

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年9月26日(26.09.2019)



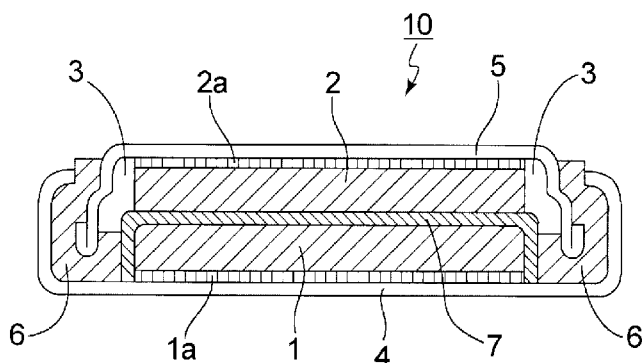
(10) 国際公開番号

WO 2019/181704 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010401
- (22) 国際出願日: 2019年3月13日(13.03.2019)
- (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 2018-056969 2018年3月23日(23.03.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 攪上 健二 (KAKIAGE, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).  
青山 洋平 (AOYAMA, Yohei); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 翔和 国際 特許 事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7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,

(54) Title: THERMAL RUNAWAY SUPPRESSION AGENT

(54) 発明の名称: 熱暴走の抑制剤



(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a non-aqueous electrolyte secondary battery that has no thermal runaway if an internal short-circuit occurs and no risk of fire or explosion, without increasing size or greatly increasing cost. This agent for suppressing thermal runaway caused by internal short-circuits is for a non-aqueous electrolyte secondary battery having: a positive electrode including a positive electrode active substance comprising a silyl ester compound; a negative electrode including a negative electrode active substance, and a non-aqueous electrolyte. In this suppression method for thermal runaway caused by internal short-circuits in non-aqueous electrolyte secondary batteries, 0.01%–10% by mass of the agent for suppressing thermal runaway caused by internal short-circuits, for use in non-aqueous electrolyte secondary batteries, is mixed with the non-aqueous electrolyte.

(57) 要約: 本発明の課題は、大型化や大幅なコストアップをすることなく、内部短絡が起きても、熱暴走が起これにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することにある。本発明は、シリルエステル化合物からなる、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池用の内部短絡による熱暴走の抑制剤である。また、該非水電解質二次電池用の内部短絡による熱暴走の抑制剤を、非水電解質に0.01質量%～10質量%配合する、非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走の抑制方法である。



WO 2019/181704 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称 : 熱暴走の抑制剤**

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走の抑制剤、及び該抑制剤を使用した内部短絡による熱暴走の抑制方法に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、高容量で、繰り返し充放電が可能であることから、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の電源として広く用いられている。また、環境問題の観点から、非水電解質二次電池を使用した電気自動車や、動力の一部に電力を利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

[0003] 非水電解質二次電池は、電極、セパレータ、電解質等の部材から構成される。電解質の主溶媒には、引火性の有機溶媒が用いられており、内部短絡等により大きなエネルギーが放出された場合には、熱暴走が起これ、発火や破裂の危険性があることから、種々の対策が検討されている。このような対策としては、セパレータとしてポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムを使用する方法（例えば、特許文献1、2を参照）、セパレータに加えて、正極と負極の間に多孔質耐熱層を設ける方法（例えば、特許文献3を参照）、電極活物質の表面を金属酸化物で被覆する方法（例えば、特許文献4を参照）、リチウム含有ニッケル酸化物を正極活物質とする方法（例えば、特許文献5を参照）、オリビン型リン酸リチウム化合物を正極活物質とする方法（例えば、特許文献6を参照）、スピネル構造のチタン酸リチウム化合物を負極活物質とする方法（例えば、特許文献7を参照）、電解質の主溶媒として不燃性のフッ素系溶媒を使用する方法（例えば、特許文献8、9を参照）、電解質として有機溶媒を使用しない固体電解質を使用する方法（例えば、特許文献10を参照）等が知られている。

[0004] ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムのセパレータで内部短絡を防止するにはセパレータを厚くする必要があり、多孔質耐熱層を設ける方法では、多孔質耐熱層の分だけ電池が大きくなり、電極活物質の表面を金属酸化物で被覆する方法では、電極の電極合剤層に含まれる電極活物質の含量が相対的に減少し、電池の容量が小さくなり、いずれも、小型で軽量、高容量であるという非水電解質二次電池の利点が失われてしまう。リチウム含有ニッケル酸化物又はオリビン型リン酸リチウム化合物を正極活物質とする方法やスピネル構造のチタン酸リチウム化合物を負極活物質とする方法では、いずれも高い充放電容量は得られない。また、フッ素系溶媒を使用する方法では、フッ素系溶媒は非常に高価であり多量に使用する必要があることから、大幅なコストアップを招く。固体電解質を使用する方法では、流動性のない固体電解質材料を用いるため、内部抵抗が高くなり、有機溶媒を使用する電解質よりも性能が低下してしまう。

[0005] 一方、例えば、リチウムイオン二次電池では、電解質として六フッ化リン酸リチウム等のフッ素原子を含むリチウム塩を、炭酸プロピレンや炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系の有機溶剤に溶解させた非水電解質が用いられ、サイクル特性の向上等を目的として、カルボン酸シリルエステル化合物（例えば、特許文献11～13を参照）、硫酸シリルエステル化合物（例えば、特許文献4～5を参照）、スルホン酸シリルエステル化合物（例えば、特許文献14、16を参照）、リン酸シリルエステル化合物（例えば、特許文献15、17、18を参照）、ホウ酸シリルエステル化合物（例えば、特許文献15、19を参照）等のシリルエステル化合物を更に添加した非水電解質が検討されている。しかしながら、シリルエステル化合物を添加した非水電解質を使用することにより、内部短絡が起きても、熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池となることは知られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：US 2018097256  
特許文献2：US 9923181  
特許文献3：US 7759004  
特許文献4：特開2011-216300号公報  
特許文献5：特開2002-015736号公報  
特許文献6：US 7572548  
特許文献7：特開2008-159280号公報  
特許文献8：US 2009253044  
特許文献9：US 8163422  
特許文献10：US 2016315324  
特許文献11：特開2002-313416号公報  
特許文献12：US 7410731  
特許文献13：WO 2016/013480  
特許文献14：US 7241536  
特許文献15：特開2006-253086号公報  
特許文献16：US 9112236  
特許文献17：US 6379846  
特許文献18：特開2004-342607号公報  
特許文献19：US 2002015895

