 封口板
- 9 電池ケース
- 10 蓄電デバイス

請求の範囲

- [請求項1] 溶質と、
非水溶媒と、
イソシアネート成分と、
フェノール成分と、を含む、蓄電デバイスに使用される非水電解液。
。
- [請求項2] 前記フェノール成分の前記イソシアネート成分に対する質量比（＝フェノール成分／イソシアネート成分）は、 2×10^{-3} 以下である、請求項1に記載の非水電解液。
- [請求項3] 前記フェノール成分の濃度は、質量基準で、10 ppm以下である、請求項1または2に記載の非水電解液。
- [請求項4] 前記イソシアネート成分の濃度は、10質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解液。
- [請求項5] 前記イソシアネート成分は、イソシアネート基を2つ以上有するイソシアネート化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液。
- [請求項6] 前記イソシアネート成分は、環構造を含むイソシアネート化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解液。
- [請求項7] 前記フェノール成分は、芳香環と、前記芳香環に直接結合した少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシ基と、前記芳香環に直接結合した、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1つと、を有するフェノール化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解液。
- [請求項8] 前記フェノール化合物は、前記炭化水素基として、少なくともアルキル基を有する、請求項7に記載の非水電解液。
- [請求項9] 前記溶質は、リチウム塩を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解液。
- [請求項10] 前記蓄電デバイスは、一对の電極を含むリチウム一次電池であり、

前記一対の電極の一方の電極は、金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含み、

他方の電極は、二酸化マンガンを含む正極合剤を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

[請求項11] 一対の電極と非水電解液とを含み、
前記非水電解液は、
溶質と、
非水溶媒と、
イソシアネート成分と、
フェノール成分と、を含む、蓄電デバイス。

[請求項12] 前記一対の電極の一方の電極は、リチウムイオンを電気化学的に溶解または放出可能であり、他方の電極は、リチウムイオンを電気化学的に析出または吸蔵可能であり、

前記非水電解液は、リチウム塩を含む、請求項 11 に記載の蓄電デバイス。

[請求項13] 前記一方の電極は、リチウム元素、ケイ素元素、および炭素質材料からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

前記他方の電極は、マンガン、ニッケルおよびコバルトからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む、請求項 12 に記載の蓄電デバイス。

