

(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
2022年5月5日(05.05.2022)



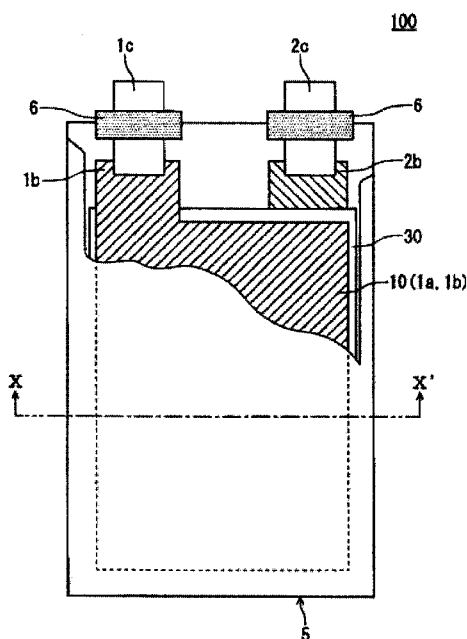
(10) 国際公開番号

WO 2022/092212 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/039846
- (22) 国際出願日: 2021年10月28日(28.10.2021)
- (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 2020-183192 2020年10月30日(30.10.2020) 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: 柴田 翔 (SHIBATA Sho). 鈴木 拓哲 (SUZUKI Hirotetsu). 坂田 基浩 (SAKATA Motohiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所 (KAWASAKI, HASHIMOTO AND 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, 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, IT, 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,

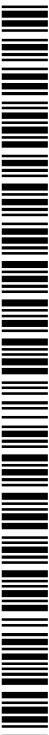
(54) Title: ALKOXYSILYL COMPOUND AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION ADDITIVE CONTAINING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY CONTAINING SAID ADDITIVE

(54) 発明の名称: アルコキシシリル化合物およびこれを含む非水電解液用添加剤、ならびにこれを含む非水電解液ならびに非水電解液二次電池



(57) Abstract: This alkoxy silyl compound has two or more silyl groups that are linked by a chain including an ether group. The two or more silyl groups each have at least one selected from the group consisting of alkoxy groups and oxyalkyl groups. The alkoxy silyl compound is added to a nonaqueous electrolytic solution as a nonaqueous electrolytic solution additive.

(57) 要約: アルコキシシリル化合物は、エーテル基を含む鎖で連結された2つ以上のシリル基を有し、2つ以上のシリル基が、それぞれアルコキシ基およびオキシル基からなる群より選択される少なくとも1種を有する。アルコキシシリル化合物は、非水電解液用添加剤として、非水電解液に添加される。



WO 2022/092212 A1

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, 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：

アルコキシシリル化合物およびこれを含む非水電解液用添加剤、ならびにこれを含む非水電解液ならびに非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、アルコキシシリル化合物およびこれを含む非水電解液用添加剤ならびにこれを含む非水電解液ならびに非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] ケイ素元素を含む材料は、二次電池の高容量な負極材料として有望である。しかし、ケイ素元素を含む材料は充放電に伴う膨張と収縮が大きいため、副反応を誘発しやすく、充放電サイクルにおける容量維持率が低下しやすい。

[0003] 非特許文献1は、Si/C複合物を用いた単極電池の電解液にビニル基含有シランカップリング剤を添加することで、充放電サイクルにおける容量維持率が改善すると報告している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ionics, 2018, 24, 3691-3698

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、非特許文献1の提案では、安定的に充放電サイクルにおける容量維持率を向上させることは困難である。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面は、エーテル基を含む鎖で連結された2つ以上のシリル基を有し、前記2つ以上のシリル基が、それぞれアルコキシ基およびオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種を有する、アルコキシシ

リル化合物に関する。

[0007] 本開示の別の側面は、上記アルコキシシリル化合物を含む、非水電解液用添加剤に関する。

[0008] 本開示の更に別の側面は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解する塩と、上記非水電解液用添加剤と、を含む、非水電解液に関する。

[0009] 本開示の更に別の側面は、負極合剤層を有する負極と、正極と、上記非水電解液と、を備え、前記負極合剤層は、負極活物質を含み、前記負極活物質は、ケイ素元素を含む材料を含む、非水電解液二次電池に関する。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、負極活物質がケイ素元素を含む材料を含む場合に、非水電解液二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を安定的に向上させることができる。

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。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の一実施形態に係る非水電解液二次電池の構造を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。

[図2]図1に示す非水二次電池のX-X'線における断面図である。

[図3]性能評価用負極の作製方法を説明する図である。

[図4]非水電解液二次電池の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示すグラフである。

[図5]非水電解液二次電池の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] (アルコキシシリル化合物ならびに非水電解液用添加剤)

本開示の実施形態に係るアルコキシシリル化合物は、エーテル基を含む鎖で連結された2つ以上のシリル基を有し、2つ以上のシリル基が、それぞれ

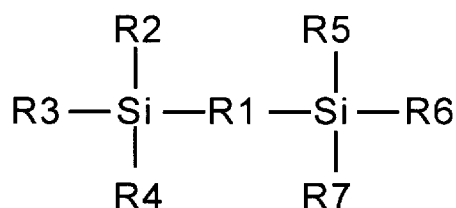
アルコキシ基およびオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種を有する。このアルコキシシリル化合物は、非水電解液用添加剤に利用可能である。非水電解液用添加剤は、アルコキシシリル化合物を含む。非水電解液用添加剤は、特に、ケイ素元素を含む負極活物質を用いる非水電解液二次電池に利用可能である。アルコキシシリル化合物は、シリル基を2つ有するビスアルコキシシリル化合物であってもよい。

[0013] 上記構成において、各シリル基が有するアルコキシ基もしくはオキシアルキル基は、それぞれがケイ素元素を含む材料の表面とX-O-Si結合を形成すると考えられる。ここで、Xは、ケイ素元素を含む材料の表面を示し、Xと結合するOは、例えば、ケイ素元素を含む材料の表面に存在していたO原子（もしくはOH基の残基）を示す。アルコキシ基もしくはオキシアルキル基のそれぞれがケイ素元素を含む材料の表面と結合を形成することで、ケイ素元素を含む材料の表面は、安定なシロキサン結合を両端に有するビスシリルエーテル構造で覆われる。

[0014] すなわち、ケイ素元素を含む材料の表面は、シリルエーテル構造を含む被膜（以下、SE被膜とも称する。）で覆われる。SE被膜は、高い弾性を有し、可逆的な弾性変形に対して安定であり、充放電サイクルを繰り返す場合でも、SE被膜は損傷を受けにくい。その結果、負極での副反応が抑制され、充放電サイクルにおける容量維持率が安定的に向上する。また、シリルエーテル構造に含まれる酸素（-O-）は、ケイ素元素を含む材料の内外へのカチオン（例えば、リチウムイオン）の移動を促進する作用を奏する。結果、カチオン伝導性を高められ、容量維持率が一層向上する。

[0015] アルコキシシリル化合物は、一般式（1）：

[0016] [化1]



