

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月18日(18.04.2019)



(10) 国際公開番号

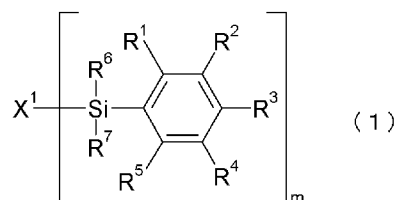
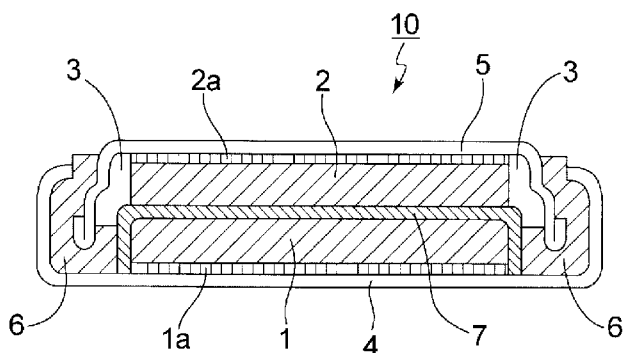
WO 2019/073831 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036589
- (22) 国際出願日: 2018年9月28日(28.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-197548 2017年10月11日(11.10.2017) 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). 野原 雄太 (NOHARA, Yuta); 〒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). 中西 真梨恵 (NAKANISHI, Marie); 〒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)

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING DECOMPOSITION OF SILYL ESTER COMPOUND

(54) 発明の名称: シリルエステル化合物の分解抑制方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention is a method for preventing the decomposition of a silyl ester compound selected from the group consisting of a carboxylic acid silyl ester compound, a sulfuric acid silyl ester compound, a sulfonic acid silyl ester compound, a phosphorous acid silyl ester compound, a phosphoric acid silyl ester compound and a boric acid silyl ester compound in an electrolyte solution containing a lithium salt containing a fluorine atom, the silyl ester compound and an organic solvent, wherein a phenylsilane compound represented by general formula (1) is added to the non-aqueous

WO 2019/073831 A1

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, 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))

electrolyte solution in an amount of 0.1 to 10% by mass and the water content in the non-aqueous electrolytic solution is adjusted to 1000 ppm by mass or less. (With respect to the definition for each symbol in the formula, see the description.)

(57) 要約: 本発明は、フッ素原子を含むリチウム塩と、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、亜リ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及びホウ酸シリルエステル化合物からなる群から選択されるシリルエステル化合物と、有機溶剤とを含有する非水電解液におけるシリルエステル化合物の分解を抑制する方法であって、下記一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物を非水電解液中に0.1~10質量%となる量で配合し、且つ、非水電解液の水分含量を1000質量ppm以下とする。(式中の各符号の定義は明細書を参照。)

明 細 書

発明の名称： シリルエステル化合物の分解抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素原子を含むリチウム塩とシリルエステル化合物とを有機溶剤に溶解した非水電解液における、シリルエステル化合物の分解抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末の携帯電子機器等の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電気自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。非水電解液二次電池の中でも、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られることから広く使用されている。

[0003] 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液が用いられ、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（例えば、特許文献1～3を参照）、硫酸シリルエステル（例えば、特許文献4～5を参照）、スルホン酸シリルエステル（例えば、特許文献4、6を参照）、リン酸シリルエステル（例えば、特許文献5、7、8を参照）、ホウ酸シリルエステル（例えば、特許文献5、9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液が検討されている。

[0004] フッ素原子を含むリチウム塩は水分により徐々に加水分解しフッ酸が発生することが知られており、フッ酸によりシリルエステル化合物が分解されるとサイクル特性の向上が見られない場合があった。このためフッ酸の捕捉剤

として、ラクトン化合物（例えば、特許文献10を参照）、シクロオレフィン化合物（例えば、特許文献11を参照）、SiH基を有するシラン化合物（例えば、特許文献12を参照）、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物（例えば、特許文献13を参照）、アルコキシシラン化合物（例えば、特許文献14を参照）等が検討されているが、これらの捕捉剤は、フッ酸捕捉の速度が遅く、電解液中の含水量が多い場合、シリルエステル化合物の分解を効果的に抑制できない場合があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2002-313416号公報
特許文献2：US2006172200A1
特許文献3：WO2016/013480号パンフレット
特許文献4：US2002197537A1
特許文献5：特開2006-253086号公報
特許文献6：US2013022861A1
特許文献7：特開2001-319685号公報
特許文献8：特開2004-342607号公報
特許文献9：特開2001-283908号公報
特許文献10：特開2000-182666号公報
特許文献11：特開2002-280062号公報
特許文献12：特開2001-167792号公報
特許文献13：特開平11-016602号公報
特許文献14：US2016248121A1

発明の概要

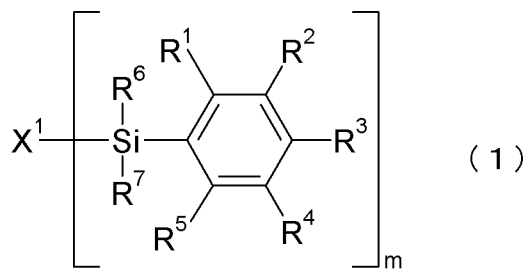
- [0006] 本発明の目的は、フッ素原子を含むリチウム塩とシリルエステル化合物とを有機溶剤に溶解した非水電解液において、多少の水分が存在する場合であっても、シリルエステル化合物の分解を抑制し、保存安定性を向上させることにある。

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定の構造のシラン化合物がシリルエステル化合物の分解を抑制する効果が高いことを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、フッ素原子を含むリチウム塩と、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、亜リ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及びホウ酸シリルエステル化合物からなる群から選択されるシリルエステル化合物と、有機溶剤とを含有する非水電解液におけるシリルエステル化合物の分解を抑制する方法であって、

下記一般式（１）で表されるフェニルシラン化合物を非水電解液中に 0.1～10質量%となる量で配合し、且つ、非水電解液の水分含量を1000質量ppm以下とする、シリルエステル化合物の分解抑制方法である。

[0009] [化1]



(式中、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵はおのおの独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～12のオキシアルキル基、炭素数1～12のアシル基又は-SiR⁸R⁹R¹⁰で表される基を表わし、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰はおのおの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、X¹はm価の炭化水素基を表わし、mは1～3の数を表わす。)