### 発明の概要

- [0007] 本発明の課題は、大型化や大幅なコストアップをすることなく、内部短絡が起きても、熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することにある。
- [0008] 本発明者らは上記課題について鋭意検討を行なった結果、有機溶媒を溶媒とする非水電解質を有する非水電解質二次電池であっても、非水電解質にシリルエステル化合物を配合することにより、熱暴走が起こりにくく、内部短絡による発火又は破裂が防止できることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、シリルエステル化合物からなる、正極活物質を含む正極、負

極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池用の内部短絡による熱暴走の抑制剤である。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、非水電解質二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、非水電解質二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

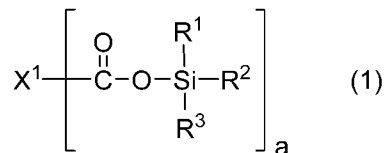
[図3]図3は、非水電解質二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の熱暴走の抑制剤は、シリルエステル化合物からなることを特徴とする。シリルエステル化合物としては、例えば、カルボン酸シリルエステル化合物、硫酸シリルエステル化合物、スルホン酸シリルエステル化合物、リン酸シリルエステル化合物、亜リン酸シリルエステル化合物、ホウ酸シリルエステル化合物等が挙げられる。

[0011] カルボン酸シリルエステル化合物としては、例えば、下記一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物が挙げられる。

[0012] [化1]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、 $X^1$ は炭素原子数1～10のa個の炭化水素基、又は炭化水素基中のメチレン基が酸素原子若しくは硫黄原子で置換された炭素原子数1～10のa個の基を表し、aは1～4の数を表す。)

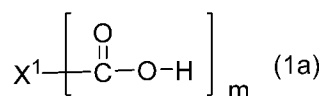
[0013] 一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す。炭素数1～6の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、

プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、ビニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はすべて同一の基でも、2~3種の基の組合せでも構わないが、2~3種の基の組合せの場合には、1種はメチル基であることが好ましい。

[0014] X<sup>1</sup>は炭素原子数1~10のa価の炭化水素基、又は炭化水素基中のメチレン基が酸素原子若しくは硫黄原子で置換された炭素原子数1~10のa価の基を表し、aは1~4の数を表す。X<sup>1</sup>の炭素数があまりに大きい場合には、非水電解質への溶解性が低下したり、熱暴走の抑制効果が低くなる場合があることから、X<sup>1</sup>の炭素数は1~10が好ましく、1~6が更に好ましい。aは、カルボン酸シリルエステル化合物の非水電解質への溶解性と、カルボン酸シリルエステル化合物の安定性の観点から、2~3の数が好ましい。

[0015] 一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物は、下記一般式(1a)で表されるカルボン酸又はその酸無水物を、公知の方法によりシリルエステル化することにより得ることができる。

[0016] [化2]



(式中、X<sup>1</sup>は一般式(1)と同義であり、mは1~4の数を表す。)

[0017] 一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物のうち、aが1の化合物としては、酢酸トリメチルシリル、プロパン酸トリメチルシリル、ブタン酸トリメチルシリル、ペンタン酸トリメチルシリル、ヘキサン酸トリメチルシリル、ヘプタン酸トリメチルシリル、オクタン酸トリメチルシリル、ノナン酸トリメチルシリル、デカン酸トリメチルシリル、2-メチルプロ

パン酸トリメチルシリル、2-メチルブタン酸トリメチルシリル、3-メチルブタン酸トリメチルシリル、tert-ブタン酸トリメチルシリル、2-メチルペンタン酸トリメチルシリル、2-エチルブタン酸トリメチルシリル、イソヘキサン酸トリメチルシリル、2-エチルヘキサン酸トリメチルシリル、イソオクタン酸トリメチルシリル、3,5,5-トリメチルヘキサン酸トリメチルシリル、アクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸トリメチルシリル、クロトン酸トリメチルシリル、安息香酸トリメチルシリル、トルイール酸トリメチルシリル、4-tert-ブチル安息香酸トリメチルシリル、ナフタレンカルボン酸トリメチルシリル、フェニル酢酸トリメチルシリル、ナフチル酢酸トリメチルシリル、4-メトキシ安息香酸トリメチルシリル、メトキシ酢酸トリメチルシリル、エトキシ酢酸トリメチルシリル、tert-ブトキシ酢酸トリメチルシリル、フェノキシ酢酸トリメチルシリル等が挙げられる。

[0018] 一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物のうち、aが2の化合物としては、エタン二酸ビス(トリメチルシリル)、プロパン二酸ビス(トリメチルシリル)、ブタン二酸ビス(トリメチルシリル)、ペンタン二酸ビス(トリメチルシリル)、ヘキサン二酸ビス(トリメチルシリル)、ヘプタン二酸ビス(トリメチルシリル)、オクタン二酸ビス(トリメチルシリル)、ノナン二酸ビス(トリメチルシリル)、デカン二酸ビス(トリメチルシリル)、フマル酸ビス(トリメチルシリル)、マレイン酸ビス(トリメチルシリル)、シトラコン酸ビス(トリメチルシリル)、メサコン酸ビス(トリメチルシリル)、グルタコン酸ビス(トリメチルシリル)、イタコン酸ビス(トリメチルシリル)、ムコン酸ビス(トリメチルシリル)、アセチレンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、シクロヘキサンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、シクロヘキセンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、ノルボルナンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、ノルボルネンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、アダマンタンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカル

