

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132060 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072036
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 27 日(27.09.2011)
- (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 2011-070109 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎 大輔 (KAWASAKI, Daisuke) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 志村 健一 (SHIMURA, Kenichi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 橋詰 洋子 (HASHI-

ZUME, Yoko) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

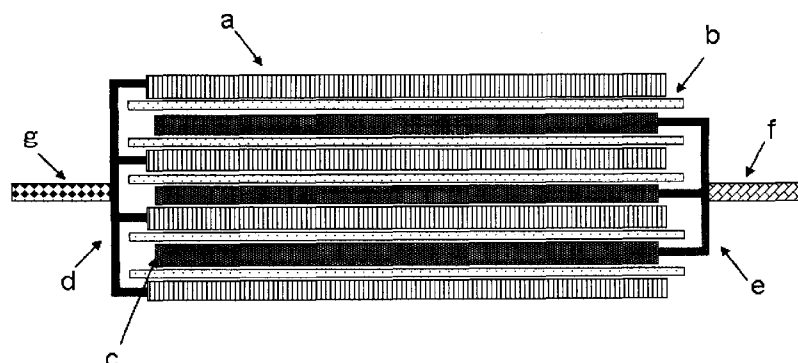
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 二次電池および電解液

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a secondary battery having excellent cycle characteristics, little increase in volume, and reduced resistance increase, even in high-temperature environments. This embodiment is a secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and characterized by the electrolyte including a chain fluorinated ester compound indicated by a prescribed formula and a chain fluorinated ether compound indicated by a prescribed formula.

(57) 要約: 高温環境でもサイクル特性に優れ、体積増加が少なく、抵抗上昇が抑制された二次電池を提供することを目的とする。本実施形態は、正極と、負極と、電解液と、を備える二次電池であって、電解液が、所定の式で表される鎖状フッ素化エステル化合物と所定の式で表される鎖状フッ素化エーテル化合物とを含むことを特徴とする二次電池である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池および電解液

技術分野

[0001] 本発明に係る実施形態は、二次電池およびそれに用いる二次電池用電解液に関し、特にリチウムイオン二次電池およびそれに用いる二次電池用電解液に関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、高エネルギー密度の二次電池が求められている。高エネルギー密度の二次電池を得る手段として、容量の大きな負極材料を用いる方法や、安定性に優れた電解液を使用する方法などが挙げられる。

[0003] 負極材料としては、例えば特許文献１～３に開示されるように、ケイ素やケイ素酸化物を負極活物質として用いることが試みられている。特許文献１には、ケイ素の酸化物またはケイ酸塩を二次電池の負極活物質に利用することが開示されている。特許文献２には、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料粒子、リチウムと合金可能な金属粒子、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る酸化物粒子を含む活物質層を備えた二次電池用負極が開示されている。特許文献３には、ケイ素の微結晶がケイ素化合物に分散した構造を有する粒子の表面を炭素でコーティングした二次電池用負極材料が開示されている。特許文献２や３に記載の負極活物質では、負極全体として体積変化を緩和させる効果がある。

[0004] 電解液としては、例えば特許文献４～６に開示されるように、一般に用いられる非水電解液に加えて他の化合物を含む電解液が試みられている。

[0005] 特許文献４には、非対称の非環状スルホンと鎖状エステル化合物とを含有する電解質を用いることが開示されている。

[0006] 特許文献５、６には、フッ素化エーテルを含む非水電解液を用いることが記載されている。

[0007] 特許文献7の実施例には、含フッ素エーテル、含フッ素エステル及び含フッ素カーボネートのうちいずれかの化合物を含む電解液が記載されている。

[0008] 特許文献8及び9には、含フッ素エステル化合物を含む電解液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平6－325765号公報

特許文献2：特開2003－123740号公報

特許文献3：特開2004－47404号公報

特許文献4：特開2000－21447号公報

特許文献5：特開平11－26015号公報

特許文献6：特開2010－123287号公報

特許文献7：特開2008－192504号公報

特許文献8：特開平11－86901号公報

特許文献9：特開平6－20719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述のように、負極活物質や電解液について研究が行われているが、電池の分野では、高温環境下でも繰り返し使用可能な二次電池の開発が望まれている。すなわち、二次電池には、繰り返し充放電させたときの容量維持率を高く維持でき、体積増加を抑制でき、抵抗変化が少ないことが求められる。

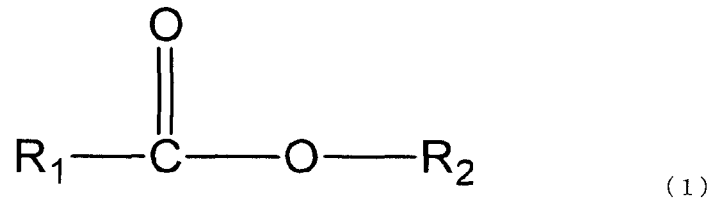
[0011] したがって、本発明に係る実施形態は、高温環境においても、サイクル特性に優れ、体積増加が少なく、抵抗変化が低減された二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る実施形態の一は、
正極と、負極と、電解液と、を備える二次電池であって、