[0017] で表されるビス（アルコキシシリルアルキル）エーテルであってよい。ここで、R 1 はエーテル基を含む鎖である。R 2 ~ R 4 の少なくとも1つは、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基および $-O-(C_{x1}H_{2x1+1}O_{y1})$ で表され、 $x1$ は 1 ~ 6 の整数であり、 $y1$ は 1 以上の整数であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種である。R 5 ~ R 7 の少なくとも1つは、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基および $-O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2})$ で表され、 $x2$ は 1 ~ 6 の整数であり、 $y2$ は 1 以上の整数であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種である。R 2 ~ R 7 の残りは、それぞれ独立に $C_{x3}H_{2x3+1}O_{y3}$ で表され、 $x3$ は 1 以上の整数であり、 $y3$ は 0 以上の整数であるアルキル基またはオキシアルキル基である。ただし、オキシアルキル基はアルコキシ基以外の基である。

[0018] R 2 ~ R 4 および R 5 ~ R 7 に含まれるアルコキシ基もしくはオキシアルキル基は、それぞれがケイ素元素を含む材料の表面と $X-O-Si-R1$ 結合を形成し、ケイ素元素を含む材料の表面は、安定なシロキサン結合を両端に有する $Si-R1-Si$ 構造で覆われる。すなわち、ケイ素元素を含む材料の表面は、 $Si-R1-Si$ 構造を含む SE 被膜で覆われる。

[0019] 式 (1) において、R 1 は、 $R11-(O-R12)_n-O-R13$ で表される構造を有してもよい。ここで、R 1 1、R 1 2、および R 1 3 は、それぞれ独立に炭素数 1 以上のアルキレン基であり、 n は 0 以上の整数である。このような R 1 は、柔軟性に優れるとともに、R 1 1 と R 1 2 とを結合する酸素、R 1 2 と R 1 3 とを結合する酸素がカチオンに配位することにより、ケイ素元素を含む材料の内外へのカチオンの移動を促進し得る。これにより、カチオン伝導率が高くなり、容量維持率の低下を抑制する効果がより大きくなるものと考えられる。なお、 n が 2 以上の場合、 $(O-R12)$ ユニットに含まれる複数の R 1 2 は、すべて同じアルキレン基であってもよいし、炭素数の異なるアルキレン基を含んでいてもよい。

[0020] R 1 1 および R 1 3 の炭素数が多いほど、柔軟性に優れるため、SE 被膜

の可逆的な変形が容易になる。ただし、R 1 1 および R 1 3 の炭素数が過度に多くなると、アルキレン鎖が長くなり過ぎ、被膜の緻密さが低減し、副反応を抑制する効果が低減するものと考えられる。よって、R 1 1 および R 1 3 の炭素数は 1 ~ 6 とすることが望まれ、炭素数 2 ~ 4 がより望ましい。ビス（アルコキシシリルアルキル）エーテルは、ビス（アルコキシシリル C₁₋₆アルキル）エーテルであることが望ましく、ビス（アルコキシシリル C₂₋₄アルキル）エーテルであってもよい。

[0021] また、R 1 を構成する -O-基は、カチオン伝導性を高め、容量維持率の向上に寄与する。ただし、-O-基の数が過度に多くなると SE 被膜の緻密さが低減するため、-O-基の数は 1 ~ 5 とすることが望まれ、1 ~ 3 がより望ましい。すなわち、上記 R 1 に含まれる (O-R 1 2) ユニットの数 n は、0 ~ 4 が望ましく、0 ~ 2 がより望ましい。

[0022] 一方、R 1 2 の炭素数は、隣接する酸素原子間でカチオンの移動を促進させる観点から、4 以下が望ましく、2 以上 4 以下がより望ましい。

[0023] R 2 ~ R 4 の少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基および -O-(C_xH_{2x+1}O_{y1}) で表され、x1 は 1 ~ 6 の整数であってもよく、y1 は 1 または 2 であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 種であってもよい。R 5 ~ R 7 の少なくとも 1 つは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基および -O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2}) で表され、x2 は 1 ~ 6 の整数であり、y2 は 1 または 2 であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 種であってもよい。アルコキシ基もしくはオキシアルキル基は、ケイ素元素を含む材料の表面との反応性を高める観点から、より小さくてもよく、アルコキシ基もしくはオキシアルキル基の炭素数は、例えば 1 ~ 3 でもよい。

[0024] R 2 ~ R 7 の残りは、それぞれ独立に C_{x3}H_{2x3+1}O_{y3} で表され、x3 は 1 ~ 6 の整数であり、y3 は 0 以上、2 以下の整数であるアルキル基またはオキシアルキル基であってもよい。反応時の立体障害を小さくする観点から、C_{x3}H_{2x3+1}O_{y3} で表される基の炭素数は 1 ~ 6 でもよく、炭素数 1 ~ 3 でもよい。R 2 ~ R 4 はそれぞれ独立であり、R 2 ~ R 4 の全ての炭素数が同じでもよく、

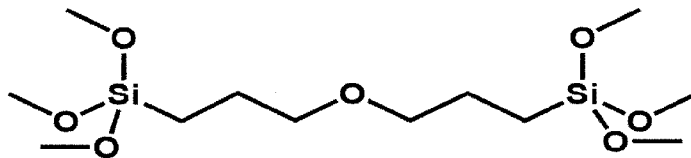
全ての炭素数が異なってもよく、R₂～R₄のうち2個の炭素数が同じでもよい。同様に、R₅～R₇はそれぞれ独立であり、R₅～R₇の全ての炭素数が同じでもよく、全ての炭素数が異なってもよく、R₅～R₇のうち2個の炭素数が同じでもよい。

[0025] R₁に連結する2つのアルコキシシリル基（R₂R₃R₄Si-、またはR₅R₆R₇Si-）は、互いに同じでもよく、異なってもよい。ただし、SE被膜の構造の対称性を高めてより安定な構造とするために、R₁に連結する2つのアルコキシシリル基を同じ構造にしてもよい。

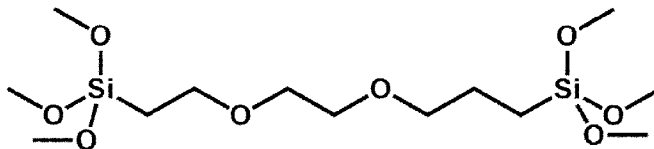
[0026] R₁は、-C₃H₆-O-C₃H₆-または-C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₃H₆-であってもよい。R₂～R₇は、それぞれ、メトキシ基であってもよい。

[0027] 望ましいアルコキシシリル化合物の具体例として、例えば、下記式に示すビス（アルコキシシリルアルキル）エーテルが挙げられる。

[化2]



[化3]



[0028] （非水電解液）

非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解する塩（溶質）と、上記非水電解液用添加剤とを含む。塩（溶質）は、非水溶媒中でイオン解離する電解質塩である。非水電解液がリチウムイオン二次電池に用いられる場合、塩は少なくともリチウム塩を含む。非水溶媒および塩以外の非水電解液の成分は

