

(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
2016年5月26日(26.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/080063 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076383
- (22) 国際出願日: 2015年9月17日(17.09.2015)
- (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 2014-234152 2014年11月19日(19.11.2014) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 大室 仁(OOMURO, Hitoshi); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 辻岡 章一(TSUJIOKA, Shoichi); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号
- 掖济会ビル SHIG A内外国特許事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROLYTE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液電池用電解液及びリチウム非水電解液電池

(57) Abstract: This electrolyte for a non-aqueous electrolyte battery uses an electrolyte for a non-aqueous electrolyte battery containing a non-aqueous organic solvent and at least lithium hexafluorophosphate as a solute, the electrolyte being characterized by containing 10-1000 mass ppm of a phosphorous-containing acidic compound and 0.01-10.0 mass% of difluorophosphate therein. It is preferable that said phosphorous-containing acidic compound be at least one compound selected from the group consisting of HPF_6 , HPO_2F_2 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, and H_3PO_4 . The present invention uses said electrolyte, and is thus capable of providing a non-aqueous electrolyte lithium battery in which high discharge capacity can be maintained even if the battery is repeatedly charged and discharged in a high temperature environment.

(57) 要約: 本発明の非水電解液電池用電解液は、非水有機溶媒と、溶質として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液電池用電解液において、リン含有酸性化合物を、非水電解液電池用電解液中に10~1000質量ppm含有し、さらにジフルオロリン酸塩を0.01質量%~10.0質量%含有することを特徴とする非水電解液電池用電解液を用いる。前記リン含有酸性化合物が、 HPF_6 、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 H_3PO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが好ましい。該電解液の使用により、高温環境下で充放電を繰り返しても放電容量を高いまま維持できるリチウム非水電解液電池を提供することができる。



WO 2016/080063 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解液電池用電解液及びリチウム非水電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム非水電解液電池に用いられる電解液などに関する。

背景技術

[0002] 近年、情報関連機器、通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルスチールカメラ、携帯電話等の小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムや電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車の補助電源、電力貯蔵等の大型、パワー用途向けの蓄電システムが注目を集めている。

[0003] 蓄電システムの一つの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ等のリチウム非水電解液電池が盛んに開発されている。リチウム非水電解液電池用電解液としては、環状カーボネートや、鎖状カーボネート、エーテルなどの溶媒にLiPF₆などの含フッ素電解質を溶解した非水電解液が、高電圧及び高容量の電池を得るのに好適であることからよく利用されている。しかしながら、このような非水電解液を用いるリチウム非水電解液電池は、サイクル特性、出力特性を始めとする電池特性において必ずしも満足できるものではない。

[0004] 現在実用化されているリチウム非水電解液電池は、60℃を超える環境温度では、充放電時の電極表面での電解液の分解が促進され、電池寿命が極端に短くなるなど著しい電池特性の低下を引き起こすことがあった。特に電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車の補助電源、家庭用電力貯蔵システム等に使用される電池は、大容量高出力であるため充放電時の発熱が大きく、さらに屋外で使用されるため夏季においては環境温度が高くなりやすく、電池の環境温度を60℃以下に保つために冷却機構を設けていた。冷却機構も電池のエネルギーにより作動されるため、冷却機構に使用するエネルギーを減らすか、冷却機構自体を不要にできるように、使用可能な環境温度を60

℃より高くでき、例えば80℃程度の高温環境下で充放電を繰り返しても電池特性の劣化の少ないリチウム非水電解液電池用電解液が望まれている。

[0005] 特許文献1では、 LiPF_6 などの含フッ素電解質を溶解した非水電解液にジフルオロリン酸リチウムを添加すると、初充放電時に、電極表面でジフルオロリン酸リチウムが電極と反応し、良質な皮膜が正、負極上に形成されるため、膜形成後の電解液溶媒の反応が抑制され、60℃で20日間保存後の電池の放電容量の維持に効果があることが記載されている。また、特許文献2では、 LiPF_6 を含む電解液に、ジフルオロリン酸塩を添加することで、60℃の環境下で充放電を繰り返した後の出力が向上することが記載されている。しかしながら、ジフルオロリン酸リチウムの添加は確かにサイクル特性の向上に有効であるが、80℃程度の高温環境下での十分なサイクル特性を得るには至っていなかった。