ボン酸ビス（トリメチルシリル）、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプター 5-エン-2, 3-ジカルボン酸ビス（トリメチルシリル）、ベンゼンジカルボン酸ビス（トリメチルシリル）、キシレンジカルボン酸ビス（トリメチルシリル）、フランジカルボン酸ビス（トリメチルシリル）、アダマンタンジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、（エチレンジオキシ）ジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、（フェニレンジオキシ）ジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、チオジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、ジチオジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、チオ酢酸プロピオン酸ビス（トリメチルシリル）、チオジプロピオン酸ビス（トリメチルシリル）、ジチオジプロピオン酸ビス（トリメチルシリル）、エチレンジチオジ酢酸ビス（トリメチルシリル）、チオフレンジカルボン酸ビス（トリメチルシリル）等が挙げられる。

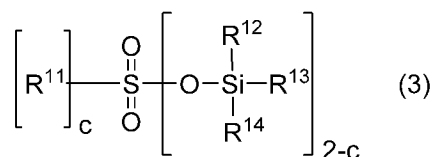
[0019] 一般式（1）で表されるカルボン酸シリルエステル化合物のうち、aが3の化合物としては、プロパントリカルボン酸トリス（トリメチルシリル）、3-カルボキシムコン酸トリス（トリメチルシリル）、アコニット酸トリス（トリメチルシリル）、3-ブテン-1, 2, 3-トリカルボン酸トリス（トリメチルシリル）、ペンタン-1, 3, 5-トリカルボン酸トリス（トリメチルシリル）、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリス（トリメチルシリル）、シクロヘキサントリカルボン酸トリス（トリメチルシリル）、トリメリット酸トリス（トリメチルシリル）、トリメシン酸トリス（トリメチルシリル）、ブタンテトラカルボン酸トリス（トリメチルシリル）等が挙げられる。

[0020] 一般式（1）で表されるカルボン酸シリルエステル化合物のうち、aが4の化合物としては、シクロブタンテトラカルボン酸テトラキス（トリメチルシリル）、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラキス（トリメチルシリル）、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラキス（トリメチルシリル）、ピロメリット酸テトラキス（トリメチルシリル）、ナフタレンテトラカルボン酸テトラキス（トリメチルシリル）等が挙げられる。

[0021] 硫酸シリルエステル化合物及びスルホン酸シリルエステル化合物としては

、例えば、下記一般式（3）で表される化合物が挙げられる。

[0022] [化3]



（式中、R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、cは0又は1の数を表す。）

[0023] 一般式（3）において、R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>は炭素数1～6の炭化水素基を表す。炭素数1～6の炭化水素基としては、一般式（1）のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>で例示した基が挙げられる。R<sup>11</sup>としては、工業的な原料の入手が容易であることから、メチル基又はフェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。R<sup>12</sup>～R<sup>14</sup>としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0024] cは0又は1の数を表し、cが0の数の場合には、一般式（3）で表される化合物は硫酸シリルエステル化合物であり、cが1の数の場合には、スルホン酸シリルエステル化合物である。

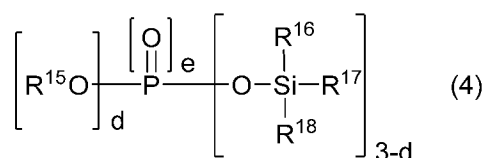
[0025] 一般式（3）のcが0の数の場合、すなわち、一般式（3）で表される化合物が硫酸シリルエステル化合物の場合、好ましい化合物としては、硫酸ビス（トリメチルシリル）、硫酸ビス（ジメチルフェニルシリル）、硫酸ビス（メチルジフェニルシリル）、硫酸ビス（トリフェニルシリル）等が挙げられる。

[0026] 一般式（3）のcが1の数の場合、すなわち、一般式（3）で表される化合物がスルホン酸シリルエステル化合物の場合、好ましい化合物としては、メタンスルホン酸トリメチルシリル、メタンスルホン酸ジメチルフェニルシリル、ベンゼンスルホン酸トリメチルシリル、トルエンスルホン酸トリメチルシリル等が挙げられる。

[0027] リン酸シリルエステル化合物としては、シリルエステル基の一部がアルキ

ルエステル基で置換されたアルキル酸性リン酸エステルのシリルエステル化合物が挙げられ、亜リン酸シリルエステル化合物としては、シリルエステル基の一部がアルキルエステル基で置換されたアルキル酸性亜リン酸エステルのシリルエステル化合物が挙げられる。リン酸シリルエステル化合物及び亜リン酸シリルエステル化合物としては、例えば、下記一般式（４）で表される化合物が挙げられる。

[0028] [化4]



（式中、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表し、 $d$ は 0 又は 1 ～ 2 の数を表し、 $e$ は 0 又は 1 の数を表す。）

[0029] 一般式（４）において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表す。炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、一般式（１）の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で例示した基が挙げられる。 $\text{R}^{15}$ としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

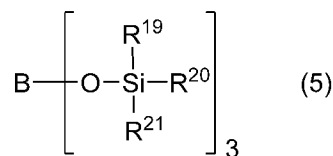
[0030]  $d$ は 0 又は 1 ～ 2 の数を表し、 $e$ は 0 又は 1 の数を表す。 $d$ が 1 ～ 2 の数の場合は、 $d$ が 1 の数の化合物と  $d$ が 2 の数の化合物との混合物とすることができる。 $e$ が 1 の数で  $d$ が 0 の数の場合は、一般式（４）で表される化合物は、リン酸シリルエステル化合物であり、 $e$ が 1 の数で  $d$ が 1 ～ 2 の数の場合は、アルキル酸性リン酸エステルのシリルエステル化合物である。 $e$ が 0 の数で  $d$ が 0 の数の場合は、一般式（４）で表される化合物は、亜リン酸シリルエステル化合物であり、 $e$ が 0 の数で  $d$ が 1 ～ 2 の数の場合は、アルキル酸性亜リン酸エステルのシリルエステル化合物である。アルキル酸性リン酸エステルのシリルエステル化合物及びアルキル酸性亜リン酸エステルの

シリルエステル化合物は、それぞれリン酸シリルエステル化合物及び亜リン酸シリルエステル化合物と比較して、製造が容易であるとともに、保存安定性に優れるという利点がある。