添加剤であり、添加剤の少なくとも一部が上記アルコキシシリル化合物である。

[0029] 非水電解液におけるアルコキシシリル化合物の濃度は、例えば10質量%以下であってよく、5質量%以下であってよく、2質量%以下であってよく、1質量%以下であってよい。この範囲であれば、負極活物質に含まれるケイ素元素を含む材料の量にかかわらず、良好かつ適度なSE被膜を形成するのに十分である。非水電解液中のアルコキシシリル化合物の濃度は、例えば0.05質量%以上であれば、相当のSE被膜が形成され则认为られ、非水電解液二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を向上させる有意な効果を得ることができる。

[0030] ただし、アルコキシシリル化合物は、非水電解液二次電池内で反応するため、非水電解液中の濃度が減少する。よって、完成された非水電解液二次電池や、市場に流通する非水電解液二次電池を分解し、取り出した非水電解液中には、検出限界以上のアルコキシシリル化合物が残存していればよい。

[0031] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルなどが用いられる。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）、ビニレンカーボネート（VC）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（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 中でも、鎖状カルボン酸エステルは、低粘度の非水電解液を調製するのに適している。よって、非水電解液は1質量%以上、90質量%以下の鎖状カルボン酸エステルを含んでもよい。鎖状カルボン酸エステルの中でも、酢酸

メチルは特に低粘度である。よって、鎖状カルボン酸エステルの90質量%以上が酢酸メチルであってもよい。

[0033] 非水溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

[0034] 環状エーテルの例としては、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、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキササン、1,4-ジオキササン、1,3,5-トリオキササン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

[0035] 鎖状エーテルの例としては、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0036] これらの溶媒は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されたフッ素化溶媒であってもよい。フッ素化溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を用いてもよい。

[0037] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩 (LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など)、フッ素含有酸のリチウム塩 (LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など)、フッ素含有酸イミドのリチウム塩 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5$

SO₂)₂など)、リチウムハライド (LiCl、LiBr、LiIなど) などが使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、0.5 mol/リットル以上、2 mol/リットル以下であってもよく、1 mol/リットル以上、1.5 mol/リットル以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、かつ低粘度の非水電解液を得ることができる。

[0039] アルコキシシリル化合物以外の添加剤としては、1,3-プロパンサルトン、メチルベンゼンスルホネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼンなどが挙げられる。

[0040] (非水電解液二次電池)

本開示に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、上記非水電解液とを備える。

[0041] (負極)

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを具備する。前記負極合剤層は、必須成分として負極活物質を含み、結着材、導電材、増粘材などの任意成分を含んでもよい。結着材、導電材、増粘材などの任意成分には、それぞれ公知の材料を利用できる。

[0042] 負極合剤層は、例えば、負極活物質と所定の任意成分とを含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0043] 負極活物質は、ケイ素元素を含む材料を含む。ケイ素元素を含む材料は、合金系材料の一種として扱われることがある。ここでは、合金系材料とは、リチウムと合金形成可能な元素を含む材料をいう。リチウムと合金形成可能な元素として、ケイ素、スズなどが挙げられ、特にケイ素 (Si) が有望で

ある。

- [0044] ケイ素を含む材料としては、ケイ素合金、ケイ素化合物などでもよいが、複合材料であってもよい。中でも、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散するケイ素相とを含む複合材料が有望である。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相、炭素相などを用いることができる。ケイ素酸化物相は、不可逆容量が比較的多い材料である。一方、シリケート相は、不可逆容量が少ない点で好ましい。
- [0045] ケイ素酸化物相の主成分（例えば95～100質量%）は二酸化ケイ素であってもよい。ケイ素酸化物相とこれに分散するケイ素粒子とを含む複合材料の組成は、全体として、 SiO_x で表すことができる。 SiO_x は、ケイ素の微粒子がアモルファス状の SiO_2 中に分散した構造を有している。ケイ素に対する酸素の含有比率 x は、例えば、 $0.5 \leq x < 2.0$ であり、 $0.8 \leq x \leq 1.5$ がより好ましい。
- [0046] シリケート相は、例えば、長周期型周期表の第1族元素および第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含んでよい。長周期型周期表の第1族元素および長周期型周期表の第2族元素としては、例えば、リチウム（Li）、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等を用い得る。その他の元素としてアルミニウム（Al）、ホウ素（B）、ランタン（La）、リン（P）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）等を含んでもよい。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いことから、リチウムを含むシリケート相（以下、リチウムシリケート相とも称する。）が好ましい。
- [0047] リチウムシリケート相は、リチウム（Li）と、ケイ素（Si）と、酸素（O）とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるSiに対するOの原子比： O/Si は、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、 O/Si は、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比： $Li/$

Siは、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。

[0048] 炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素（すなわちアモルファス炭素）で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。

[0049] 負極活物質は、ケイ素元素を含む材料以外に、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、リチウム合金などを含んでもよい。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料が好ましい。炭素材料としては、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量が少ない黒鉛が好ましい。

[0050] 負極集電体には、例えば、金属シートもしくは金属箔が用いられる。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。

[0051] (正極)

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを具備する。正極合剤層は、必須成分として正極活物質を含み、結着材、導電材、増粘材などの任意成分を含んでもよい。結着材、導電材、増粘材などの任意成分には、それぞれ公知の材料を利用できる。

[0052] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と所定の任意成分とを含む正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成し

てもよい。

[0053] 正極活物質は、例えば、リチウム含有複合酸化物を含む。リチウム含有複合酸化物は、特に限定されないが、リチウムと遷移金属とを含む層状岩塩型結晶構造を有するものが有望である。具体的には、リチウム含有複合酸化物は、例えば、 $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ （ただし、 $0 < a \leq 1.2$ であり、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 < x + y \leq 0.1$ であり、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択された少なくとも1種である。）であってもよい。結晶構造の安定性の観点から、MとしてAlを含んでいてもよい。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。具体例として、 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O_2$ などが挙げられる。

[0054] 正極活物質（特にリチウム含有複合酸化物）は、通常、一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有している。正極活物質の平均粒子径は、例えば、 $2 \mu m$ 以上、 $20 \mu m$ 以下であってよい。ここで、平均粒子径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となるメディアン径をいう。体積基準の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定することができる。

[0055] 正極集電体には、例えば、金属シートもしくは金属箔が用いられる。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、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

[0056] 正極合剤層および負極合剤層に用いる導電材の例には、カーボンブラック（CB）、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、カーボンナノチューブ（CNT）、黒鉛などの炭素材料が含まれる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 正極合剤層および負極合剤層に用いる結着材の例には、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂など

が含まれる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0058] (セパレータ)

正極と負極との間には、セパレータが介在している。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0059] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。非水電解液二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、シート型（ラミネート型）などの何れの形態であってもよい。

[0060] 以下、図1および図2を参照しながら、本開示の一実施形態に係る非水電解液二次電池について説明する。図1は、非水電解液二次電池の構造の一例を模式的に示す一部を切り欠いた平面図である。図2は、図1のX-X'線における断面図である。