[0006] また、非特許文献1には、リチウムイオン電池（リチウム二次電池）用の電解質塩として使用される LiPF_6 は、吸湿により分解して、 HF 、 POF_3 、 $\text{H}[\text{OPOF}_2]$ 、 $\text{H}_2[\text{O}_2\text{POF}]$ 、 $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ 等を生成することが記載され、これらの酸分が電池特性に悪影響を与えることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-67270号（特許第3439085号）公報
特許文献2：特開2004-031079号（特許第4233819号）公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：百田邦堯、「電池技術」、日本電気化学会、Vol.8(1996)、p. 108~117

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、高温環境下で充放電を繰り返しても放電容量を高いまま維持できる非水電解液電池用電解液及びリチウム非水電解液電池を提供することを

目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、かかる問題に鑑み鋭意検討の結果、非水有機溶媒と、溶質として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液電池用電解液において、従来は正極活物質等の電池材料を劣化させると考えられていた酸性化合物のうち、リン含有酸性化合物を特定の濃度範囲で含有させ、さらに添加剤としてジフルオロリン酸塩を含有させることにより、高温環境下におけるサイクル特性を向上させるという効果を見出し、本発明に至った。
- [0011] すなわち本発明は、非水有機溶媒と、溶質として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液電池用電解液において、リン含有酸性化合物を、非水電解液電池用電解液中に10～1000質量ppm含有し、さらにジフルオロリン酸塩を0.01～10.0質量%含有することを特徴する非水電解液電池用電解液を提供する。
- [0012] 前記リン含有酸性化合物が、 HPF_6 、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 H_3PO_4 より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが好ましい。また、電解液中のフッ化水素の含有量は10質量ppm未満であることが好ましい。
- [0013] さらに、前記非水電解液電池用電解液中に、負極皮膜形成添加剤として、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム、トリス（オキサラト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸ナトリウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸カリウム、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一つの化合物、正極保護添加剤として、プロパンスルトン、1,3-プロパンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネートから選ばれる少なくとも一つの化合物、過充電防止添加剤として、シクロヘキシルベンゼン、tert

ーブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、ビフェニル、o-ターフェニル、4-フルオロビフェニル、フルオロベンゼン、2,4-ジフルオロベンゼン、ジフルオロアニソールから選ばれる少なくとも一つの化合物、からなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物を含有してもよい。

[0014] また、本発明は、少なくとも正極と、負極と、上記の非水電解液電池用電解液と、を備えることを特徴とするリチウム非水電解液電池を提供するものである。

[0015] 本発明により、高温環境下で充放電を繰り返しても放電容量を高いまま維持できる非水電解液電池用電解液及びリチウム非水電解液電池を得られる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下の実施形態における各構成およびそれらの組み合わせは例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換およびその他の変更が可能である。また、本発明は実施形態によって限定されることはなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

[0017] <非水電解液電池用電解液>

本発明の非水電解液電池用電解液は、リン含有酸性化合物（以降、単に「酸性化合物と記載することがある」）と、ジフルオロリン酸塩と、溶質及びこれを溶解する非水有機溶媒を含有する。

[0018] <酸性化合物>

本発明の非水電解液電池用電解液に用いるリン含有酸性化合物は、 HPF_6 、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 H_3PO_4 から選ばれる少なくとも一つの化合物が好ましく、酸性化合物の含有量は、非水電解液電池用電解液に対して10質量ppm以上、好ましくは30質量ppm以上、さらに好ましくは50質量ppm以上であり、また、1000質量ppm以下、好ましくは800質量ppm以下、さらに好ましくは500質量ppm以下の範囲である。10質量ppmを下回ると高温環境下におけるサイクル特性向上の効果が十分に得られない場合があり、1000質量ppmを越えると、正極活物質等の電池材料を劣化させ、サイクル特性に悪影響がでる場合がある。また、フッ化水素