[0031] リン酸シリルエステル化合物（アルキル酸性リン酸エステルのシリルエステル化合物を含む）としては、リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸メチルビス（トリメチルシリル）、リン酸ジメチル（トリメチルシリル）、リン酸エチルビス（トリメチルシリル）、リン酸ジエチル（トリメチルシリル）、リン酸ブチルビス（トリメチルシリル）、リン酸ジブチル（トリメチルシリル）等が挙げられる。亜リン酸シリルエステル化合物（アルキル酸性亜リン酸エステルのシリルエステル化合物を含む）としては、亜リン酸トリス（トリメチルシリル）、亜リン酸メチルビス（トリメチルシリル）、亜リン酸ジメチル（トリメチルシリル）、亜リン酸エチルビス（トリメチルシリル）、亜リン酸ジエチル（トリメチルシリル）、亜リン酸ブチルビス（トリメチルシリル）、亜リン酸ジブチル（トリメチルシリル）等が挙げられる。

[0032] ホウ酸シリルエステル化合物としては、例えば、下記一般式（5）で表される化合物が挙げられる。

[0033] [化5]



（式中、 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{21}$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す。）

[0034] 一般式（5）において、 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{21}$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す。炭素数1～6の炭化水素基としては、一般式（1）の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で例示した基が挙げられる。 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{21}$ としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。ホウ酸シリルエステル化合物としては、ホウ酸トリス（トリ

メチルシリル)等が挙げられる。

[0035] 本発明においては、熱暴走の抑制効果が高いことから、一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物を用いることが好ましい。また、一般式(1)中のaが2であることが好ましく、X<sup>1</sup>が炭素原子数1~10の2価の炭化水素基、又は炭化水素基中のメチレン基が酸素原子若しくは硫黄原子で置換された炭素原子数1~10の2価の基であることが好ましい。特に、一般式(1)中のR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>がメチル基であり、aが2であり、X<sup>1</sup>が炭素原子数1~6の2価の炭化水素基、又は炭化水素基中のメチレン基が硫黄原子で置換された炭素原子数1~6の2価の基である化合物が好ましい。

[0036] 本発明においては、熱暴走の抑制剤として、シリルエステル化合物を非水電解質に配合する。非水電解質中のシリルエステル化合物の含有量は、0.01質量%~10質量%が好ましく、0.05質量%~7質量%が更に好ましく、0.1質量%~5質量%が最も好ましい。非水電解質中のシリルエステル化合物の含有量があまりにも少ない場合には、熱暴走の十分な抑制効果が得られず、あまりにも多い場合には、配合量に見合う増量効果が得られない。非水電解質中のシリルエステル化合物が非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走を抑制する機構については、よくわかっていないが、非水電解質二次電池の正極及び負極表面にシロキサン化合物の付着が見られることから、充放電過程によりシリルエステル化合物が分解して電極表面にシロキサン化合物が生成し、これが短絡電流を絶縁するものと推定している。

[0037] 本発明が適用できる非水電解質二次電池の非水電解質としては、例えば、電解質を有機溶媒に溶解して得られる液体電解質、電解質を有機溶媒に溶解し高分子でゲル化した高分子ゲル電解質、有機溶媒を含まず、電解質が高分子に分散させた純正高分子電解質等が挙げられる。中でも、液体電解質を有する非水電解質二次電池では、内部短絡により熱暴走が起こりやすく発火や爆発の危険性が高いことから、本発明の熱暴走の抑制剤は、液体電解質を有する非水電解質二次電池の非水電解質に適用することが好ましい。

[0038] 液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる電解質としては、従来公知の電

解質が用いられる。以下、非水電解質二次電池がリチウム二次電池の場合の電解質について説明するが、ナトリウム二次電池の場合は、リチウム原子をナトリウム原子で置き換えた電解質を使用する。液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが好ましい。液体電解質及び高分子ゲル電解質における、電解質の含有量は、好ましくは $0.5\text{ mol/L}$ ～ $7\text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.8\text{ mol/L}$ ～ $1.8\text{ mol/L}$ である。

[0039] 純正高分子電解質に用いる電解質としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。

[0040] 本発明に用いられる、液状非水電解質の調製に用いる有機溶媒としては、非水電解質に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、例えば、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アミド化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

[0041] 前記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解質の誘電率を上げる役割を果たすため好ましく、特

に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。前記飽和環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -ヘキサノラクトン、 $\delta$ -オクタノラクトン等が挙げられる。前記スルホキッド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキッド、ジエチルスルホキッド、ジプロピルスルホキッド、ジフェニルスルホキッド、チオフェン等が挙げられる。前記スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3, 4-ジメチルスルホラン、3, 4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブromoメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。前記アミド化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0042] 前記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解質の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解質の性能を高くすることができることから、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、メチル- $t$ -ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 $t$ -ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。前記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テ

トラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1, 2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、プロピレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

[0043] 前記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2~8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

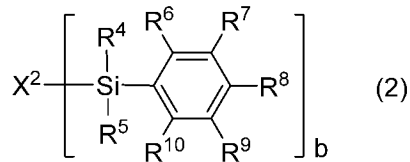
[0044] その他、非水電解質の調製に用いる有機溶媒として、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体、各種イオン液体を用いることもできる。

[0045] 高分子ゲル電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。純正高分子電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。ゲル電解質中の配合比率、複合化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知の複合化方法を採用する

ことができる。

[0046] 非水電解質は、シリルエステル化合物の安定性が向上することから、更に一般式（２）で表されるフェニルシラン化合物を含有することが好ましい。

[0047] [化6]



（式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して炭素数 1～6 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $\text{X}^2$ は  $b$  価の炭化水素基を表し、 $b$  は 1～3 の数を表す。）

[0048] 一般式（２）において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して炭素数 1～6 の炭化水素基を表す。炭素数 1～6 の炭化水素基としては、一般式（１）の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  で例示した基が挙げられる。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ としては、熱暴走の抑制効果が大きくなることから、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0049]  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素が挙げられ、炭素数 1～4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ としては、原料の工業的な入手が容易であることから水素原子が好ましい。

[0050]  $\text{X}^2$ は  $b$  価の炭化水素基を表し、 $b$  は 1～3 の数を表す。 $\text{X}^2$ の炭素数があまりに多い場合には、非水電解質への溶解性が低下することから、 $\text{X}^2$ の炭素数は 10 以下であることが好ましい。