[請求項14] 前記一方の電極は、金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含み、

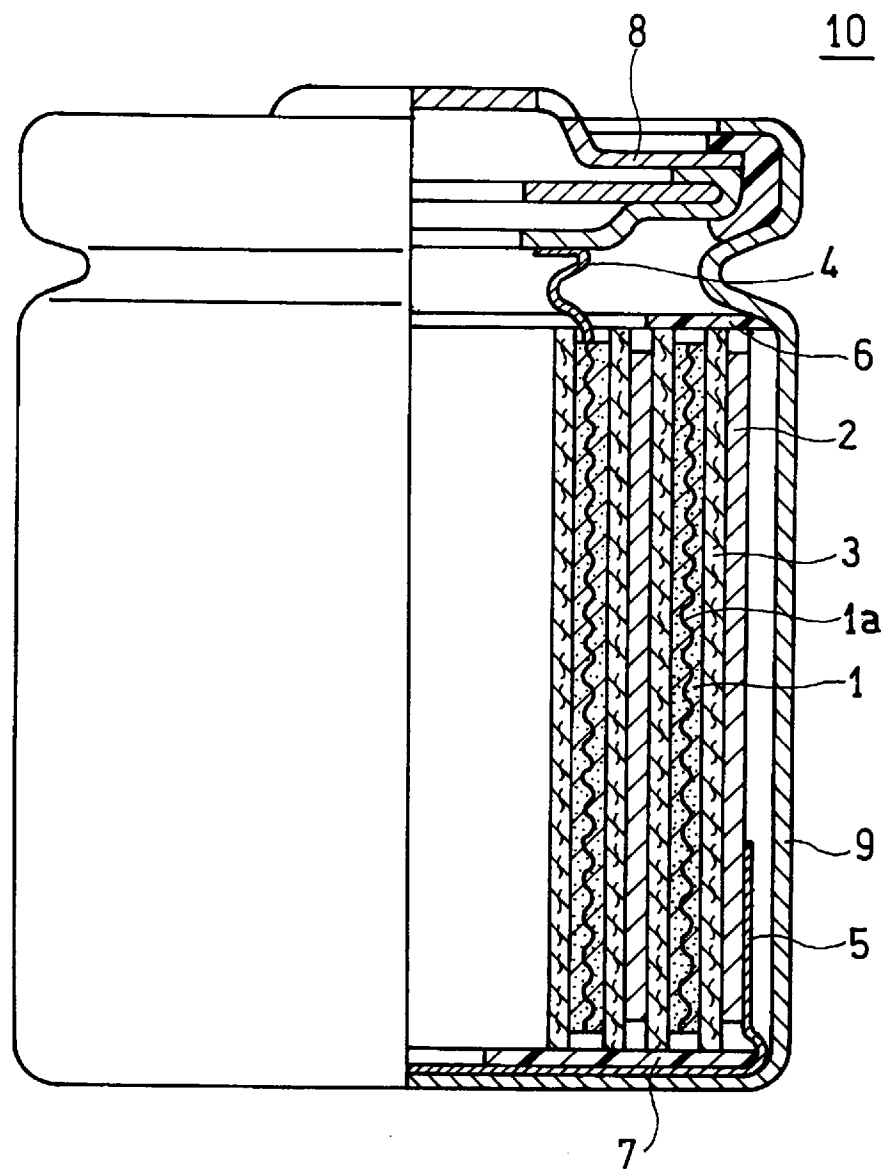
前記他方の電極は、二酸化マンガンを含む正極合剤を含み、

リチウム一次電池である、請求項 12 または 13 に記載の蓄電デバイス。

[請求項15] 前記非水電解液中の前記フェノール成分の前記イソシアネート成分に対する質量比（＝フェノール成分／イソシアネート成分）は、 2×10^{-3} 以下である、請求項 11 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の蓄電

デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 6/16(2006.01)i; **H01G 11/06**(2013.01)i; **H01G 11/64**(2013.01)i; **H01M 4/06**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/133**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i
 FI: H01M6/16 A; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/06 L; H01M4/06 X; H01M4/134; H01M4/133; H01M4/131; H01G11/64; H01G11/06

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)

H01M6/16; H01G11/06; H01G11/64; H01M4/06; H01M4/131; H01M4/133; H01M4/134; H01M10/052; 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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-223931 A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) 08 August 2003 (2003-08-08) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2014-022191 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 03 February 2014 (2014-02-03) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2021-082556 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 27 May 2021 (2021-05-27) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2013-175369 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 05 September 2013 (2013-09-05) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2003-217652 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 31 July 2003 (2003-07-31) entire text, all drawings	1-15

☐ 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

28 October 2022

Date of mailing of the international search report

08 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/031990

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-223931	A	08 August 2003	(Family: none)	
JP	2014-022191	A	03 February 2014	(Family: none)	
JP	2021-082556	A	27 May 2021	(Family: none)	
JP	2013-175369	A	05 September 2013	(Family: none)	
JP	2003-217652	A	31 July 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 6/16(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M6/16 A; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/06 L; H01M4/06 X; H01M4/134; H01M4/133; H01M4/131; H01G11/64; H01G11/06																				
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）） H01M6/16; H01G11/06; H01G11/64; H01M4/06; H01M4/131; H01M4/133; H01M4/134; H01M10/052; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-223931 A（株式会社巴川製紙所）08.08.2003（2003-08-08） 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-022191 A（三菱化学株式会社）03.02.2014（2014-02-03） 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-082556 A（三菱ケミカル株式会社）27.05.2021（2021-05-27） 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-175369 A（三菱化学株式会社）05.09.2013（2013-09-05） 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-217652 A（三菱化学株式会社）31.07.2003（2003-07-31） 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2003-223931 A（株式会社巴川製紙所）08.08.2003（2003-08-08） 全文、全図	1-15	A	JP 2014-022191 A（三菱化学株式会社）03.02.2014（2014-02-03） 全文、全図	1-15	A	JP 2021-082556 A（三菱ケミカル株式会社）27.05.2021（2021-05-27） 全文、全図	1-15	A	JP 2013-175369 A（三菱化学株式会社）05.09.2013（2013-09-05） 全文、全図	1-15	A	JP 2003-217652 A（三菱化学株式会社）31.07.2003（2003-07-31） 全文、全図	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	JP 2003-223931 A（株式会社巴川製紙所）08.08.2003（2003-08-08） 全文、全図	1-15																		
A	JP 2014-022191 A（三菱化学株式会社）03.02.2014（2014-02-03） 全文、全図	1-15																		
A	JP 2021-082556 A（三菱ケミカル株式会社）27.05.2021（2021-05-27） 全文、全図	1-15																		
A	JP 2013-175369 A（三菱化学株式会社）05.09.2013（2013-09-05） 全文、全図	1-15																		
A	JP 2003-217652 A（三菱化学株式会社）31.07.2003（2003-07-31） 全文、全図	1-15																		
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 28.10.2022		国際調査報告の発送日 08.11.2022																		
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） 式部 玲 4X 6111 電話番号 03-3581-1101 内線 3435																		

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/JP2022/031990

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-223931	A	08.08.2003	(ファミリーなし)	
JP	2014-022191	A	03.02.2014	(ファミリーなし)	
JP	2021-082556	A	27.05.2021	(ファミリーなし)	
JP	2013-175369	A	05.09.2013	(ファミリーなし)	
JP	2003-217652	A	31.07.2003	(ファミリーなし)	