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の方法における非水電解液の用途の一例として、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、本発明の方法における非水電解液の用途の一例として、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、本発明の方法における非水電解液の用途の一例として、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

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 (以下「 $R^1\sim R^5$ 」とも記載する。)はおのおの独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～12のオキシアリル基、炭素数1～12のアシル基又は $-SiR^8R^9R^{10}$ で表される基を表わす。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0012] 炭素数1～12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、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-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、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基等が挙げられる。

炭素数2～12のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルアリル基、1,1-ジメチルアリル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等が挙げられる。

[0013] 炭素数5～12のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロ

ヘキシル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、エチルフェニル基等が挙げられる。

炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、トリルメチル基、トリルエチル基、トリルプロピル基、キシリルメチル基、キシリルエチル基、キシリルプロピル基等が挙げられる。

[0014] 炭素数1～12のオキシアルキル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数1～12のアシル基としては、メタノイル基、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基等が挙げられる。

[0015] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} （以下「 $R^6\sim R^{10}$ 」とも記載する。）はおのおの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基としては、 $R^1\sim R^5$ で例示した炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基がそれぞれ挙げられる。

[0016] $R^1\sim R^5$ としては、工業的な原料の入手が容易であることから、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基又は $-SiR^8R^9R^{10}$ が好ましく、水素原子又はフッ素原子が更に好ましい。また $R^1\sim R^5$ のうち1～2個が $-SiR^8R^9R^{10}$ であるものも好ましい。この場合、 $R^1\sim R^5$ の残りは水素原子又は

炭素数 1～4 のアルキル基であるものが好ましく、 $R^1 \sim R^5$ の残りが水素原子であるものが特に好ましい。

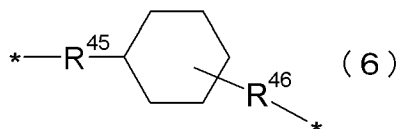
R^6 及び R^7 としては、工業的な原料の入手が容易であることから、炭素数 1～4 のアルキル基又はフェニル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

R^8 、 R^9 及び R^{10} としては、工業的な原料の入手が容易であることから、炭素数 1～4 のアルキ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。

[0017] X^1 は m 価の炭化水素基を表わし、 m は 1～3 の数を表わす。 m が 1 の数の場合の 1 価の炭化水素基としては、 $R^1 \sim R^5$ で例示した炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基及び炭素数 7～12 のアラルキル基が挙げられる。

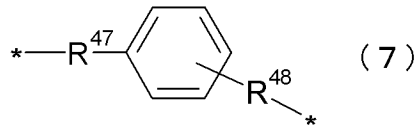
[0018] m が 2 の数の場合の 2 価の炭化水素基としては、メタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基等の炭素数 1～10 のアルカンジイル基；下記一般式 (6) で表される基、下記一般式 (7) で表される基等が挙げられる。炭素数が 3 以上のアルカンジイル基は、両端以外に位置する一以上のメチレン基が $-S-$ 又は $-O-$ に置き換えられていてもよい。

[0019] [化2]



(式中、 R^{45} 及び R^{46} はおのこの独立して、炭素数1～10のアルカンジイル基又は直接結合を表わす。)

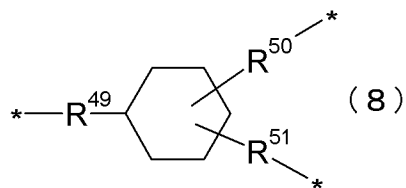
[0020] [化3]



(式中、 R^{47} 及び R^{48} はおのこの独立して、炭素数1～10のアルカンジイル基又は直接結合を表わす。)

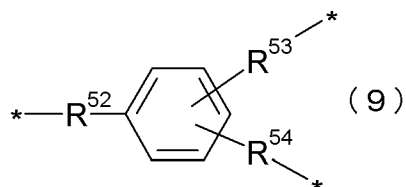
[0021] m が3の数の場合の3価の炭化水素基としては、メタン-1, 1, 1-トリイル基、エタン-1, 1, 1-トリイル基、プロパン-1, 1, 1-トリイル基、プロパン-1, 2, 3-トリイル基、ペンタン-1, 3, 5-トリイル基、ヘキサン-1, 1-トリイル基、オクタン-1, 1, 1-トリイル基、デカン-1, 1, 1-トリイル基等の炭素数1～10のアルカントリイル基；下記一般式(8)で表される基、下記一般式(9)で表される基等が挙げられる。

[0022] [化4]



(式中、 R^{49} 、 R^{50} 及び R^{51} はおのこの独立して、炭素数1～10のアルカンジイル基又は直接結合を表わす。)

[0023] [化5]



(式中、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} はおのこの独立して、炭素数1～10のアルカンジイル基又は直接結合を表わす。)

[0024] R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} で表される炭素数1～10のアルカンジイル基としては、 X^1 で表される基の例としての炭素数1～10のアルカンジイル基について上記で例示した基が挙げられる。

[0025] 一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物の中で、特に好ましい化合物としては、トリメチルフェニルシラン、トリエ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、トリメチルー4-フルオロフェニルシラン、トリメチルー2, 4, 6-トリフルオロフェニルシラン、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。

[0026] 一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物の非水電解液への添加量は0.1～10質量%であることが好ましい。添加量が0.1質量%以上とすることで十分な効果を発揮しやすく、10質量%以下とすることにより、添加量に見合った増量効果が得やすく、増量により電池性能を低下させる恐れを防止できる。一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物の非水電解液への添加量は0.1～7質量%がより好ましく、0.5～7質量%が更に好ましく、1～5質量%が最も好ましい。

非水電解液において、一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物を配合するタイミングには限定がなく、リチウム塩、シリルエステル化合物、有機溶剤と共に、フェニルシラン化合物を非水電解液中に配合できればよい。例えば、リチウム塩、シリルエステル化合物及び有機溶剤のいずれかをフェニルシラン化合物に混合した後に、その他の材料を混合してもよいし、リチウム塩、シリルエステル化合物、有機溶剤以外の材料と、フェニルシラン化合物を混合した後に、リチウム塩、シリルエステル化合物、有機溶剤を混合して、非水電解液を調製してもよい。

[0027] [フッ素原子を含むリチウム塩]