[0051] 一般式（２）で表されるフェニルシラン化合物の中で、好ましい化合物としては、トリメチルフェニルシラン、ジメチルジフェニルシラン、メチルトリフェニルシラン、ブチルジメチルフェニルシラン、ジメチルオクチルフェ

ニルシラン、1, 4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジメチルフェニルシリル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(ジメチルフェニルシリル)エタン等が挙げられる。

[0052] 非水電解質に使用される電解質の中には、分解して酸性物質を発生させるものがあり、このような酸性物質により非水電解質二次電池の性能が低下したり、シリルエステル化合物が分解してしまう場合がある。一般式(2)で表されるフェニルシラン化合物は、このような酸性物質を捕捉し、非水電解質二次電池の性能の低下やシリルエステル化合物の分解を抑制する。一般式(2)で表されるフェニルシラン化合物の非水電解質への添加量は0.1質量%~10質量%が好ましく、0.5質量%~7質量%が更に好ましく、1質量%~5質量%が最も好ましい。非水電解質中の含有量があまりに少ない場合には十分な効果が発揮できず、あまりに多い場合は添加量に見合った増量効果はみられず、かえって電池性能を低下させる場合がある。

[0053] 非水電解質は、電極被膜形成剤を含んでもよい。電極被膜形成剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等の不飽和基を有する環状カーボネート化合物；ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート等のプロピニル基を有する鎖状カーボネート化合物；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル等の不飽和ジエステル化合物；クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート等のハロゲン化環状カーボネート化合物；エチレンサルファイト等の環状亜硫酸エステル；プロパンスルトン、ブタンスルトン等の環状硫酸エステル等が挙げられる。

[0054] 電極被膜形成剤は、電極表面にSEI (Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面) と呼ばれる保護膜を形成し、電池の充放電効率、サイクル特性、安全性を向上させる。電極被膜形成剤の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、含有量に見合う

増量効果は得られないばかりか、却って悪影響を及ぼすことがあることから、電極被膜形成剤の含有量は、非水電解液中、0.005質量%~10質量%が好ましく、0.02質量%~5質量%が更に好ましく、0.05質量%~3質量%が最も好ましい。

[0055] 非水電解質は、更に、電池寿命の向上、安全性向上等のため、例えば、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の他の添加剤を含んでもよい。

[0056] 本発明が適用される非水電解質二次電池の、正極活物質を含む正極は、集電体上に正極活物質を含む電極合剤層が形成された電極であり、例えば、正極活物質とバインダと導電助材とを有機溶剤又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。

[0057] 正極の正極活物質は、公知の正極活物質が使用できる。以下、非水電解質二次電池がリチウム二次電池の場合の電解質について説明するが、ナトリウム二次電池の場合は、リチウム原子をナトリウム原子で置き換えた正極活物質を使用する。

[0058] リチウム二次電池の場合の公知の正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物、リチウム含有遷移金属硫酸化合物、硫黄、硫黄含有化合物等が挙げられる。前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $LiNiO_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2MnO_3$ 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O_4$ 、 $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}C$

$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 等が挙げられる。前記リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) 等のリン酸鉄化合物類、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルト化合物類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したもの、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸バナジウム化合物類等が挙げられる。リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等が挙げられる。リチウム含有遷移金属硫酸化合物としては、 $\text{LiFeSO}_4$ 、 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 等が挙げられる。これらは1種のみを使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0059] 本発明の熱暴走の抑制剤は、大きな充放電容量を有する非水電解質二次電池に好適に使用できる。大きな充放電容量を有する正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $X+Y+Z=1$ 、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ 、 $0 \leq Z \leq 1$ )、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) が挙げられ、本発明の熱暴走の抑制剤は、これらの正極活物質を有する非水電解質二次電池に好適に使用できる。

[0060] バインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、スチレン-イソプレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール (PVA)、カル

ポキシメチルセルロース (CMC)、カルポキシメチルセルロースナトリウム (CMCNa)、メチルセルロース (MC)、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げられる。バインダの使用量は、正極活物質に対して、通常1質量%~20質量%程度、好ましくは2質量%~10質量%である。

[0061] 導電助材としては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物； $La_2S_3$ 、 $Sm_2S_3$ 、 $Ce_2S_3$ 、 $TiS_2$ 等の硫化物が挙げられる。導電助剤の粒子径は、平均粒子径が $0.0001\mu m\sim 100\mu m$ が好ましく、 $0.01\mu m\sim 50\mu m$ がより好ましい。

[0062] スラリー化する溶剤としては、バインダを溶解する有機溶剤若しくは水が使用される。有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。溶剤の使用量は、正極活物質に対して、通常10質量%~400質量%程度、好ましくは20質量%~200質量%である。

[0063] 正極の集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。集電体の形状としては、箔状、板状、メッシュ状等が挙げられ、箔状が好ましい。箔状の場合の箔の厚さは、通常 $1\mu m\sim 100\mu m$ である。

- [0064] 本発明が適用される非水電解質二次電池の、負極活物質を含む負極は、集電体上に負極活物質を含む電極合剤層が形成された電極であり、例えば、負極活物質とバインダと導電助材とを有機溶剤又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。
- [0065] 負極の負極活物質は、公知の負極活物質が使用できる。以下、非水電解質二次電池がリチウム二次電池の場合の電解質について説明するが、ナトリウム二次電池の場合は、負極活物質のうちリチウム原子を有する負極活物質の、リチウム原子をナトリウム原子で置き換えた負極活物質を使用する。
- [0066] 公知の負極活物質としては、炭素質材料、リチウム、リチウム合金、珪素、珪素合金、酸化珪素、スズ、スズ合金、酸化スズ、リン、ゲルマニウム、インジウム、酸化銅、硫化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛の他、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の複合酸化物、導電性ポリマー、硫黄変性ポリアクリロニトリル等が挙げられる。炭素質材料としては、特に限定されないが、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、グラフェン、黒鉛繊維チョップ、カーボンナノチューブ、黒鉛ウイスキー、高配向性熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の結晶性炭素、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、及び石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂・結晶セルロース等樹脂の炭化物等、及びこれらの一部炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維等が挙げられる。なお、正極活物質が硫黄変性ポリアクリロニトリルの場合、負極活物質として硫黄変性ポリアクリロニトリル以外の負極活物質が用いられる。
- [0067] バインダ、導電助材、及びスラリー化する溶剤としては、正極の場合と同様のものが挙げられる。上記バインダの使用量は、負極活物質に対して、通常1質量%～30質量%程度、好ましくは2質量%～15質量%程度である。また上記溶剤の使用量は、負極活物質に対して、通常10質量%～400質量%程度、好ましくは20質量%～200質量%である。