は正極活物質等の電池材料を著しく劣化させるため好ましくなく、本発明の非水電解液中には実質的にフッ化水素が含有されない。実質的に含有されないとは、非水電解液中のフッ化水素の濃度が、10質量ppm未満であることを意味し、好ましくは8質量ppm未満であり、より好ましくは5質量ppm未満である。

[0019] <酸性化合物を含有させる方法>

非水電解液電池用電解液に酸性化合物を含有させるには、酸性化合物を非水電解液電池用電解液に直接加えても良い。また、 HPF_6 、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 H_3PO_4 から選ばれる少なくとも1つの化合物を含有させる場合には、直接加えても良いが、 LiPF_6 を含む非水有機溶媒に、微量の水分（例えば、1～1000質量ppmの水分）を加えることにより、 LiPF_6 を加水分解させてリン含有酸性化合物を生成させた非水有機溶媒を、非水電解液電池用電解液に加えても良い。この場合、フッ化水素も生成するため、非水電解液電池用電解液に加える前に、 LiPF_6 を加水分解させてリン含有酸性化合物を生成させた非水有機溶媒からフッ化水素を脱気等により除去する必要がある。

[0020] <非水電解液電池用電解液中の酸性化合物の定量方法>

中和滴定により、非水電解液電池用電解液中の全遊離酸量を測定することができる。 ^{19}F -NMRで非水電解液電池用電解液中のHFを定量し、全遊離酸量から引き算することで、HF以外の酸性化合物含有量を定量することができる。

また、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ は ^{19}F -NMRでそれぞれ定量することができる。本件特許の出願前に刊行された種々の文献に記載されるHF、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ の ^{19}F -NMRの値（ppm）が、以下のとおり示されており、各物質のNMRピークの面積から、各物質の含有量を定量することができる。

HF：-201.0

HPO_2F_2 ：-86.2、-86.0、-85.6

H_2PO_3F : -74.3, -74.0

また、 HPO_2F_2 、 H_2PO_3F 、 H_3PO_4 についてはイオンクロマトグラフィーを用いて、非水電解液電池用電解液中に含まれるそれぞれのアニオンの含有量を測定することで定量することができる。

[0021] <ジフルオロリン酸塩>

ジフルオロリン酸塩としては、ジフルオロリン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、四級アルキルアンモニウム塩が挙げられる。四級アルキルアンモニウムイオンとしては、特に限定はされないが、例えばトリメチルプロピルアンモニウムイオンや、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムイオンが挙げられる。中でも、リチウム非水電解質電池に用いる際には、ジフルオロリン酸リチウムを用いることが好ましい。

[0022] ジフルオロリン酸塩の含有量は、非水電解液電池用電解液に対して下限は、0.01質量%以上、好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上であり、また、上限は10.0質量%以下、好ましくは3.0質量%以下、さらに好ましくは2.0質量%以下の範囲である。0.01質量%を下回ると非水電解液電池のサイクル特性を向上させる効果が十分に得られず、一方、10.0質量%を越えると非水電解液電池用電解液の粘度が上昇し、イオン伝導度を低下させ、内部抵抗を増加させる。

[0023] 本発明の非水電解液電池用電解液において、一定量の酸性化合物とジフルオロリン酸塩が共存することで、高温環境下のサイクル特性が向上する理由は明らかではないが、以下のように考えられる。なお、本発明は下記作用原理に限定されるものではない。

電解液にジフルオロリン酸塩を含有すると、初充放電時に電極表面でジフルオロリン酸塩と電解液溶媒が電極と反応し、ジフルオロリン酸塩と溶媒の分解物が電極に皮膜を形成するため、膜形成後の電解液溶媒の反応が抑制され、サイクル特性が向上することが知られている。