[0061] 図1および図2に示されるように、非水電解液二次電池100は、シート型の電池であり、極板群4と、極板群4を收容する外装ケース5とを備えている。

[0062] 極板群4は、正極10、セパレータ30および負極20をこの順で積層した構造であり、正極10と負極20とがセパレータ30を介して対向している。これにより、極板群4が形成されている。極板群4には、非水電解液（図示せず）が含浸されている。

[0063] 正極10は、正極合剤層1aと正極集電体1bとを含む。正極合剤層1aは、正極集電体1bの表面に形成されている。

[0064] 負極20は、負極合剤層2aと負極集電体2bとを含む。負極合剤層2a

は、負極集電体 2 b の表面に形成されている。

[0065] 正極集電体 1 b には正極タブリード 1 c が接続され、負極集電体 2 b には負極タブリード 2 c が接続されている。正極タブリード 1 c および負極タブリード 2 c は、それぞれ外装ケース 5 の外まで延伸している。

[0066] 正極タブリード 1 c と外装ケース 5 との間および負極タブリード 2 c と外装ケース 5 との間は、それぞれ絶縁タブフィルム 6 によって絶縁されている。

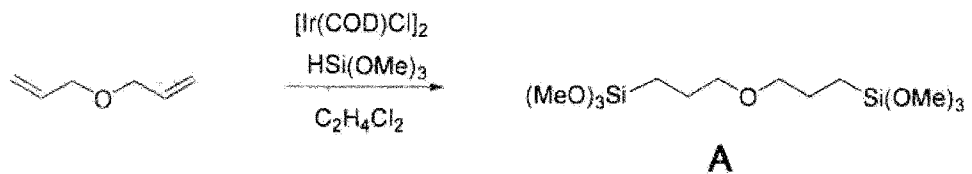
[0067] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0068] 《実施例 1》

(1) アルコキシシリル化合物の合成

乾燥させた 100 mL 4 つ口容器に、アリルエーテル 1.0 g、ジクロロエタン ($C_2H_4Cl_2$) 40.0 mL、トリメトキシシラン ($HSi(OMe)_3$) 3.7 g、シクロオクタジエンイリジウム塩化物二量体 ($[Ir(COD)Cl]_2$) 0.1 g を加え攪拌し、下記式に示す反応を進行させた。原料であるアリルエーテルがなくなるまで、室温下から 50°C まで加熱攪拌した。原料が消えたことを確認後、加熱攪拌をやめエバポレーターにて溶媒であるジクロロエタンを留去し、アルコキシシリル化合物 A を含む粗体である褐色オイル X 1 (4.0 g) を得た。

[0069] [化4]



[0070] 続いて、乾燥させた 500 mL ナス型容器に、アリルエーテル 5.0 g、ジクロロエタン ($C_2H_4Cl_2$) 200 mL、トリメトキシシラン ($HSi(OMe)_3$) 18.6 g、シクロオクタジエンイリジウム塩化物二量体 ($[Ir$

r (COD) Cl₂) 0.68 g を加え、室温下から 50 °C まで加熱攪拌した。原料が消えたことを確認後、加熱攪拌をやめ真空ポンプにて溶媒であるジクロロエタンを留去した。留去後の粗体に褐色オイル X 1 を加え、フラスコ、ト字管、温度計、冷却管、真空ポンプおよび圧力計を接続した蒸留精製装置を用いて、蒸留精製をオイルバス温度 190 °C、真空度 0.1 - 0.01 mmHg で行い、アルコキシシリル化合物 A を含む褐色オイル X 2 (9.3 g) を得た。

[0071] さらに、乾燥させた 500 mL ナス型容器に、アリルエーテル 5.0 g、ジクロロエタン (C₂H₄Cl₂) 200 mL、トリメトキシシラン (HSi(OMe)₃) 18.6 g、シクロオクタジエンイリジウム塩化物二量体 ([Ir(COD)Cl]₂) 0.5 g を加え、室温下から 50 °C まで加熱攪拌した。原料が消えたことを確認後、加熱攪拌をやめ真空ポンプにて溶媒であるジクロロエタンを留去した。留去後の粗体に褐色オイル X 2 を加え、再度蒸留精製をオイルバス温度 190 °C、真空度 0.1 - 0.01 mmHg で行い、アルコキシシリル化合物 A を含む無色オイル化合物 X 3 (13.3 g、38.8 mol、収率 34.6%) を得た。H¹-NMR およびガスクロマトグラフィー (GC) にて純度を確認した。

[0072] (2) 負極の作製

SiO_x (x = 1) (信越化学工業(株)、KSC1064) と、カーボンブラック (デンカ(株)、HS-100) と、ポリアクリルアミド (結着材) の水溶液とを、SiO_x : カーボンブラック : ポリアクリルアミドの質量比が、75 : 15 : 10 となるよう混合し、さらに水を加えて攪拌することによって負極スラリーを調製した。次に、負極スラリーを負極集電体 (電解銅箔) の片面に塗布することによって塗膜を形成した。塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーによって負極集電体とともに塗膜を圧延して、負極合剤層を有する負極を得た。

[0073] 負極を図 3 (a) の形状に切り出し、評価用の負極 20 を得た。図 3 (a) において、60 mm × 40 mm の領域が負極として機能させる領域であり

、10mm×10mmの突起部分はタブリード2cとの接続領域である。その後さらに、図3(b)に示すように、上記接続領域上に形成された負極合剤層2aを削り取り、負極集電体2bを露出させた。その後、図3(c)に示すように、負極集電体2bの露出部分を負極タブリード2cと接続し、負極タブリード2cの外周の所定の領域を絶縁タブフィルム6で覆った。

[0074] (3) 対極の作製

電解銅箔(集電体)の片面にリチウム金属箔を貼り付けることによって対極を作製した。

[0075] 対極を負極と同様の形状に切り出し、負極と同様に形成した接続領域上に形成されたりチウム金属箔を剥がし取り、集電体を露出させた。その後、負極と同様に集電体の露出部分をタブリードと接続し、タブリードの外周の所定の領域を絶縁タブフィルムで覆った。

[0076] (4) 非水電解液の調製

フルオロエチレンカーボネート(FEC)とジメチルカーボネート(DMC)との体積比20:80の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。非水電解液には、非水電解液に占める濃度が0.1質量%となるように、アルコキシシリル化合物Aを添加した。

[0077] (5) 評価用セルの作製

上記の評価用負極と対極とを用いて、負極規制の設計容量114mAhのセルを作製した。まず、負極と対極とをアラミドコート有するポリエチレン製セパレータ(厚み15μm)2枚を介して負極合剤層とリチウム金属箔とが重なるように対向させて極板群を得た。次に、長方形に切り取ったA1ラミネートフィルム(厚み100μm)を半分に折りたたみ、長辺側の端部を230℃で熱封止し、筒状にした。その後、作製した極板群を、短辺側の一方から筒の中に入れ、A1ラミネートフィルムの端面と各タブリードの熱溶着樹脂の位置を合わせて230℃で熱封止した。次に、筒の熱封止されていない短辺側から非水電解液を1.2cm³注液し、注液後、0.02MPaの減圧下で3分間静置後に大気圧に戻す操作を2回実施し、負極合剤層内に