[0068] 負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム等が使用される。集電体の形状としては、箔状、板状、メッシュ状等が挙げられ、箔状が好ましい。箔状の場合の箔の厚さは、通常  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である。

[0069] 本発明が適用される非水電解質二次電池では、正極と負極との間にセパレータを用いるが、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられ、これらのフィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料や、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされている場合がある。なお、非水溶媒電解質が純性高分子電解質の場合には、セパレータを含まない場合がある。

[0070] 本発明が適用される非水電解質二次電池は、単電池、正極と負極とがセパレータを介して多層に積層された積層式電池や長尺シート状のセパレータ、正極及び負極を捲回した捲回式電池等のいずれの形態でも構わないが、電池の充放電容量が高く、内部短絡による熱暴走が起こりやすいことから、本発明は、積層式の非水電解質二次電池や捲回式の非水電解質二次電池に適用することが好ましい。

## 実施例

[0071] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は、特に断らないかぎり質量によるものである。

## [0072] [非水電解質 A の調製]

50 体積%のエチレンカーボネート、50 体積%のジエチルカーボネートからなる混合溶剤に、 $\text{LiPF}_6$ を1.0 mol/Lの濃度になるように溶解し、非水電解質 A を得た。

## [0073] [非水電解質 B～E の調製]

非水電解質 A に、表 1 に記載の添加剤を記載の濃度になるように溶解し、非水電解質 B～G を得た。

## [0074] [表1]

	添加剤(添加量)
非水電解質B	フマル酸ビス(トリメチルシリル)(1.0質量%)
非水電解質C	2,2-チオジ酢酸ビス(トリメチルシリル)(1.0質量%)
非水電解質D	2,2-チオジ酢酸ビス(トリメチルシリル)(0.3質量%) ビニレンカーボネート(0.7質量%)
非水電解質E	2,2-チオジ酢酸ビス(トリメチルシリル)(0.3質量%) フルオロエチレンカーボネート(0.7質量%)
非水電解質F	ビニレンカーボネート(1.0質量%)
非水電解質G	フルオロエチレンカーボネート(1.0質量%)

## [0075] [正極 1 の製造]

正極活物質として90.0質量部の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (日本化学工業製、商品名:NCM111)、導電助剤として5.0質量部のアセチレンブラック(電気化学工業製)、バインダとして5.0質量部のポリフッ化ビニリデン(クレハ製)を、90質量部のN-メチルピロリドンに混合し、自転・公転ミキサーを用いて分散しスラリーを調製した。このスラリー組成物を、コンマコーター法によりロール状のアルミニウム箔(厚さ20 $\mu\text{m}$ )の集電体の両面に連続的に塗布し、90 $^{\circ}\text{C}$ で3時間乾燥した。このロールを縦50mm、横90mmにカットし、横辺(短辺)の一方の両面の電極合剤層を端から10mm除去し、集電体を露出させた後、150 $^{\circ}\text{C}$ で2時間真空乾燥を行い、正極1を作製した。

## [0076] [正極2の製造]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の代わりに $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を用いた以外は、正極1の製造と同様の手順により、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を正極活物質とする正極2を作製した。

## [0077] [負極1の製造]

電極活物質として92.0質量部の塊状人造黒鉛及、導電助剤として3.5質量部のアセチレンブラック（電気化学工業製）及び1.5質量部のカーボンナノチューブ（VGCF：昭和電工製）、バインダとして1.5質量部のスチレンブタジエンゴム（水分散液、日本ゼオン製）、及び1.5質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（ダイセルファインケム製）を、100質量部の水に混合し、自転・公転ミキサーを用いて分散しスラリーを調製した。このスラリー組成物を、コンマコーター法によりロール状の銅箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）の集電体の両面に連続的に塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で3時間乾燥した。このロールを縦55mm、横95mmにカットし、横辺（短辺）の一方の両面の電極合剤層を端から10mm除去し、集電体を露出させた後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間真空乾燥を行い、負極1を作製した。

## [0078] [負極2の製造]

電極活物質として、92.0質量部の塊状人造黒鉛の代わりに、87.0質量部の塊状人造黒鉛と5.0質量部の酸化珪素（平均粒子径 $5\mu\text{m}$ ）を使用した以外は負極1と同様の手順により、負極2を作製した。

## [0079] [積層型ラミネート電池の作製]

表2に示す電池容量になるように、正極と負極をセパレータ（セルガード社製、商品名：セルガード2325）を介して積層し、正極と負極にそれぞれ正極端子と負極端子を設け、積層体を得た。得られた積層体と非水電解質A～Gを可撓性フィルムに収容して、実施例1～8及び比較例1～6の積層型のラミネート電池を得た。

## [0080]

[表2]

	正極	負極	非水電解質	電池容量
実施例1	正極1	負極1	非水電解質B	1Ah
実施例2	正極1	負極1	非水電解質C	1Ah
実施例3	正極1	負極1	非水電解質D	1Ah
実施例4	正極1	負極1	非水電解質E	1Ah
実施例5	正極1	負極2	非水電解質E	1Ah
実施例6	正極2	負極1	非水電解質D	3Ah
実施例7	正極2	負極2	非水電解質B	3Ah
実施例8	正極2	負極2	非水電解質E	3Ah
比較例1	正極1	負極1	非水電解質A	1Ah
比較例2	正極1	負極1	非水電解質F	1Ah
比較例3	正極1	負極1	非水電解質G	1Ah
比較例4	正極1	負極2	非水電解質G	1Ah
比較例5	正極2	負極1	非水電解質F	3Ah
比較例6	正極2	負極2	非水電解質G	3Ah