ここで、特定量の酸性化合物を共存させると、ジフルオロリン酸塩と電極の反応を促進することにより、ジフルオロリン酸塩を単独で含有したときよ

りも、高温環境下で劣化しにくい良質な皮膜が電極に形成されていると考えられる。ここで、酸性化合物としてHFを共存させると、正極活物質等の電池材料を著しく劣化させるため好ましくない。

[0024] <溶質>

本発明の非水電解液電池用電解液に用いる溶質は、少なくともヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) が用いられるが、必要に応じて他のリチウム塩を本発明の効果を損なわない範囲で、任意の量で含有させることができる。他のリチウム塩の具体例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 等が挙げられる。これらの溶質は、 LiPF_6 に加えて、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組合せ、比率で混合して用いても良い。

[0025] 少なくとも LiPF_6 を含むこれら溶質の濃度については、特に制限はないが、下限は 0.5 mol/L 以上、好ましくは 0.7 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.9 mol/L 以上であり、また、上限は 2.5 mol/L 以下、好ましくは 2.2 mol/L 以下、さらに好ましくは 2.0 mol/L 以下の範囲である。 0.5 mol/L を下回るとイオン伝導度が低下することにより非水電解液電池のサイクル特性、出力特性が低下し、一方、 2.5 mol/L を越えると非水電解液電池用電解液の粘度が上昇することによりイオン伝導度を低下させ、非水電解液電池のサイクル特性、出力特性を低下させる恐れがある。

[0026] <非水有機溶媒>

非水有機溶媒としては、本発明のイオン性錯体を溶解できる非プロトン性の溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ラクトン類、ニトリル類、イミド類、スルホン類等が使用できる。また、単一の溶媒だけでなく、二種類以上の混合溶媒でもよい。具体例としては、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、

ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジエチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、及び γ -バレロラクトン等を挙げることができる。

[0027] また、非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。環状カーボネートの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを挙げることができ、鎖状カーボネートの例としては、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートを挙げることができる。

[0028] <他の添加剤>

本発明の非水電解液電池用電解液は、特定量の酸性化合物と、ジフルオロリン酸塩、及び溶質を含有するが、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水電解液電池用電解液に一般に用いられるその他の添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、初回の充電時に還元されて負極の表面上に皮膜を形成することのできる負極皮膜形成添加剤、初回の充電時に正極上に皮膜を形成して保護する正極保護添加剤、過充電時に還元されて反応をストップする過充電防止添加剤などが挙げられる。

[0029] 負極皮膜形成添加剤としては、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸カリウム、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニ

ルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネートなどが挙げられる。

[0030] 正極保護添加剤としては、プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネートなどが挙げられる。

[0031] 過充電防止添加剤としては、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、ビフェニル、o-ターフェニル、4-フルオロビフェニル、フルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロベンゼン、ジフルオロアニソールなどが挙げられる。

[0032] <リチウム非水電解液電池>

次に本発明のリチウム非水電解液電池の構成について説明する。本発明のリチウム非水電解液電池は、上記の本発明の非水電解液電池用電解液を用いることが特徴であり、その他の構成部材には一般のリチウム非水電解液電池に使用されているものが用いられる。即ち、リチウムの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレーター、容器等から成る。

[0033] 負極材料としては、特に限定されないが、リチウム金属、リチウム金属と他の金属との合金、又は金属間化合物や種々の炭素材料（人造黒鉛、天然黒鉛など）、金属酸化物、金属窒化物、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、活性炭、導電性ポリマー等が用いられる。炭素材料とは、例えば、易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素（ハードカーボン）や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解性炭素、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が

得られるので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。また、非晶質炭素や非晶質炭素を表面に被覆した黒鉛材料は、材料表面と電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

[0034] 正極材料としては、特に限定されないが、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属が複数混合したもの、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が他の金属に置換されたもの、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、およびポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