本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法は、フッ素原子を含むリチウム塩と、シリルエステル化合物とが、有機溶剤に溶解した非水電解液において、シリルエステル化合物の分解を抑制する方法である。フッ素原子を含むリチウム塩は、非水電解液の電解質として配合される成分である。フッ素原子を含むリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiOSO_2Rf {式中、 Rf はフルオロカーボン基を表す}、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{Rf})_2$ {式中、 Rf はフルオロカーボン基を表す}、及び $\text{LiPF}_a(\text{Rf})_{6-a}$ {式中、 Rf はフルオロカーボン基を表し、 a は0～5の数を表す}等が挙げられる。本発明のフェニルシラン化合物が適用される非水電解液のフッ素原子を含むリチウム塩としては、優れた電池性能が得られる一方でシリルエステル化合物の分解が起こりやすく、本発明のフェニルシラン化合物による分解抑制効果が大きくなることから、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ が更に好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が最も好ましい。

[0028] 非水電解液中の電解質は、フッ素原子を含むリチウム塩以外の電解質を含んでいてもよいが、電解質中のフッ素原子を含むリチウム塩の割合が低い場合は、シリルエステル化合物の分解が起こりにくくなり、本発明のフェニルシラン化合物による分解抑制効果が得られにくくなることから、電解質全体に対し、フッ素原子を含むリチウム塩の割合が少なくとも20モル%であることが好ましい。フッ素原子を含むリチウム塩以外の電解質としては、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられる。なお、非水電解液中の電解質の濃度としては、 $0.1\text{ mol/L} \sim 7\text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ が更に好ましい。電解質濃度がこの範囲であると、安全性の向上を図ることができ、信頼性が高く、環境負荷の軽

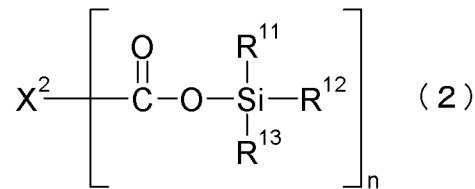
減に寄与する電池を得ることができる。

[0029] [シリルエステル化合物]

シリルエステル化合物としては、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、亜リ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、ホウ酸シリルエステル化合物が挙げられる。非水電解液中のシリルエステル化合物の含有量は、0.01～7質量%が好ましく、0.1～5質量%が更に好ましく、0.3～3質量%が最も好ましい。

[0030] カルボン酸シリルエステル化合物としては、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

[0031] [化6]



(式中、R¹¹、R¹²及びR¹³はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、X²は直接結合又はn個の基を表わし、nは1～4の数を表わす。)

[0032] 一般式(2)において、R¹¹、R¹²及びR¹³(以下「R¹¹～R¹³」とも記載する。)はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。このような基としては一般式(1)のR⁶～R¹⁰で例示した基が挙げられる。R¹¹～R¹³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。

[0033] X²はn個の基を表し、nは1～4の数を表わす。

n が1である場合の X^2 としては、一般式(1)において m が1である場合の X^1 の例として上記で挙げた基と同様の基が挙げられるほか、1価の炭素数2~12の複素環含有基が挙げられる。1価の炭素数2~12の複素環含有基としては、炭素数3~9のものが好ましく、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロチオフェン環、ピペリジン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロチオピラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾリン環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環等の複素環やこれらの複素環とベンゼン環との多核複素環から導かれる1価の基が挙げられる。

[0034] n が1の場合、 X^2 が炭素数2~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~8のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~9のアラルキル基又は炭素数2~5の複素環含有基であることが好ましく、特に炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~9のアラルキル基であることが好ましい。

[0035] n が2である場合の X^2 としては、一般式(1)において m が2である場合の X^1 の例として上記で挙げた基と同様の基が挙げられるほか、直接結合、炭素数2~10のアルケンジイル基、2価の炭素数2~12の複素環含有基、が挙げられる。炭素数2~10のアルケンジイル基としては、エテン-1,1-ジイル基、エテン-1,2-ジイル基、プロペン-1,2-ジイル基、プロペン-1,3-ジイル基、プロペン-2,3-ジイル基、1-ブテン-1,2-ジイル基、1-ブテン-1,3-ジイル基、1-ブテン-1,4-ジイル基、2-ペンテン-1,5-ジイル基、3-ヘキセン-1,6-ジイル基等が挙げられる。2価の炭素数2~12の複素環含有基としては、 n が1である場合の X^2 で挙げた複素環や多核複素環から導かれる2価の基が挙げられ、炭素数3~9のものが好ましい。

[0036] n が2の場合、 X^2 が炭素数2~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基、一般式(6)又は(7)で表される基、2価の炭素数2~5の複素環含有基であることが好ましく、特に、炭素数2~6のアルカンジ

イル基、炭素数 2～6 のアルケンジイル基、2 価の炭素数 2～5 の複素環含有基であることが好ましい。上述した通り前記アルカンジイル基におけるメチレン基は $-S-$ 又は $-O-$ に置き換えられていてもよい。

[0037] n が 3 である場合の X^2 としては、一般式 (1) において m が 3 である場合の X^1 の例として上記で挙げた基と同様の基が挙げられるほか、3 価の炭素数 2～12 の複素環含有基が挙げられる。3 価の炭素数 2～12 の複素環含有基としては、 n が 1 である場合の X^2 で挙げた複素環や多核複素環から導かれる 3 価の基が挙げられ、炭素数 3～9 のものが好ましい。

n が 4 である場合の X^2 としては、上記で挙げた n が 1～3 である場合の X^2 に対応する 4 価の基が挙げられる。

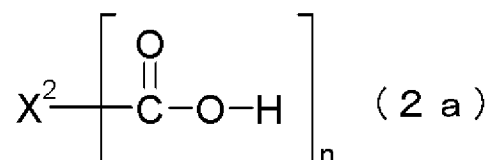
[0038] n が 3 の場合、 X^2 が炭素数 3～6 のアルカントリイル基、一般式 (8) 又は (9) で表される基又は 3 価の炭素数 2～5 の複素環含有基であることが好ましく、特に一般式 (9) で表される基又は 3 価の炭素数 2～5 の複素環含有基であることが好ましい。

n が 4 の場合、 X^2 が炭素数 4～6 のアルカンテトライル基、4 価の炭素数 6～10 の芳香族環含有基又は 4 価の炭素数 2～5 の複素環含有基であることが好ましい。

[0039] なお、本明細書中、「炭素数 2～12 の複素環含有基」という場合、ここでいう「炭素数 2～12」とは、複素環含有基中の複素環のみの炭素数を規定しているのではなく、複素環含有基全体の炭素数を規定している。