## [0081] [充電方法]

30℃の恒温槽中で、充電終止電圧を4.2V、放電終止電圧を2.75Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cで1回充放電し、ガス抜き処理を行った。さらに同様の条件での充放電サイクルを5回行い、充電レート0.1Cで4.2Vまで充電してから試験に用いた。

## [0082] [クギ刺し試験方法]

電池を直径10mmの穴のあいたフェノール樹脂板上に固定し、穴の中央部に、直径3mm、長さ65mmの鉄製のクギを1mm/sの速度で電池表面に対して垂直に突き刺し、電池から10mm貫通させ、10分間保持した後、クギを引き抜いた。電池にクギを刺す直前、クギを刺してから、30秒後、5分後の電池の表面温度(℃)を、表3に示す。なお、電池の表面温度は、熱電対を用いクギ刺し部から10mm離れた電池表面の温度を測定した。

。

[0083] [表3]

	表面温度(°C)		
	直前	30秒後	5分後
実施例1	25	26	26
実施例2	25	26	26
実施例3	25	27	27
実施例4	25	27	26
実施例5	25	26	26
実施例6	25	57	62
実施例7	25	43	47
実施例8	25	34	39
比較例1	25	63	74
比較例2	25	53	61
比較例3	25	55	65
比較例4	25	50	59
比較例5	25	403	201
比較例6	25	328	156

### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、大型化や大幅なコストアップをすることなく、小型で軽量、高容量で、内部短絡が起きても、熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することができる。

### 符号の説明

- [0085] 1 正極  
 1 a 正極集電体  
 2 負極  
 2 a 負極集電体  
 3 非水電解質  
 4 正極ケース

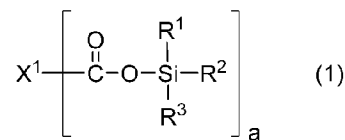
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解質二次電池
- 10' 円筒型の非水電解質二次電池
- 11 負極
- 12 負極集電体
- 13 正極
- 14 正極集電体
- 15 非水電解質
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極板
- 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガスケット
- 26 安全弁
- 27 PTC素子

## 請求の範囲

[請求項1] シリルエステル化合物からなる、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池用の内部短絡による熱暴走の抑制剤。

[請求項2] シリルエステル化合物が、下記一般式(1)で表されるカルボン酸シリルエステル化合物である、請求項1に記載の熱暴走の抑制剤。

[化1]



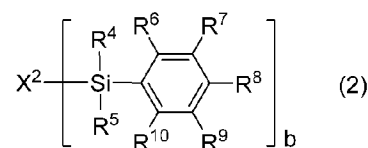
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、 $X^1$ は炭素原子数1～10のa個の炭化水素基、又は炭化水素基中のメチレン基が酸素原子若しくは硫黄原子で置換された炭素原子数1～10のa個の基を表し、aは1～4の数を表す。)

[請求項3] 請求項1又は2に記載の熱暴走の抑制剤を、非水電解質に0.01質量%～10質量%配合する、非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走の抑制方法。

[請求項4] 非水電解質が、有機溶媒を溶媒とする非水電解質である、請求項3に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。

[請求項5] 非水電解質が、更に下記一般式(2)で表されるフェニルシラン化合物を含有する請求項3又は4に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。

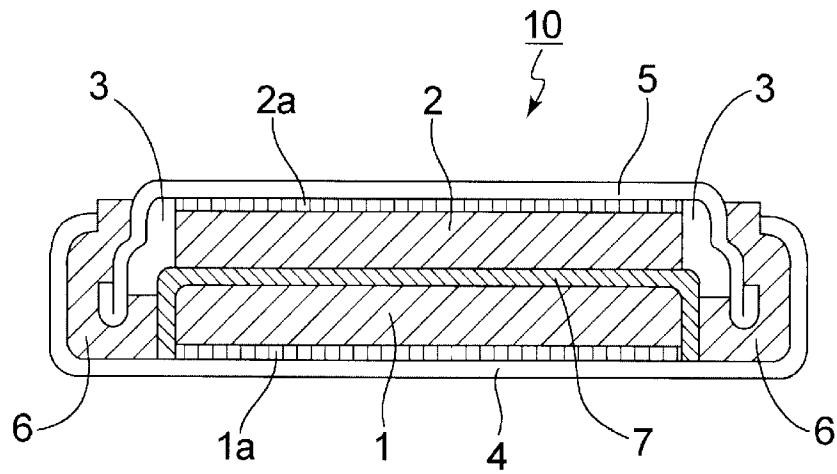
[化2]



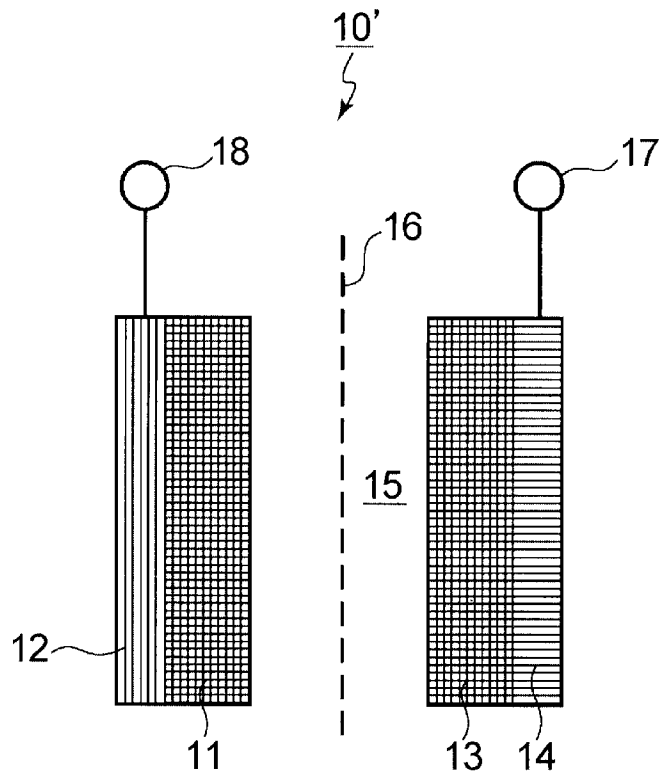
(式中、 $R^4 \sim R^5$ は、それぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、 $R^6 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $X^2$ はb個の炭化水素基を表し、bは1～3の数を表す。)