[0035] 正極や負極材料には、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、SBR樹脂、ポリイミド、アラミド樹脂、ポリアクリル酸等、粘度調整剤としてCMCが加えられ、シート状に成型されることにより電極シートにすることができる。

[0036] 正極と負極の接触を防ぐためのセパレーターとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、紙、ガラス繊維、等で作られた不織布や多孔質シートが使用される。

[0037] 以上の各要素からコイン状、円筒状、角形、アルミラミネートシート型等の形状のリチウム非水電解液電池が組み立てられる。

実施例

[0038] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限られない。

[0039] [実施例1]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1：2の混合溶媒中に溶質として LiPF_6 が1.2 mol/L、ジフルオロリン酸リチウ

ムが1.0質量%、酸性化合物として HPF_6 が20質量ppm含有されるように非水電解液電池用電解液を調製した。ここで、 HPF_6 は60質量%のエチルメチルカーボネート溶液を用いた。 ^{19}F -NMRで、この電解液中のフッ化水素の濃度が10質量ppm未満であることを確認した。なお、後述の実施例2~24、比較例1~4、比較例6~16においても同様にHF濃度が10質量ppm未満であることを確認した。

この電解液を用いて LiCoO_2 を正極材料、黒鉛を負極材料としてセルを作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。試験用セルは以下のように作製した。

LiCoO_2 粉末90重量部に、バインダーとして5重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)、導電材としてアセチレンブラックを5重量部混合し、さらにN-メチルピロリドンを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。また、黒鉛粉末90重量部に、バインダーとして10重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)を混合し、さらにN-メチルピロリドンを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、150℃で12時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。そして、セルロス系セパレーターに電解液を浸み込ませて、CR2032型のコインセルに組み込んで、試験用1.6mAhセルを組み立てた。

以上のような方法で作製したセルを用いて80℃の環境温度で充放電試験を実施した。充放電レートは3Cで行い、充電は、4.2Vに達した後、1時間4.2Vを維持、放電は、3.0Vまで行い、充放電サイクルを繰り返した。そして、500サイクル後の放電容量維持率でセルの劣化の具合を評価した。容量維持率は初期の放電容量に対する500サイクル後の放電容量の百分率で表される。

[0040] [実施例2]

前記実施例1において HPF_6 濃度を200質量ppmにしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0041] [実施例 3]

前記実施例 1 において HPF_6 濃度を 900 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0042] [実施例 4]

前記実施例 1 において酸性化合物を HPO_2F_2 にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0043] [実施例 5]

前記実施例 1 において酸性化合物を HPO_2F_2 にしたこと、濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0044] [実施例 6]

前記実施例 1 において酸性化合物を HPO_2F_2 にしたこと、濃度を 900 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0045] [実施例 7]

前記実施例 1 において酸性化合物を $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0046] [実施例 8]

前記実施例 1 において酸性化合物を $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ にしたこと、濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0047] [実施例 9]

前記実施例 1 において酸性化合物を $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ にしたこと、濃度を 900 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0048] [実施例 10]

前記実施例 1 において酸性化合物を H_3PO_4 にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0049] [実施例 11]

前記実施例 1 において酸性化合物を H_3PO_4 にしたこと、濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0050] [実施例 12]

前記実施例 1 において酸性化合物を H_3PO_4 にしたこと、濃度を 900 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0051] [実施例 13]

前記実施例 1 においてさらにジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウムを 0.5 質量% 添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0052] [実施例 14]

前記実施例 1 においてさらにジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウムを 1 質量% 添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0053] [実施例 15]

前記実施例 1 においてジフルオロリン酸リチウム濃度を 0.5 質量% とし、さらにビス（オキサラト）ホウ酸リチウムを 0.03 質量% 添加したこと、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0054] [実施例 16]