非水電解液を含浸させた。最後に、注液した側のA1ラミネートフィルムの端面を230℃で熱封止し、評価用セルA1を得た。なお、評価用セルの作製は、露点-60℃以下のドライエア雰囲気で行った。

[0078] (6) 電池の評価

評価用セルを、一对の10×5cmのステンレス鋼(厚み6mm)のクランプで挟んで3.2MPaで加圧固定した。

[0079] <第1サイクル>

25℃の恒温槽中で、0.05C(1Cは設計容量を1時間で放電する電流値)の定電流で2時間かけて負極にリチウムを充電し、その後、12時間休止させた。次に、0.05Cの定電流でセル電圧0.01Vまで更に負極にリチウムを充電し、その後、20分間休止させた。次に、0.05Cの定電流でセル電圧1.5Vまで負極からリチウムを放電させ、その後、20分間休止させた。

[0080] <第2~3サイクル>

次に、0.05Cの定電流でセル電圧0.01Vまで負極にリチウムを充電し、その後、20分間休止させた。次に、0.05Cの定電流でセル電圧1.5Vまで負極からリチウムを放電させ、その後、20分間休止させた。

[0081] <第4~50サイクル>

0.3Cの定電流でセル電圧0.01Vまで負極にリチウムを充電し、その後、20分間休止させ、引き続き、0.3Cの定電流でセル電圧1.5Vまで負極からリチウムを放電させ、その後、20分間休止させるサイクルを繰り返した。

[0082] 50サイクル目のリチウム放電で得られた容量の、1サイクル目のリチウム放電で得られた容量に対する割合を、50サイクル容量維持率として求めた。結果を表1に示す。

[0083] 《実施例2~4》

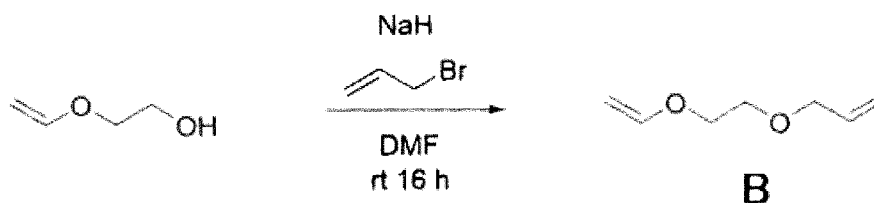
非水電解液の調製において、非水電解液に添加するアルコキシシリル化合物Aの含有量を表1に示すように変更したこと以外、実施例1と同様に評価

用セルA 2～A 4 を作製し、同様に評価した。

[0084] 《実施例 5～8》

アルコキシシリル化合物の合成において、室温下で、200 mL 反応器にエチレングリコールモノビニルエーテル（5.0 g、1.0 eq.）、超脱水ジメチルホルムアミド（DMF）50 mL、アリルブロミド（7.55 g、1.1 eq.）を加えた。この溶液に、攪拌しながらNaH（2.27 g、1.0 eq.）を、複数回に分けて、ゆっくりと20分かけて加え、白色懸濁液を得た。白色懸濁液を室温で16時間攪拌し、下記式に示す反応を進行させた。攪拌後、水を加えて反応をクエンチし、化合物Bを含む反応液を得た。

[0085] [化5]

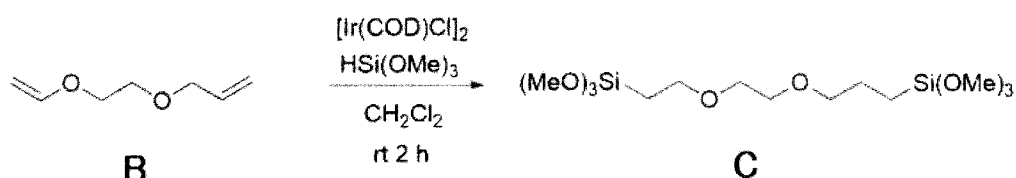


[0086] 反応液を分液漏斗に入れ、ジエチルエーテル30 mLを加え攪拌した後、有機相を抽出する操作を3回繰り返した。抽出した有機相を合わせて再び分液漏斗に入れ、水100 mLを加えて攪拌したのち、水相を排出する操作を3回繰り返した。続いて飽和食塩水100 mLを加え攪拌したのち、水相を排出した。その後、残った有機相に無水硫酸ナトリウムを20 g加え攪拌することにより水分を除き、濾過により無水硫酸ナトリウムを除去した。その後、常圧下バス温度50℃でジエチルエーテルを除去し、残渣を、フラスコ、ト字管、温度計、冷却管、真空ポンプ、および圧力計を接続した蒸留精製装置を用いて蒸留精製（真空度：20 mmHg、オイルバス温度：70℃、蒸気温度：50℃）し、化合物Bを含む無色の液体Y 1を得た。

[0087] 続いて、50 mL 反応器に化合物B（1.0 g、1.0 eq.）、超脱水ジクロロメタン30 mL、シクロオクタジエンイリジウム塩化物二量体（[

$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (5.2 g、0.01 eq.) を加え、橙色溶液を得た。橙色溶液に攪拌しながらトリメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{OMe})_3$) (3.0 mL、3.0 eq.) をゆっくり15分かけて滴下した。溶液を室温で2時間攪拌し、下記式に示す反応を進行させ、アルコキシシリル化合物Cを含む溶液Y2を得た。

[0088] [化6]



[0089] さらに、室温下で、50 mL 反応器に化合物B (5.0 g、1.0 eq.)、超脱水ジクロロメタン125 mL、シクロオクタジエンイリジウム塩化物二量体 ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) 0.26 g を加え、橙色溶液を得た。橙色溶液を攪拌しながらトリメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{OMe})_3$) (14.9 mL、3.0 eq.) をゆっくり15分かけて滴下した。溶液を室温で2時間攪拌後、攪拌後の溶液に溶液Y2を加えた。反応器に蒸留精製装置を取り付け、バス温度50°Cでジクロロメタンを除去し、さらに20 mmHg / 70°Cの減圧下で揮発成分を除去した。残渣を蒸留精製 (真空度: 0.1 - 0.3 mmHg、オイルバス温度: 180 - 195°C、蒸気温度: 139 - 142°C) し、薄い茶色の溶液であるアルコキシシリル化合物C (10.4 g、27.9 mol、収率59.6%) を得た。

[0090] 非水電解液の調製において、非水電解液に占める濃度が表1に示す質量%となるように、アルコキシシリル化合物Cを添加した。

これ以外については、実施例1と同様にして評価用セルA5~A8を作製し、同様に評価した。

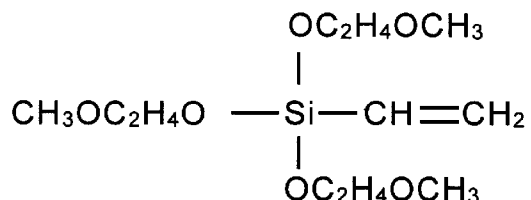
[0091] 《比較例1、2》

非水電解液の調製において、アルコキシシリル化合物の代わりに、非水電解液に下記式で表されるビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン (V