[0040] 一般式 (2) で表される化合物は下記一般式 (2 a) で表されるカルボン酸化合物のシリルエステルと言い換えることができ、一般式 (2 a) で表されるカルボン酸化合物のカルボキシル基を公知の方法でシリルエステル化することにより一般式 (2) で表される化合物を得ることができる。

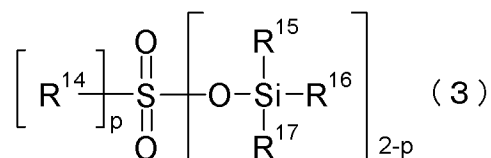
[0041] [化7]



(式中、 X^2 及び n は、一般式(1)と同義である。)

- [0042] 一般式(2a)で表されるカルボン酸化合物のうち、 n が1の数のモノカルボン酸としては、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、安息香酸、トルイル酸、4-*t*-ブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸、ナフチル酢酸、4-メトキシ安息香酸、2-チオフェンカルボン酸、ピコリン酸、ニコチン酸等が挙げられる。
- [0043] n が2の数のジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ムコン酸、ジヒドロムコン酸、アセチレンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2'-チオ二酢酸、エチレンジチオ二酢酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、2, 5-チオフェンジカルボン酸、3, 4-チオフェンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、2, 5-フランジカルボン酸、ジピコリン酸等のジカルボン酸等が挙げられる。
- [0044] n が3の数のトリカルボン酸としては、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ペンタン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、チオフェン-2, 3, 5-トリカルボン酸、1, 3, 5-トリチアン-2, 4, 6-トリカルボン酸等が挙げられる。
- n が4の数のテトラカルボン酸としては、ドデカン-1, 1, 12, 12-テトラカルボン酸、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸等が挙げられる。
- [0045] 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、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

[0046] [化8]



(式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、pは0又は1の数を表わす。)

[0047] 一般式(3)において、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷(以下「R¹⁴～R¹⁷」とも記載する。)はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。このような基としては一般式(1)のR⁶～R¹⁰で例示した基が挙げられる。pは0又は1の数を表わし、pが0の数の場合、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、pが1の数の場合、スルホン酸シリルエステル化合物である。

[0048] R¹⁴としては、工業的な原料の入手が容易であることから炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基が好ましい。R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷としては、工業的な原料の入手が容易であることから炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

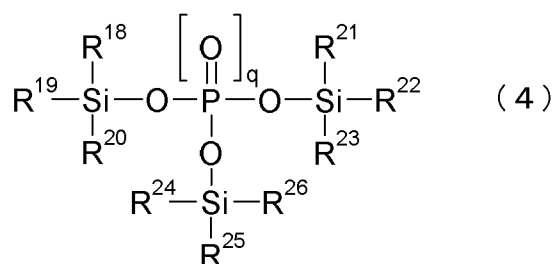
[0049] 一般式(3)のpが0の数の場合、すなわち、一般式(3)で表される化合物が硫酸シリルエステル化合物の場合、好ましい化合物としては、硫酸ビス(トリメチルシリル)、硫酸ビス(ジメチルフェニルシリル)、硫酸ビス(メチルジフェニルシリル)、硫酸ビス(トリフェニルシリル)等が挙げられる。

[0050] 一般式(3)のpが1の数の場合、すなわち、一般式(3)で表される化

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。

[0051] 亜リン酸シリルエステル化合物及びリン酸シリルエステル化合物としては、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0052] [化9]



(式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵及びR²⁶はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、qは0又は1の数を表わす。)

[0053] 一般式(4)において、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵及びR²⁶(以下「R¹⁸～R²⁶」とも記載する)はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。このような基としては一般式(1)のR⁶～R¹⁰で例示した基が挙げられる。R¹⁸～R²⁶としては、工業的な原料の入手が容易であることから炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。qは0又は1の数を表わし、qが0の数の場合、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、qが1の数の場合、リン酸シリルエステル化合物である。

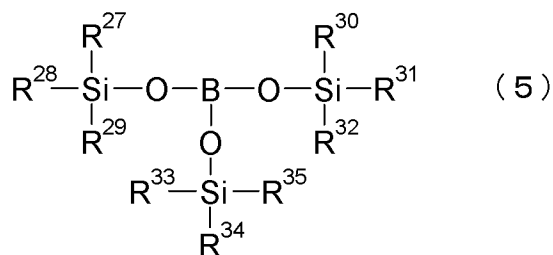
[0054] 一般式(4)のqが0の数の場合、すなわち、一般式(4)で表される化合物が亜リン酸シリルエステル化合物の場合、好ましい化合物としては、亜

リン酸トリス（トリメチルシリル）、亜リン酸トリス（ジメチルフェニルシリル）、亜リン酸トリス（メチルジフェニルシリル）、亜リン酸トリス（トリフェニルシリル）等が挙げられる。

[0055] 一般式（４）のqが1の数の場合、すなわち、一般式（４）で表される化合物がリ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、リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸トリス（ジメチルフェニルシリル）、リン酸トリス（メチルジフェニルシリル）、リン酸トリス（トリフェニルシリル）等が挙げられる。

[0056] ホウ酸シリルエステル化合物としては、下記一般式（５）で表される化合物が挙げられる。

[0057] [化10]



（式中、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴及びR³⁵はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。）

[0058] 一般式（５）において、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴及びR³⁵（以下「R²⁷～R³⁵」とも記載する）はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わす。このような基としては一般式（１）のR⁶～R¹⁰で例示した基が挙げられる。R²⁷～R³⁵としては、工業的な原料の入手が容易であることから炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0059] 一般式(5)で表される化合物のうち、好ましい化合物としては、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(ジメチルフェニルシリル)、ホウ酸トリス(メチルジフェニルシリル)、ホウ酸トリス(トリフェニルシリル)等が挙げられる。

[0060] [有機溶剤]

本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法の非水電解液に用いられる有機溶剤としては、非水電解液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、カーボネート系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、スルホキッド系溶剤等が挙げられる。

[0061] カーボネート系溶剤としては、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の飽和鎖状カーボネート化合物；エチレンカーボネート、1-フルオロ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、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)プロパン等の飽和環状カーボネート化合物等が挙げられる。

[0062] エステル系溶剤としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン等の飽和環状エステル化合物；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の飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

[0063] エーテル系溶剤としては、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、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）エーテル等の鎖状エーテル化合物；テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられる。