前記実施例 1 においてジフルオロリン酸リチウム濃度を 0.5 質量% とし、さらにトリス（オキサラト）リン酸リチウムを 0.05 質量% 添加したこと、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0055] [実施例 17]

前記実施例 1 においてさらにテトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウムを 0.5 質量% 添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0056] [実施例 18]

前記実施例 1 においてさらにビニレンカーボネートを 1 質量% 添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0057] [実施例 19]

前記実施例 1 においてさらに *tert*-アミルベンゼンを 1 質量%添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0058] [実施例 20]

前記実施例 1 においてさらに 1, 3-プロペンスル톤を 1 質量%添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0059] [実施例 21]

前記実施例 1 においてさらにメチレンメタンジスルホネートを 1 質量%添加し、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0060] [実施例 22]

前記実施例 1 においてジフルオロリン酸リチウム濃度を 0.01 質量%とし、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0061] [実施例 23]

前記実施例 1 においてジフルオロリン酸リチウム濃度を 10 質量%とし、酸性化合物である HPF_6 の濃度を 200 質量 ppm にしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0062] [実施例 24]

30 質量%の LiPF_6 を含むエチルメチルカーボネート溶液に水分を 100 質量 ppm 添加して、室温で 1 日放置した。その後、室温で、圧力を絶対圧で 0.06~0.08 MPa に減圧した状態で 5 時間維持し、HF を除去した。この LiPF_6 溶液を用いて、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1:2 の混合溶媒中に溶質として LiPF_6 が 1.2 mol/L、ジフルオロリン酸リチウムが 1.0 質量%となるように電解液を調製した。この電解液に含まれる全遊離酸量を中和滴定により測定したところ

、 HPF_6 に換算して213質量ppmであった。また、 ^{19}F -NMRでフッ化水素の濃度を測定したところ3質量ppmであった。このことから、この電解液に含まれる、 LiPF_6 の加水分解により生じたリン含有酸性化合物は HPF_6 に換算して191質量ppmであった。この電解液を用いた以外は前記実施例1と同様にして充放電試験を実施した。

[0063] [比較例1]

前記実施例1においてジフルオロリン酸リチウムを電解液に加えなかったこと、酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0064] [比較例2]

前記実施例1においてジフルオロリン酸リチウムを電解液に加えなかったこと、酸性化合物である HPF_6 の濃度を200質量ppmにしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0065] [比較例3]

前記実施例1において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0066] [比較例4]

前記実施例1において酸性化合物である HPF_6 の濃度を1200質量ppmにしたこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0067] [比較例5]

前記実施例1において、 HPF_6 の代わりに HF を濃度100質量ppmとなるように添加したこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0068] [比較例6]

前記実施例13において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0069] [比較例7]

前記実施例14において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0070] [比較例 8]

前記実施例 15 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0071] [比較例 9]

前記実施例 16 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0072] [比較例 10]

前記実施例 17 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0073] [比較例 11]

前記実施例 18 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0074] [比較例 12]

前記実施例 19 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0075] [比較例 13]

前記実施例 20 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0076] [比較例 14]

前記実施例 21 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0077] [比較例 15]

前記実施例 22 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0078] [比較例 16]

前記実施例 23 において酸性化合物である HPF_6 を電解液に加えなかったこと以外は同様にして充放電試験を実施した。

[0079] 実施例 1～24 の結果を表 1、比較例 1～16 の結果を表 2 に示す。

[表1]