TMS)を表1に示す含有量で添加した。

これ以外については、実施例1と同様に評価用セルB1およびB2を作製し、同様に評価した。なお、VTMSは、非特許文献1で用いられている添加剤である。

[0092] [化7]



[0093] 《比較例3》

非水電解液の調製において、アルコキシシリル化合物を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして評価用セルB3を作製し、同様に評価した。

[0094] [表1]

	シリル化合物	添加濃度 (質量%)	50サイクル時 容量維持率(%)
A1	化合物A	0.1	89.9
A2	化合物A	0.5	92.2
A3	化合物A	2.5	97.7
A4	化合物A	5	87.2
A5	化合物C	0.1	83.9
A6	化合物C	0.5	91.1
A7	化合物C	2.5	95.7
A8	化合物C	5	93.7
B1	VTMS	0.5	72.7
B2	VTMS	4	9.0
B3	-	-	76.3

[0095] 図4に、評価用セルA2、A3、B1～B3の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す。図5に、評価用セルA6、A7、B1～B3の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す。

[0096] 表1および図4、図5より、非水電解液にビス（アルコキシシリルアルキル）エーテルであるアルコキシシリル化合物AまたはCを添加した場合には、容量維持率が向上することが理解できる。

[0097] 一方、図4および図5に示すように、非特許文献1で用いられているV T M Sでは、容量維持率を向上させることはできなかった。

産業上の利用可能性

[0098] 本開示に係る非水電解液用添加剤は、負極活物質がケイ素元素を含む材料を含む非水電解液二次電池に好適に用いられる。

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。

符号の説明

[0099] 1 a : 正極合剤層、1 b : 正極集電体、1 c : 正極タブリード、2 a : 負極合剤層、2 b : 負極集電体、2 c : 負極タブリード、4 : 極板群、5 : 外装ケース、6 : 絶縁タブフィルム、1 0 : 正極、2 0 : 負極、3 0 : セパレータ、1 0 0 : 非水電解液二次電池

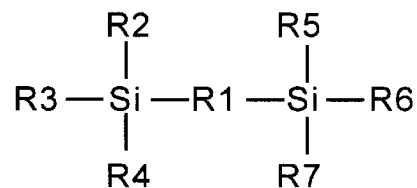
請求の範囲

[請求項1] エーテル基を含む鎖で連結された2つ以上のシリル基を有し、前記2つ以上のシリル基が、それぞれアルコキシ基およびオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種を有する、アルコキシシリル化合物。

[請求項2] 前記シリル基の数が2つである、請求項1に記載のアルコキシシリル化合物。

[請求項3] 前記アルコキシシリル化合物が、一般式(1)：

[化1]



で表されるビス(アルコキシシリルアルキル)エーテルであり、

R1はエーテル基を含む鎖であり、

R2～R4の少なくとも1つは、炭素数1～6のアルコキシ基および-O-(C_{x1}H_{2x1+1}O_{y1})で表され、x1は1～6の整数であり、y1は1以上の整数であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

R5～R7の少なくとも1つは、炭素数1～6のアルコキシ基および-O-(C_{x2}H_{2x2+1}O_{y2})で表され、x2は1～6の整数であり、y2は1以上の整数であるオキシアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

R2～R7の残りは、それぞれ独立にC_{x3}H_{2x3+1}O_{y3}で表され、x3は1以上の整数であり、y3は0以上の整数であるアルキル基またはオキシアルキル基である、請求項2に記載のアルコキシシリル化合物。

[請求項4] R1は、R11-(O-R12)_n-O-R13で表され、

R 1 1、R 1 2、およびR 1 3は、それぞれ独立に炭素数1以上のアルキレン基であり、nは0以上の整数である、請求項3に記載のアルコキシシリル化合物。

[請求項5] R 1は、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ または $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_3H_6-$ である、請求項3または4に記載のアルコキシシリル化合物。

[請求項6] R 2～R 7は、メトキシ基である、請求項3～5のいずれか1項に記載のアルコキシシリル化合物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のアルコキシシリル化合物を含む、非水電解液用添加剤。

[請求項8] 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解する塩と、請求項7に記載の非水電解液用添加剤と、を含む、非水電解液。