[0064] スルホキシド系溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフェン等が挙げられる。スルホン系溶剤としては、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-ブロモメチルスルホレン等が挙げられる。アミド系溶剤としては、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。その他、有機溶剤としてアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

[0065] 本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法では、非水電解液中の水分含量が1000質量ppm以下である場合に、シリルエステル化合物の分解を効率よく抑制することができる。水分含量が1000質量ppmよりも多い場合には、シリルエステル化合物の分解を抑制しにくくなる。非水電解液中の水分含量は500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下が更に好ましい。なお、非水電解液の水分含量は、カール・フィッシャー滴定等により測定できる。また非水電解液の水分含量の測定は、非水電解液が、フッ素原子を含有するリチウム塩、シリルエステル化合物、有機溶剤、一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物を含有した状態であればどの時点であってもよい。

[0066] 非水電解液中の水分は、シリルエステル化合物の分解の原因となるが、水分は、非水電解液の原料からだけでなく、非水電解液の製造時や、電池の組み立て時にも混入する。このため、非水電解液を製造する場合は、水分含量の少ない原料を使用するだけでは不十分であり、不活性ガス雰囲気下や低湿度の雰囲気下等で製造し、製造後に十分な脱水処理が必要になる。また、電池の組み立て時にも、低湿度の雰囲気下（例えば、ドライルーム内）で組み立てる必要があり、低湿度の雰囲気にするために多大な費用を要する。本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法によれば、非水電解液の脱水処理に必要な費用や、低湿度の雰囲気に要する費用が軽減できる。

なお、非水電解液中の水分量を1000ppm以下とするためには、後述する実施例に記載のように、乾燥した不活性ガスを非水電解液に吹き込むなどすればよい。不活性ガスとしては窒素ガスが挙げられる。

[0067] 本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法では、非水電解液中の水分含量が一定以上高い場合、シリルエステル化合物の分解が起こりやすくなるため、本発明のフェニルシラン化合物が分解抑制効果を一層発揮しやすくなる。このため、本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法は、非水電解液の水分含量が、5質量ppm以上、より好ましくは10質量ppm以上、さらに好ましくは20質量ppm以上であることが好ましい。なお、リチウムイオン二次電池等の二次電池では、外装部から非水電解液への水分の侵入を防止するため、外装部材として熱融着性フィルムとアルミニウム箔とのラミネートが使用されているが、完全に水分を遮断することはできず、外装部から水分が徐々に非水電解液に侵入する場合がある。このため、組み立てられた二次電池の非水電解液の水分が、すぐにはシリルエステル化合物の分解を引き起こすほど含まれていない場合であっても、外装部から侵入する水分に備えて、非水電解液に一般式(1)で表されるフェニルシラン化合物を0.1~10質量%配合することが好ましい。

[0068] 本発明のシリルエステル化合物の分解抑制方法による非水電解液は、従来公知の非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適に使用でき

る。

[0069] 非水電解液二次電池を構成する電極材料としては、正極及び負極があり、正極としては、正極活物質と結着剤と導電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。

[0070] 正極活物質としては、リチウムイオン二次電池を例に取れば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵及び放出することが可能な公知の正極活物質を用いることができる。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等、金属酸化物、金属硫化物、金属ハロゲン化物、金属層間化合物、硫黄が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。上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。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 等が挙げられる。上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、 LiFePO_4 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、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等が挙げられる。正極活物質は、必要に応じ後述する導電材で表面が被覆されていてもよい。

[0071] 結着剤としては、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)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、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)、ポリエチレンオキシド (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。結着剤の使用量は、正極活物質に対して、通常 1~50 質量%程度、好ましくは 2~20 質量%である。

[0072] 導電材としては、例えば、黒鉛の微粒子、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、グラフェン、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 等の含硫黄伝導材料等が挙げられる。導電材の使用量は、正極活物質に対して、通常 0.5~30 質量%程度、好ましくは 1~15 質量%である。

[0073] スラリー化する溶剤としては、結着剤を溶解する有機溶剤若しくは水が使用される。該有機溶剤としては、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 20~400 質量%

程度、好ましくは30～200質量%である。

- [0074] 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。
- [0075] 負極としては、通常、負極活物質と結着剤と導電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。
- [0076] 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、 $LiVO_2$ 、 Li_2VO_4 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等の複合酸化物、導電性ポリマー等が挙げられる。斯か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、及びこれらを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、PAN系炭素繊維等が挙げられる。
- [0077] 結着剤、導電材、及びスラリー化する溶剤としては、正極と同様のものが挙げられる。上記結着剤の使用量は、負極活物質に対して、通常0.1～30質量%程度、好ましくは0.5～15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25～400質量%程度、好ましくは30～200質量%である。
- [0078] 負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。
- [0079] 本発明の非水電解液二次電池では、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。該フィルムとしては、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る。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。また、安全性向上のためアルミナやシリカ等のセラミックでコートされていてもよい。

[0080] 本発明の非水電解液二次電池において、電極材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

[0081] 上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型等、種々の形状とすることができる。図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

[0082] 図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料よりなる負極、2aは負極集電体、3は本発明の非水電解液、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス

製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

[0083] また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明の非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極、20は負極リード、21は正極、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

実施例

[0084] 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。

実施例に係る全ての操作はドライルーム内で行い、水分の測定はカールフイシャー水分計を用いた。

[0085] 電解液A：30体積%のエチレンカーボネート、40体積%のエチルメチルカーボネート、30体積%のジメチルカーボネートからなる混合溶剤に、 LiPF_6 を0.8mol/L、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を0.2mol/Lの濃度で溶解した。この後、電解液の水分含量を下げるために、WO99/34471号パンフレットに記載の方法に準じ、20℃の電解液に、ガラスキャピラリーを通じて乾燥窒素ガスを3L/分で24時間、吹き込み、更に、電解液を70℃に加熱して、乾燥窒素ガスを3L/分で吹き込んだ。このようにして得られた電解液Aの水分含量は1.3質量ppmだった。

[0086] 電解液B：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、 LiBF_4 を1.0mol/Lの濃度で溶解して電解質溶液を調製した。この後、電解液Aと同様の操作を行い、電解液Bを得た。電解液Bの水分含量は1.8質量ppmだった。