	上段 酸性化合物 下段 濃度(質量ppm)	上段 添加剤 下段 濃度(質量%)	上段 その他添加剤 下段 濃度(質量%)	サイクル後容量 維持率(%)
実施例1	HPF ₆ 20	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	53
実施例2	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	56
実施例3	HPF ₆ 900	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	47
実施例4	HPO ₂ F ₂ 20	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	52
実施例5	HPO ₂ F ₂ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	55
実施例6	HPO ₂ F ₂ 900	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	48
実施例7	H ₂ PO ₃ F 20	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	52
実施例8	H ₂ PO ₃ F 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	54
実施例9	H ₂ PO ₃ F 900	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	46
実施例10	H ₃ PO ₄ 20	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	50
実施例11	H ₃ PO ₄ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	52
実施例12	H ₃ PO ₄ 900	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	47
実施例13	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム 0.5	66
実施例14	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム 1	71
実施例15	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 0.5	ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム 0.03	61
実施例16	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 0.5	トリス(オキサラト)リン酸リチウム 0.05	66
実施例17	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム 0.5	64
実施例18	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	ビニレンカーボネート 1	56
実施例19	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	tert-アミルベンゼン 1	55
実施例20	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	1,3-プロペンストン 1	60
実施例21	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 1	メチレンメタンジスルホネート 1	62
実施例22	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 0.01	— 0	30
実施例23	HPF ₆ 200	ジフルオロリン酸リチウム 10	— 0	58
実施例24	リン含有酸性化合物 191(HPF ₆ 換算)	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	57

[表2]

	上段 酸性化合物 下段 濃度(質量ppm)	上段 添加剤 下段 濃度(質量%)	上段 その他添加剤 下段 濃度(質量%)	サイクル後容量 維持率(%)
比較例1	— 0	— 0	— 0	25
比較例2	HPF ₆ 200	— 0	— 0	20
比較例3	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	45
比較例4	HPF ₆ 1200	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	40
比較例5	HF 100	ジフルオロリン酸リチウム 1	— 0	38
比較例6	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム 0.5	55
比較例7	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム 1	60
比較例8	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 0.5	ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム 0.03	50
比較例9	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 0.5	トリス(オキサラト)リン酸リチウム 0.05	55
比較例10	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム 0.5	53
比較例11	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	ビニレンカーボネート 1	45
比較例12	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	tert-アミルベンゼン 1	44
比較例13	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	1,3-プロペンストン 1	49
比較例14	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 1	メチレンタンジスルホネート 1	51
比較例15	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 0.01	— 0	28
比較例16	— 0	ジフルオロリン酸リチウム 10	— 0	47

[0080] 以上の結果を比較すると、ジフルオロリン酸リチウムと、リン含有酸性化合物を特定の濃度範囲で併用する実施例1～12では、ジフルオロリン酸リチウムを単独で使用する比較例3よりも、80℃の高温環境下におけるサイクル試験後の容量維持率が優れていることがわかる。また、ジフルオロリン酸リチウムを併用せずに、酸性化合物を単独で使用する比較例2では、容量維持率が低くなることがわかる。一方で、HFを100質量ppm含む比較例5では、比較例3より容量維持率が悪化した。

[0081] 更に、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ビニレンカーボネート、tert-アミルベンゼン、1,3-プロペンス

ルトン、メチレンメタンジスルホネートをその他の添加剤として含む実施例 13～21では、酸性化合物を含まない比較例6～14に比べて、容量維持率が向上している。

[0082] このことから、リン含有酸性化合物をジフルオロリン酸塩と特定の濃度範囲で併用することにより、ジフルオロリン酸塩を単独で使用するよりも高温環境下におけるサイクル特性が向上するという画期的な効果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 非水有機溶媒と、溶質として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液電池用電解液において、
リン含有酸性化合物を、非水電解液電池用電解液中に10～1000質量ppm含有し、さらにジフルオロリン酸塩を0.01～10.0質量%含有することを特徴とする非水電解液電池用電解液。
- [請求項2] 前記リン含有酸性化合物が、 HPF_6 、 HPO_2F_2 、 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 H_3PO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池用電解液。
- [請求項3] 前記非水電解液電池用電解液中のフッ化水素の含有量が10質量ppm未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液電池用電解液。
- [請求項4] さらに、前記非水電解液電池用電解液中に、
負極皮膜形成添加剤として、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸カリウム、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一つの化合物、
正極保護添加剤として、プロパンスルトン、1,3-プロペンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネートから選ばれる少なくとも一つの化合物、
過充電防止添加剤として、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、ビフェニル、o-ターフェニル、4-フルオロビフェニル、フルオロベンゼン、2,4-ジフ