[請求項9] 前記非水電解液用添加剤の濃度が、10質量%以下である、請求項8に記載の非水電解液。

[請求項10] 前記非水電解液用添加剤の濃度が、0.05質量%以上である、請求項8または9に記載の非水電解液。

[請求項11] 負極合剤層を有する負極と、正極と、請求項8～10のいずれか1項に記載の非水電解液と、を備え、

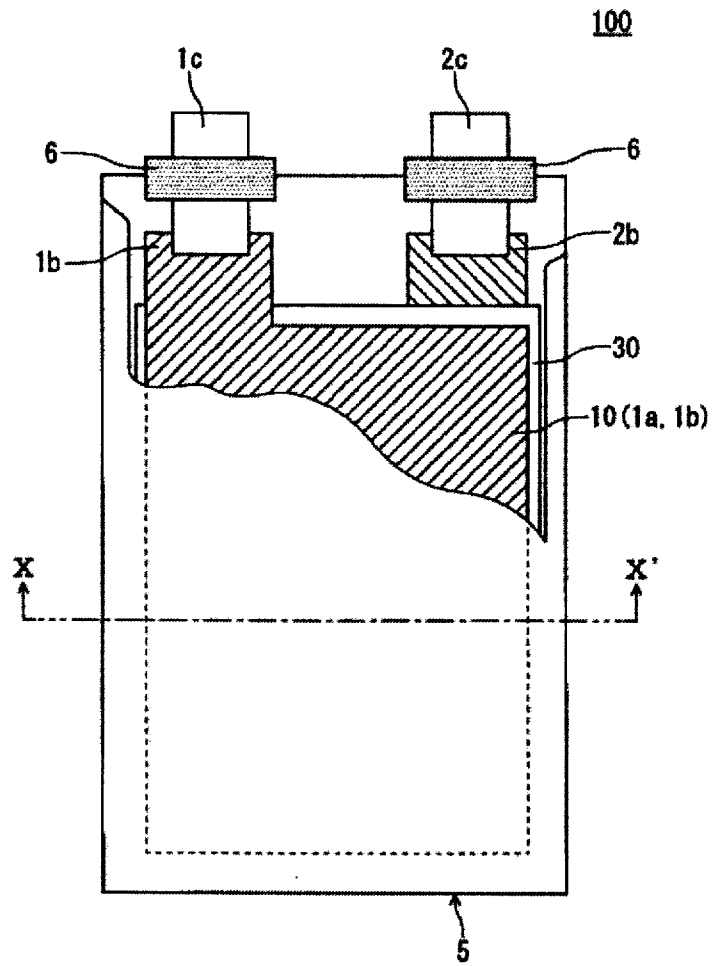
前記負極合剤層は、負極活物質を含み、

前記負極活物質は、ケイ素元素を含む材料を含む、非水電解液二次電池。

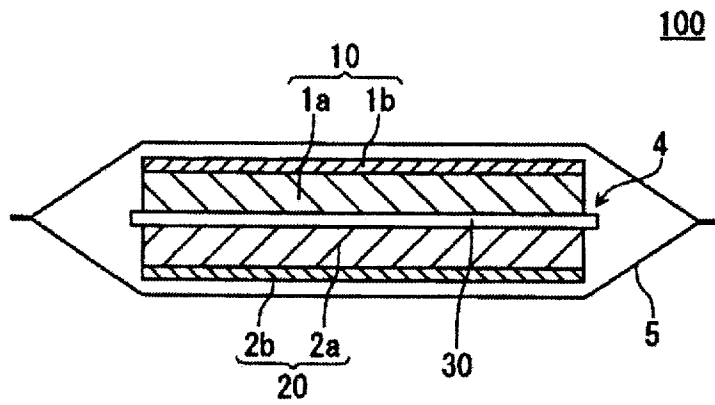
[請求項12] 前記ケイ素元素を含む材料は、複合材料であり、

前記複合材料は、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散するケイ素相と、を含む、請求項11に記載の非水電解液二次電池。

[図1]

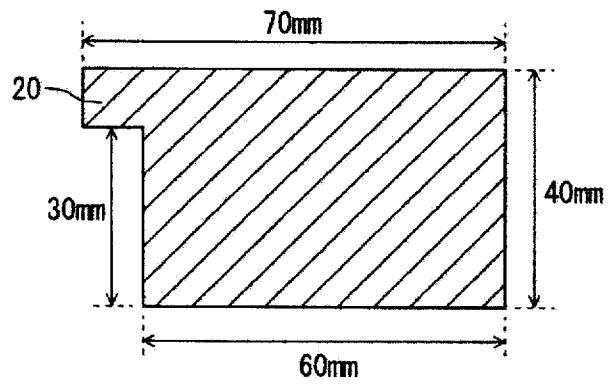


[図2]

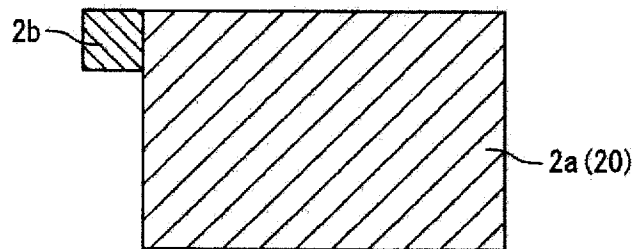


[図3]

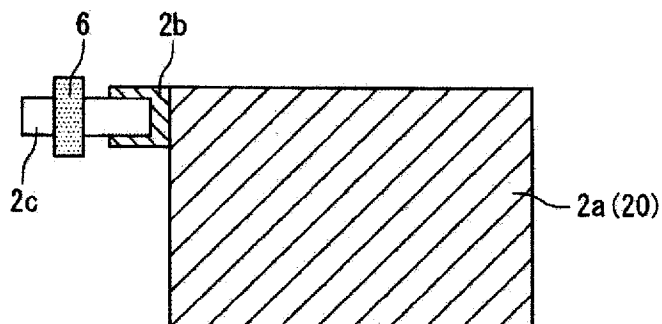
(a)



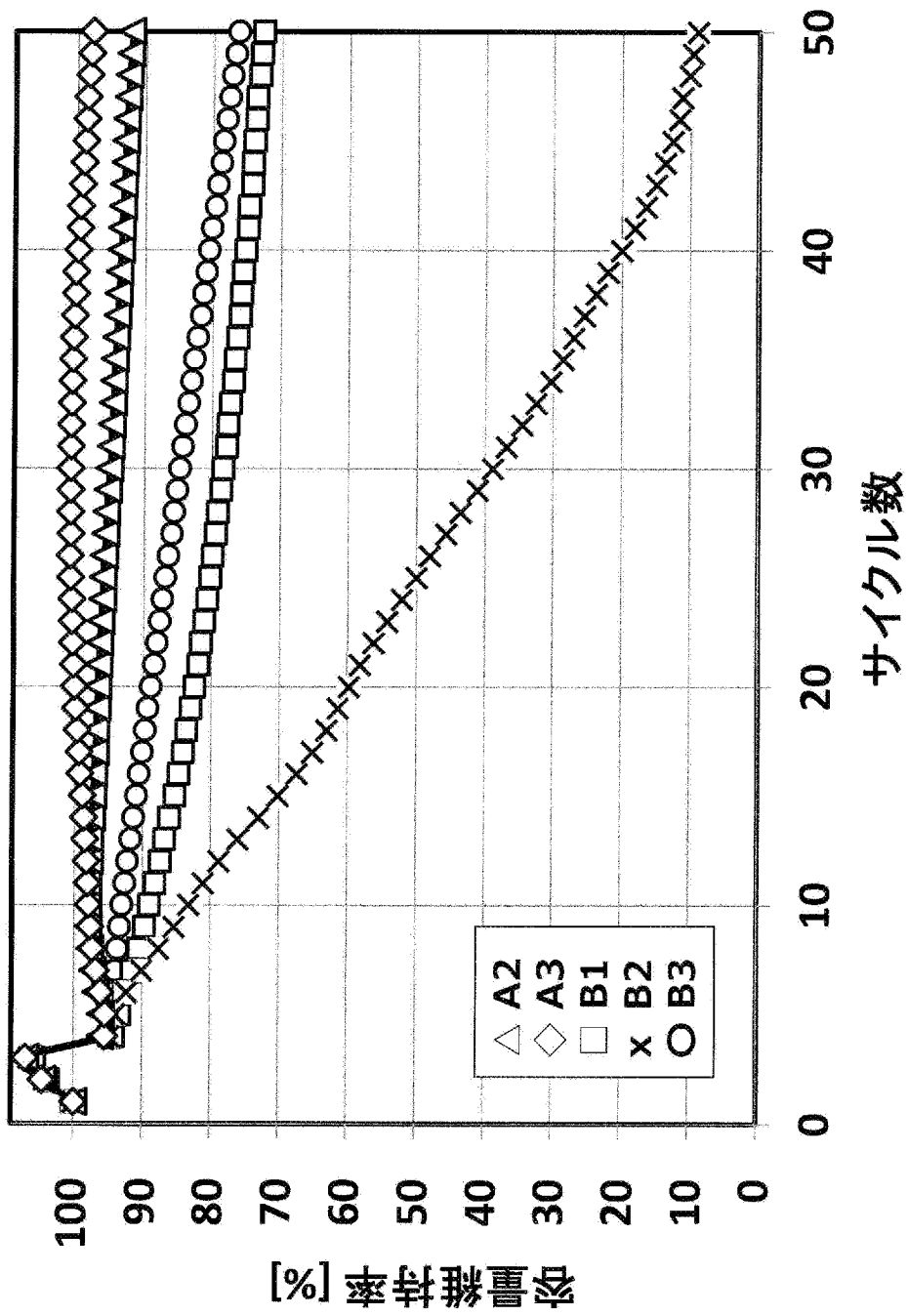
(b)