[0087] 電解液A又は電解液Bに、下記に示すケイ素化合物及びシリルエステル化合物を表1に示す配合で添加し、水分量を調整して実施例1～25及び比較

例 1 ~ 18 の電解液を調整した。水分量の調整は、水分量を低下させた電解液と、水分量を低下させる前の電解液を配合することにより行った。

[0088] <ケイ素化合物>

A 1 : トリメチルフェニルシラン

A 2 : 1, 4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン

A 3 : ジメチルジフェニルシラン

A' 1 : トリエチルシラン

A' 2 : 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン

A' 3 : ジメトキシジメチルシラン

<シリルエステル化合物>

B 1 : メタクリル酸トリメチルシリル

B 2 : コハク酸ビス(トリメチルシリル)

B 3 : フマル酸ビス(トリメチルシリル)

B 4 : 2, 2'-チオ二酢酸ビス(トリメチルシリル)

B 5 : 2, 5-チオフェンジカルボン酸ビス(トリメチルシリル)

B 6 : ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸トリス(トリメチルシリル)

B 7 : 硫酸ビス(トリメチルシリル)

B 8 : ベンゼンスルホン酸トリメチルシリル

B 9 : リン酸トリス(トリメチルシリル)

B 10 : 亜リン酸トリス(トリメチルシリル)

B 11 : ホウ酸トリス(トリメチルシリル)

[0089] [保存安定性試験]

下記の方法でシリルエステル化合物の残存率を測定することにより電解液の保存安定性を評価した。この残存率が高いほど保存安定性が高いといえる。

[保存安定性試験方法]

上記電解液をアルゴン雰囲気下でステンレス鋼製の容器に入れて密閉し、45℃の恒温槽内で保存して、3週間保存後の電解液を得た。

リン酸シリルエステル化合物または亜リン酸シリルエステル化合物を含む電解液は ^{31}P -NMRを、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を含む電解液は、 ^1H -NMRを測定することにより残存率を算出した。

[^{31}P -NMRによる方法]

基準物質としてトリフェニルホスフィンを添加した電解液について、下記の条件で ^{31}P -NMRを測定し、基準物質のピークの面積に対するリン酸シリルエステル化合物または亜リン酸シリルエステル化合物に由来するピークの面積の比を求める。保存試験前のピークの面積の比に対する、保存試験後のピークの面積の比(%)を残存率とした。

測定装置：日本電子株式会社製、核磁気共鳴装置、型式ECA-600

溶媒：重クロロホルム

基準物質：トリフェニルホスフィン (-6.0 ppm)

[^1H -NMRによる方法]

電解液について、下記の条件で ^1H -NMRを測定し、溶媒のエチレンカーボネートのピークの面積に対するシリルエステル化合物のトリメチルシリル基に由来するピークの面積の比を求める。保存試験前のピークの面積の比に対する、保存試験後のピークの面積の比(%)を残存率とした。

測定装置：日本電子株式会社製、核磁気共鳴装置、型式ECA-600

溶媒：重クロロホルム

基準物質：エチレンカーボネート (4.58 ppm)

<試験方法の追加>

[0090] [充放電サイクル試験]

実施例及び比較例において、非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）は、以下の作製手順に従って作製された。

[正極の作製]

活物質として90質量部の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM₁₁₁：日本化学工業製)、導電助剤として5質量部のアセチレンブラック (AB：デンカ製

）、及び結着剤として5質量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF：クレハ製）を、120質量部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、円盤状正極を作製した。この正極の電極容量は、 $2.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ とした。

〔負極の作製〕

活物質として96質量部の人造黒鉛（MAG：日立化成製）、導電助剤として1質量部のアセチレンブラック（AB：デンカ製）、結着剤として1.5質量部のSBRの40質量%水分散液（日本ゼオン製）、及び増粘剤として1.5質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC：ダイセルファインケム製）を120質量部の水に分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、円盤状負極を作製した。この負極の電極容量は、 $2.8 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ とした。

〔電池の組み立て〕

得られた円盤状正極と円盤状負極を用い、セパレータとなる厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムを挟んでケース内に保持した。その後、先に調製した各非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、実施例及び比較例の非水電解液二次電池（ $\phi 20 \text{ mm}$ 、厚さ 3.2 mm のコイン型）を製作した。

〔充放電サイクル試験方法〕

非水電解液二次電池を、 25°C の恒温槽内に入れ、充電電流 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C 相当の電流値）で 4.2 V まで定電流充電し、放電電流 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.2 C 相当の電流値）で 3.0 V まで定電流放電する操作を5回行った。その後、 45°C の恒温槽内に移し、充電電流 $2.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1 C 相当の電流値）で 4.2 V まで定電流充電し、放電電流 $2.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 1 C 相当の電流値）で 3.0 V まで定電流放電するサイクル操作を100回行った。下記式に示すように、放電容量維持率（%）を、 1 C での

初回放電容量を100とした場合の100サイクル試験後の放電容量の割合として求めた。

放電容量維持率 (%) = [(100サイクル目の放電容量 (1C)) / (1サイクル目の放電容量 (1C))] × 100

[0091] [表1]