[請求項6] 正極活物質が、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項3～5のいずれか1項に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。

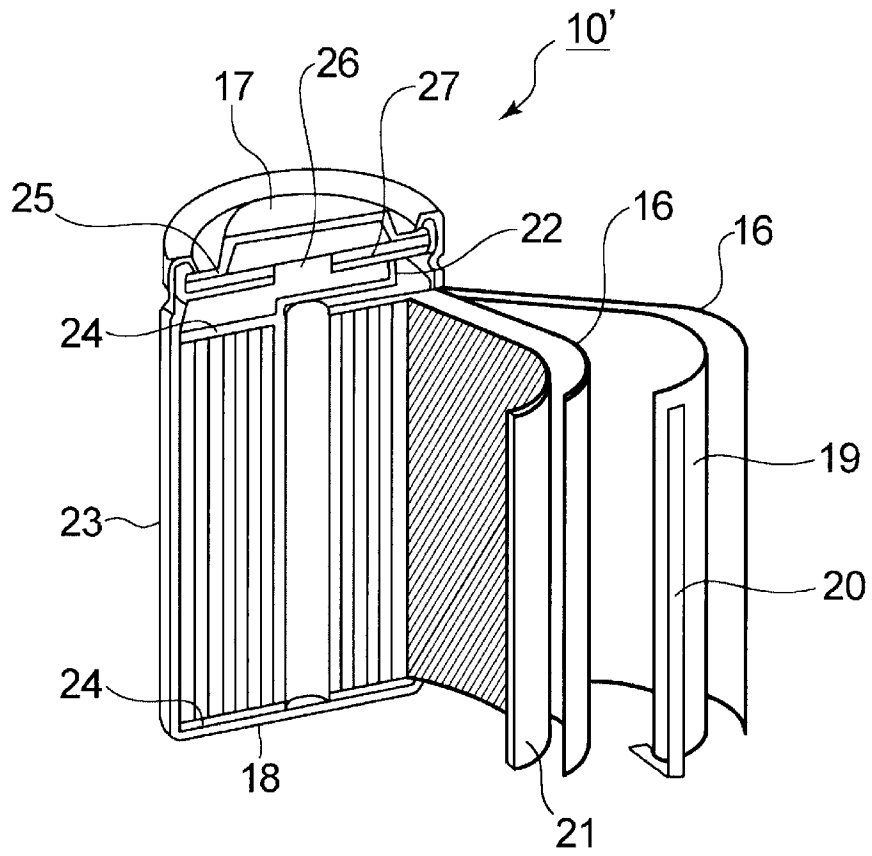
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/010401

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i,                  H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/58 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Published examined utility model applications of Japan</td> <td>1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2019</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2019</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2019</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  CPlus/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996											
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019											
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019											
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/076145 A1 (NIPPON STEEL &amp; SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 19 May 2016, paragraphs [0030]-[0034], examples 1-13 &amp; TW 201630246 A</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/065723 A1 (ADEKA CORPORATION) 10 May 2013, paragraphs [0015]-[0027], [0050]-[0078], example 16 &amp; US 2015/0044551 A1 paragraphs [0021]-[0028], [0061]-[0084], example 16 &amp; JP 2013-118168 A &amp; EP 2775559 A1 &amp; CN 103797635 A &amp; KR 10-2014-0096259 A</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2016/076145 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 19 May 2016, paragraphs [0030]-[0034], examples 1-13 & TW 201630246 A	1-6	X	WO 2013/065723 A1 (ADEKA CORPORATION) 10 May 2013, paragraphs [0015]-[0027], [0050]-[0078], example 16 & US 2015/0044551 A1 paragraphs [0021]-[0028], [0061]-[0084], example 16 & JP 2013-118168 A & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-6	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	WO 2016/076145 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 19 May 2016, paragraphs [0030]-[0034], examples 1-13 & TW 201630246 A	1-6										
X	WO 2013/065723 A1 (ADEKA CORPORATION) 10 May 2013, paragraphs [0015]-[0027], [0050]-[0078], example 16 & US 2015/0044551 A1 paragraphs [0021]-[0028], [0061]-[0084], example 16 & JP 2013-118168 A & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-6										
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search                  04 June 2019 (04.06.2019)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  11 June 2019 (11.06.2019)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japan Patent Office                  3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,                  Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer                   Telephone No.</p>										

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i</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))</p> <p>Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052</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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019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	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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 style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>WO 2016/076145 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2016.05.19, [0030]-[0034], 実施例 1-13 &amp; TW 201630246 A</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>WO 2013/065723 A1 (株式会社 ADEKA) 2013.05.10, [0015]-[0027], [0050]-[0078], 実施例 16 &amp; US 2015/0044551 A1 [0021]-[0028], [0061]-[0084], Example 16 &amp; JP 2013-118168 A &amp; EP 2775559 A1 &amp; CN 103797635 A &amp; KR 10-2014-0096259 A</td> <td style="text-align:center;">1-6</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	X	WO 2016/076145 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2016.05.19, [0030]-[0034], 実施例 1-13 & TW 201630246 A	1-6	X	WO 2013/065723 A1 (株式会社 ADEKA) 2013.05.10, [0015]-[0027], [0050]-[0078], 実施例 16 & US 2015/0044551 A1 [0021]-[0028], [0061]-[0084], Example 16 & JP 2013-118168 A & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-6
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	WO 2016/076145 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2016.05.19, [0030]-[0034], 実施例 1-13 & TW 201630246 A	1-6										
X	WO 2013/065723 A1 (株式会社 ADEKA) 2013.05.10, [0015]-[0027], [0050]-[0078], 実施例 16 & US 2015/0044551 A1 [0021]-[0028], [0061]-[0084], Example 16 & JP 2013-118168 A & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-6										
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ 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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」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</p> <p style="text-align:center;">04.06.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">11.06.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">福井 晃三</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>										