ルオロベンゼン、ジフルオロアニソールから選ばれる少なくとも一つの化合物、

からなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項5] 少なくとも正極と、負極と、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液と、を備えることを特徴とするリチウム非水電解液電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(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)
H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0568

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	JP 2008-222484 A (Central Glass Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims 1, 5; paragraphs [0014] to [0017]; example 1 & US 2010/0323240 A1 claims 1, 5; paragraphs [0018] to [0021]; example 1 & WO 2008/111367 A1 & EP 2065339 A1 & CN 101626978 A & KR 10-2009-0118117 A	1-3, 5 4
X Y	JP 2011-181358 A (Sony Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1 to 10; examples & US 2011/0274981 A1 claims 1 to 10; examples & EP 2365574 A2 & CN 102195086 A & KR 10-2011-0099635 A	1, 3, 5 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 October 2015 (26.10.15)	Date of mailing of the international search report 02 November 2015 (02.11.15)
---	---

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/JP2015/076383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-82182 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), claim 1; paragraph [0063] (Family: none)	4
Y	JP 2011-86630 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), claim 1; paragraph [0063] (Family: none)	4
A	WO 2011/099585 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), & JP 2011-187440 A & US 2012/0308881 A1 & WO 2011/099585 A1 & EP 2535976 A1 & CN 102754268 A & KR 10-2012-0133378 A & CN 104167564 A	1-5
A	JP 2014-62036 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), (Family: none)	1-5
A	JP 2013-534205 A (Solvay (S.A.)), 02 September 2013 (02.09.2013), & US 2013/0129595 A1 & WO 2012/016924 A1 & EP 2611731 A & TW 201210932 A & CN 103052592 A & KR 10-2013-0099019 A	1-5
A	JP 10-92468 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 April 1998 (10.04.1998), & US 6197205 B1 & CA 2193119 A1	1-5

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, H01M10/052(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, H01M10/052, 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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 Y	JP 2008-222484 A（セントラル硝子株式会社）2008.09.25, 請求項1, 5, 段落0014-0017, 実施例1 & US 2010/0323240 A1, 請求項1, 5, 段落0018-0021, 実施例1 & WO 2008/111367 A1 & EP 2065339 A1 & CN 101626978 A & KR 10-2009-0118117 A	1-3, 5 4

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 26.10.2015	国際調査報告の発送日 02.11.2015
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） 山下 裕久 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4 X 3951

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
X Y	JP 2011-181358 A (ソニー株式会社) 2011. 09. 15, 請求項 1 - 10, 実施例 & US 2011/0274981 A1, 請求項 1 - 10, 実施例 & EP 2365574 A2 & CN 102195086 A & KR 10-2011-0099635 A	1, 3, 5 4
Y	JP 2011-82182 A (三菱化学株式会社) 2011. 04. 21, 請求項 1, 段落 0063 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2011-86630 A (三菱化学株式会社) 2011. 04. 28, 請求項 1, 段落 0063 (ファミリーなし)	4
A	WO 2011/099585 A1 (三菱化学株式会社) 2011. 08. 18, & JP 2011-187440 A & US 2012/0308881 A1 & WO 2011/099585 A1 & EP 2535976 A1 & CN 102754268 A & KR 10-2012-0133378 A & CN 104167564 A	1-5
A	JP 2014-62036 A (関東電化工業株式会社) 2014. 04. 10, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-534205 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2013. 09. 02, & US 2013/0129595 A1 & WO 2012/016924 A1 & EP 2611731 A & TW 201210932 A & CN 103052592 A & KR 10-2013-0099019 A	1-5
A	JP 10-92468 A (セントラル硝子株式会社) 1998. 04. 10, & US 6197205 B1 & CA 2193119 A1	1-5