	電解液	ケイ素化合物	シリルエステル化合物	水分量 (質量ppm)	残存量 (%)	放電容量 維持率 (%)
実施例1	A	A1(2.0%)	B1(1.0%)	102	85	92
実施例2	A	A1(2.0%)	B2(1.0%)	100	87	91
実施例3	A	A1(2.0%)	B3(1.0%)	101	94	95
実施例4	A	A1(2.0%)	B4(1.0%)	101	90	96
実施例5	A	A1(2.0%)	B5(1.0%)	105	91	96
実施例6	A	A1(5.0%)	B5(1.0%)	103	92	96
実施例7	A	A1(5.0%)	B5(1.0%)	237	89	92
実施例8	A	A1(2.0%)	B6(1.0%)	103	88	92
実施例9	A	A1(2.0%)	B7(1.0%)	100	89	90
実施例10	A	A1(2.0%)	B8(1.0%)	102	89	91
実施例11	A	A1(2.0%)	B9(0.5%)	110	83	86
実施例12	A	A1(2.0%)	B9(1.0%)	99	87	92
実施例13	A	A1(2.0%)	B9(1.0%)	99	88	90
実施例14	A	A1(5.0%)	B9(2.0%)	120	92	94
実施例15	A	A1(5.0%)	B9(2.0%)	262	68	92
実施例16	A	A1(2.0%)	B10(1.0%)	100	91	88
実施例17	A	A1(2.0%)	B11(1.0%)	101	—	89
実施例18	A	A2(2.0%)	B5(1.0%)	100	90	96
実施例19	A	A3(2.0%)	B5(1.0%)	103	83	89
実施例20	B	A1(2.0%)	B5(0.5%)	100	85	90
実施例21	B	A2(2.0%)	B5(0.5%)	102	90	88
実施例22	B	A3(2.0%)	B5(0.5%)	102	90	90
実施例23	B	A1(7.0%)	B5(0.5%)	305	72	91
実施例24	B	A1(2.0%)	B9(1.0%)	99	88	93
実施例25	B	A1(2.0%)	B10(1.0%)	100	93	91
比較例1	A	A'2(2.0%)	B3(1.0%)	101	36	85
比較例2	A	A'1(2.0%)	B5(1.0%)	101	39	84
比較例3	A	A'2(2.0%)	B5(1.0%)	100	38	84
比較例4	A	A'3(2.0%)	B5(1.0%)	102	35	82
比較例5	A	A'2(2.0%)	B9(1.0%)	99	36	78
比較例6	A	A'1(8.0%)	B5(1.0%)	101	41	84
比較例7	A	なし	B3(1.0%)	102	15	75
比較例8	A	なし	B5(1.0%)	101	12	74
比較例9	A	なし	B9(1.0%)	97	16	72
比較例10	A	なし	B10(1.0%)	98	11	73
比較例11	A	A1(5.0%)	B9(1.0%)	1290	45	71
比較例12	B	A'1(2.0%)	B5(0.5%)	100	35	82
比較例13	B	A'2(2.0%)	B5(0.5%)	100	37	82
比較例14	B	A'2(7.0%)	B5(0.5%)	303	26	75
比較例15	B	なし	B5(0.5%)	101	16	78
比較例16	B	A1(5.0%)	B9(1.0%)	1330	43	70
比較例17	B	なし	B9(1.0%)	95	13	71
比較例18	B	なし	B10(1.0%)	99	11	72

表中の () 内の数字は、電解液中のケイ素化合物又はシリルエステル化合物の含有量 (単位: 質量%) である。

[0092] 保存安定性試験の結果から、本発明の一般式 (1) で表されるフェニルシ

ラン化合物を含有する電解液ではシリルエステル化合物の残存率が高いが、水分量が1000ppmを超える比較例11及び16では、残存率が下がっている。

保存安定性試験と充放電サイクル試験を比較すると、保存安定性試験でシリルエステル化合物の残存率が高い電解液を使用した電池で、放電容量維持率が高くなっており、シリルエステル化合物が残存しているほど放電容量が維持されることが分かる。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明によれば、フッ素原子を含むリチウム塩とシリルエステル化合物とを有機溶剤に溶解した非水電解液において、多少の水分が存在する場合であっても、シリルエステル化合物の分解を抑制し、保存安定性を向上させることが可能になる。

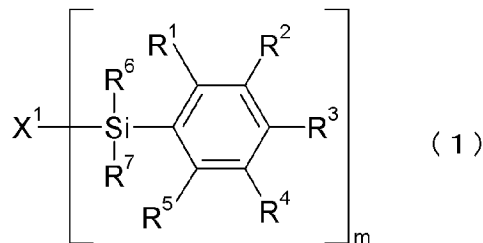
請求の範囲

[請求項1]

フッ素原子を含むリチウム塩と、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、亜リ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及びホウ酸シリルエステル化合物からなる群から選択されるシリルエステル化合物と、有機溶剤とを含有する非水電解液におけるシリルエステル化合物の分解を抑制する方法であって、

下記一般式（1）で表されるフェニルシラン化合物を非水電解液中に0.1～10質量%となる量で配合し、且つ、非水電解液の水分含量を1000質量ppm以下とする、シリルエステル化合物の分解抑制方法。

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はおのこの独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、炭素数1～12のオキシアルキル基、炭素数1～12のアシル基又は $-SiR^8R^9R^{10}$ で表される基を表わし、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、 X^1 はm価の炭化水素基を表わし、mは1～3の数を表わす。）

[請求項2]

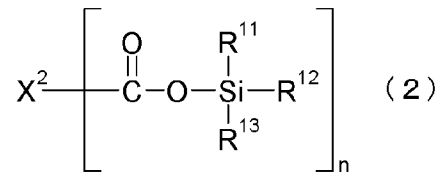
フッ素原子を含むリチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 Li_2SiF_6

F_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiOSO_2CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、及び $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1に記載のシリルエステル化合物の分解抑制方法。

[請求項3]

前記カルボン酸シリルエステル化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である請求項1又は2に記載のシリルエステル化合物の分解抑制方法。

[化2]

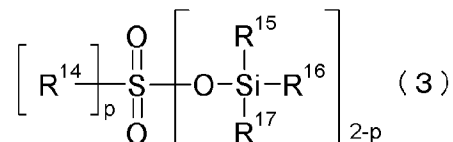


(式中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、 X^2 は直接結合又はn価の基を表わし、nは1～4の数を表わす。)

[請求項4]

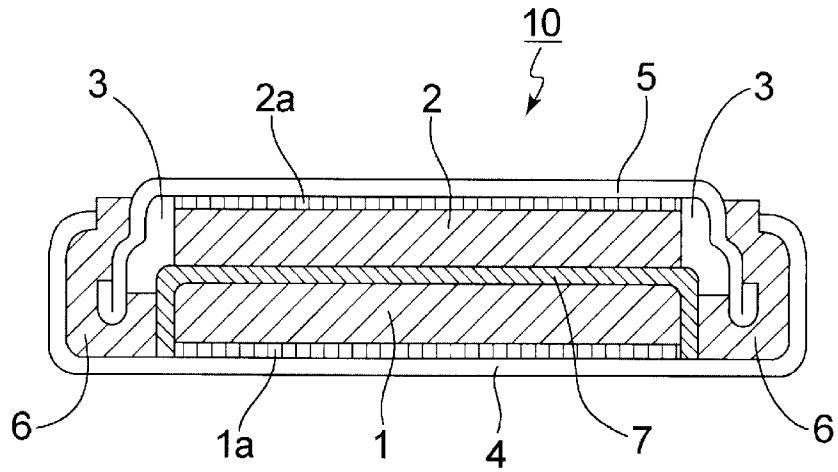
前記硫酸シリルエステル化合物及び前記スルホン酸シリルエステル化合物が、下記一般式(3)で表される化合物である請求項1又は2に記載のシリルエステル化合物の分解抑制方法。

[化3]