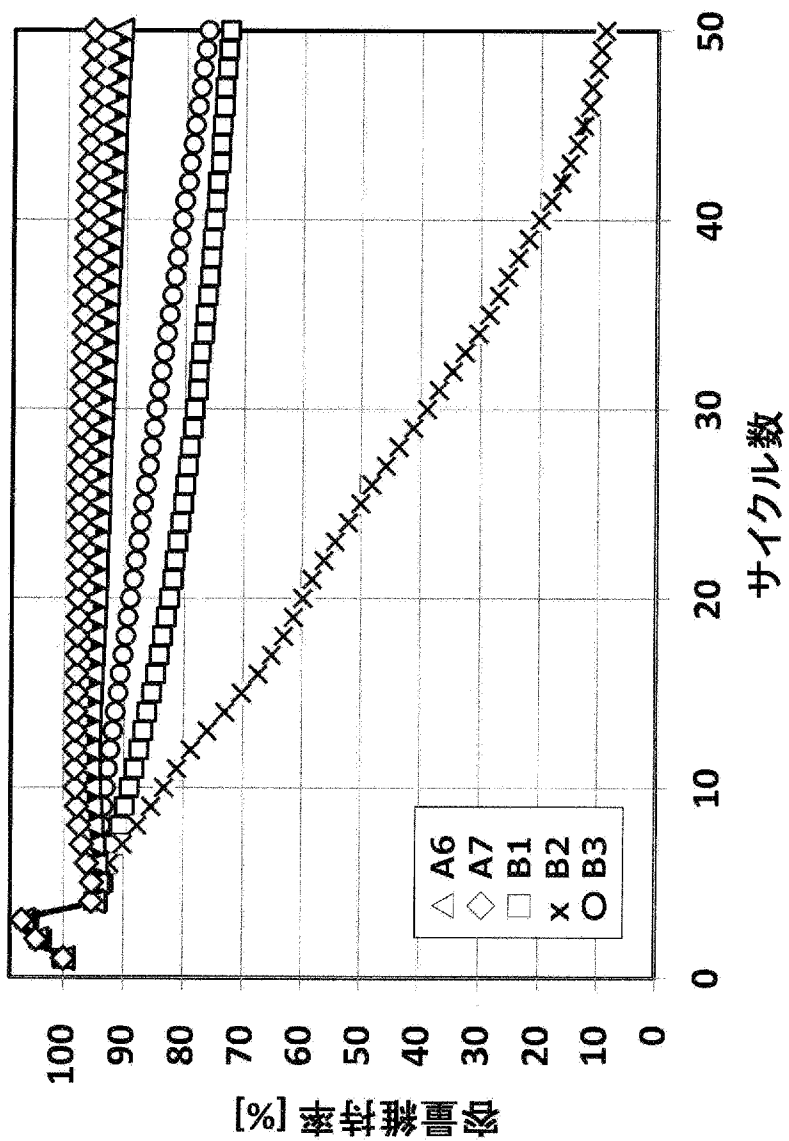
(c)



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07F 7/18</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i FI: C07F7/18 G CSP; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/13; H01M4/36 A; H01M4/38 Z; H01M4/48		
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) C07F7/18; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 A	JP 2009-4352 A (DENSO CORP.) 08 January 2009 (2009-01-08) claims, paragraphs [0021], [0042]-[0046], examples	1-5, 7-12 6
X A	JP 1-125390 A (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER) 17 May 1989 (1989-05-17) claims, p. 2, upper right column, examples, reference examples	1-4, 6 5, 7-12
X A	WO 2013/024639 A1 (NEC CORP.) 21 February 2013 (2013-02-21) claims, paragraphs [0063]-[0104], examples	1-6 7-12
X A	JP 2010-157689 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 July 2010 (2010-07-15) examples	1-6 7-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 November 2021		Date of mailing of the international search report 21 December 2021
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

International application No.

PCT/JP2021/039846

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-204953 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 28 November 2019 (2019-11-28)	1-6
A	claims	7-12
X	JP 60-81256 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 May 1985 (1985-05-09)	1-5
A	examples	6-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/039846

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-4352 A	08 January 2009	(Family: none)	
JP 1-125390 A	17 May 1989	(Family: none)	
WO 2013/024639 A1	21 February 2013	(Family: none)	
JP 2010-157689 A	15 July 2010	US 2010/0137626 A1 examples EP 2194060 A1 KR 10-2010-0062947 A TW 201035363 A	
JP 2019-204953 A	28 November 2019	US 2019/0359886 A1 claims KR 10-2005963 B CN 110527512 A TW 202003801 A KR 10-2005963 B1	
JP 60-81256 A	09 May 1985	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 7/18(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: C07F7/18 G CSP; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/13; H01M4/36 A; H01M4/38 Z; H01M4/48</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07F7/18; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/052; H01M10/0567</p>										
<p>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</p> <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 A	JP 2009-4352 A (株式会社デンソー) 08.01.2009 (2009 - 01 - 08) 特許請求の範囲、段落0021、0042-0046、実施例	1-5, 7-12 6								
X A	JP 1-125390 A (財団法人相模中央化学研究所) 17.05.1989 (1989 - 05 - 17) 特許請求の範囲、2頁右上欄、実施例、参考例	1-4, 6 5, 7-12								
X A	WO 2013/024639 A1 (日本電気株式会社) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 特許請求の範囲、段落0063-0104、実施例	1-6 7-12								
X A	JP 2010-157689 A (信越化学工業株式会社) 15.07.2010 (2010 - 07 - 15) 実施例	1-6 7-12								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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</p>	<p>“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</p>									
<p>国際調査を完了した日 25.11.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日 21.12.2021</p>									
<p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官） 奥谷 暢子 4H 6118 電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2019-204953 A (エスケー イノベーション カンパニー リミテッド) 28.11.2019 (2019 - 11 - 28)	1-6
A	特許請求の範囲	7-12
X	JP 60-81256 A (信越化学工業株式会社) 09.05.1985 (1985 - 05 - 09)	1-5
A	実施例	6-12

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/JP2021/039846

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-4352 A	08.01.2009	(ファミリーなし)	
JP 1-125390 A	17.05.1989	(ファミリーなし)	
WO 2013/024639 A1	21.02.2013	(ファミリーなし)	
JP 2010-157689 A	15.07.2010	US 2010/0137626 A1 Examples EP 2194060 A1 KR 10-2010-0062947 A TW 201035363 A	
JP 2019-204953 A	28.11.2019	US 2019/0359886 A1 Claims KR 10-2005963 B CN 110527512 A TW 202003801 A KR 10-2005963 B1	
JP 60-81256 A	09.05.1985	(ファミリーなし)	