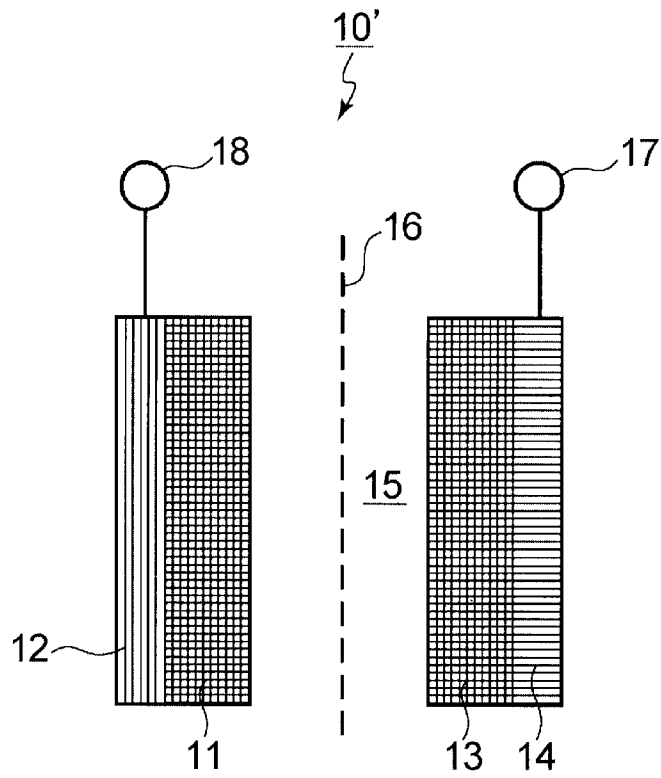


(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} はおのこの独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表わし、pは0又は1の数を表わす。)

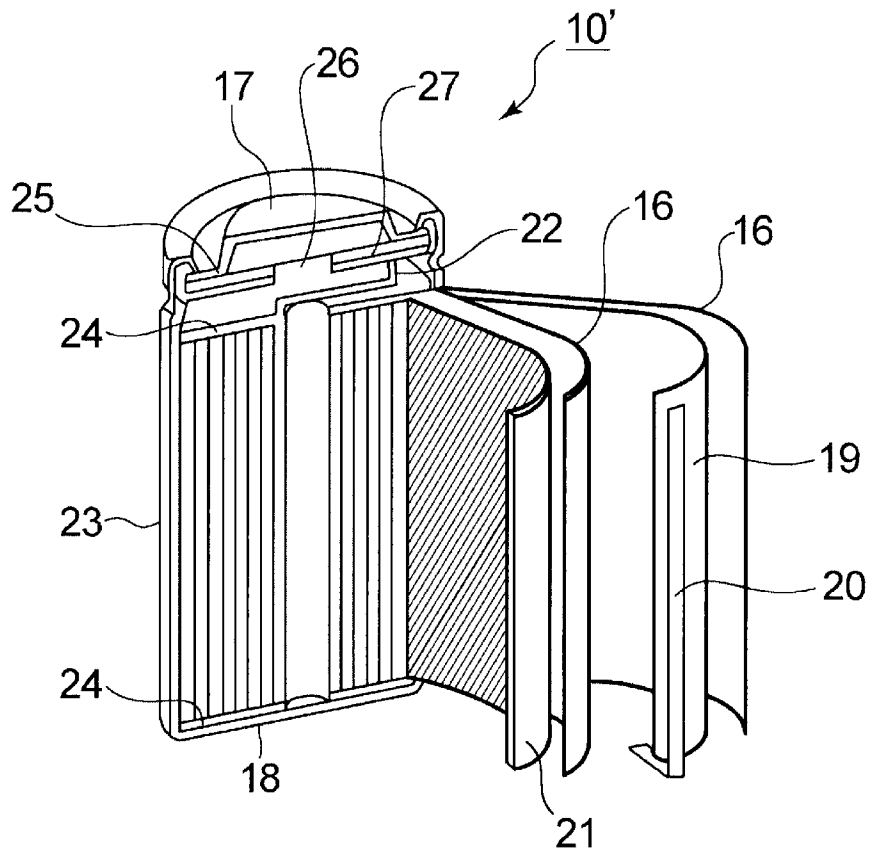
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01M10/0568 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-118168 A (ADEKA CORPORATION) 13 June 2013, claim 1, paragraphs [0064]-[0075] & US 2015/0044551 A1, claim 1, paragraphs [0075]-[0082] & WO 2013/065723 A1 & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-3, 7
A	JP 11-185811 A (TONEN CORP.) 09 July 1999, paragraphs [0003], [0025] (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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 November 2018 (28.11.2018)

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

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-086391 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 28 April 2011, paragraphs [0005], [0029] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-359001 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 December 2002, claim 1 & US 2002/0197537 A1, claim 1 & KR 10-2002-0086068 A & CN 1385919 A	1-7
A	JP 2004-342607 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 02 December 2004, claims 1-4 & KR 10-2004-0092425 A & CN 1540793 A	1-7
A	JP 2001-283908 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 October 2001, claims 1-3 & US 2002/0015895 A1, claims 1-3 & EP 1143550 A1 & KR 10-2001-0095277 A & CN 1316791 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/0568

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2018年
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年
 日本国登録実用新案公報 1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-118168 A (株式会社 ADEKA) 2013.06.13, 請求項 1, 0064-0075 段落 & US 2015/0044551 A1, 請求項 1, 0075-0082 段落, & WO 2013/065723 A1 & EP 2775559 A1 & CN 103797635 A & KR 10-2014-0096259 A	1-3, 7
A	JP 11-185811 A (東燃株式会社) 1999.07.09, 0003, 0025 段落 (ファミリーなし)	1-7

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.11.2018	国際調査報告の発送日 11.12.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-086391 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 04. 28, 0005, 0029 段落 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-359001 A (三星エスディアイ株式会社) 2002. 12. 13, 請求項 1 & US 2002/0197537 A1, 請求項 1 & KR 10-2002-0086068 A & CN 1385919 A	1-7
A	JP 2004-342607 A (三井化学株式会社) 2004. 12. 02, 請求項 1-4 & KR 10-2004-0092425 A & CN 1540793 A	1-7
A	JP 2001-283908 A (松下電器産業株式会社) 2001. 10. 12, 請求項 1-3 & US 2002/0015895 A1, 請求項 1-3 & EP 1143550 A1 & KR 10-2001-0095277 A & CN 1316791 A	1-7