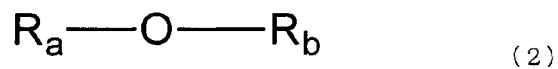
前記電解液が、下記式（１）で表される鎖状フッ素化エステル化合物と、下記式（２）で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含むことを特徴とする二次電池である。

[0013] [化1]



[0014] （式（１）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。）。

[0015] [化2]



[0016] （式（２）において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。）。

[0017] 本発明に係る実施形態の一は、

上記式（１）で表される鎖状フッ素化エステル化合物と、上記式（２）で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含むことを特徴とする二次電池用電解液である。

発明の効果

[0018] 本発明に係る実施形態によれば、高温環境でもサイクル特性に優れ、体積増加が少なく、抵抗上昇が低減された二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

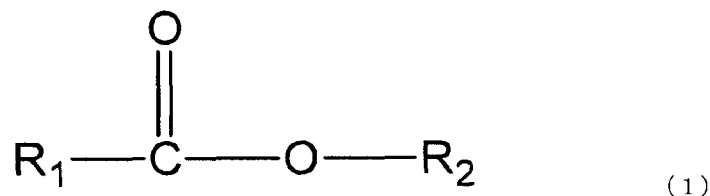
[0020] 以下、本実施形態について、詳細に説明する。

[0021] [1] 電解液

本実施形態における電解液は、式（１）で表される鎖状フッ素化エステル化合物と、式（２）で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含む。本実施形態では、フッ素化エーテルとフッ素化エステルとを共存させた電解液を用いることによって、はじめて、サイクル特性、体積増加率、抵抗変化率に優れた二次電池を得られることがわかった。このメカニズムは明らかではないが、鎖状フッ素化エステル化合物が形成した被膜に鎖状フッ素化エーテル化合物が配位又は吸着することで、さらに電解液の分解抑制が行われるものと推測される。

[0022] 鎖状フッ素化エステル化合物は下記式（１）で表される。

[0023] [化3]



[0024] 式（１）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。

[0025] 式（１）において、 R_1 及び R_2 において、アルキル基又はフッ素置換アルキル基の炭素数は、１～１２であることが好ましく、１～８であることがより好ましく、１～６であることがさらに好ましく、１～４であることが特に好ましい。

[0026] フッ素置換アルキル基とは、無置換アルキル基のうちの少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換された構造を有する置換アルキル基を表す。また、アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のものを含むが、フッ素置

換アルキル基は直鎖状であることが好ましい。

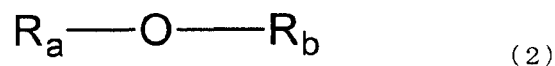
[0027] 式（１）において、例えば、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素置換アルキル基である。また、式（１）において、例えば、 R_1 がアルキル基であり、 R_2 がフッ素置換アルキル基である。また、式（１）において、例えば、 R_1 がフッ素置換アルキル基であり、 R_2 がアルキル基である。

[0028] 鎖状フッ素化エステル化合物は１種を単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0029] 鎖状フッ素化エステル化合物の電解液中の含有量は、特に制限されるものではないが、例えば、０．０１～３０質量％であり、０．１～２０質量％であることがより好ましく、１～１５質量％であることがさらに好ましい。鎖状フッ素化エステル化合物の含有量を０．１質量％以上とすることにより、負極表面において効果的に被膜を形成することができ、電解液の分解をより効果的に抑制することができると考えられる。また、鎖状フッ素化エステル化合物の含有量を３０質量％以下とすることにより、鎖状フッ素化エステル化合物がもたらすと予測されるＳＥＩ膜の過剰な生成による電池の内部抵抗上昇を抑えることができると考えられる。

[0030] 鎖状フッ素化エーテル化合物は下記式（２）で表される。

[0031] [化４]



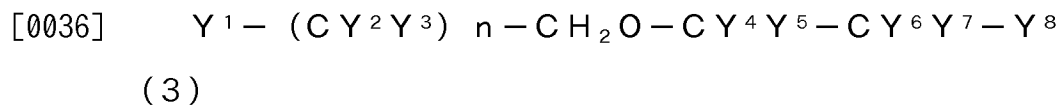
[0032] 式（２）において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。

[0033] R_a 及び R_b において、アルキル基の炭素数は、１～１２であることが好ましく、１～８であることがより好ましく、１～６であることがさらに好ましく、１～４であることが特に好ましい。また、式（２）において、アルキル

基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のものを含むが、直鎖状であることが好ましい。

[0034] R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。フッ素置換アルキル基とは、無置換アルキル基のうちの少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換された構造を有する置換アルキル基を表す。また、フッ素置換アルキル基は直鎖状であることが好ましい。また、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のフッ素置換アルキル基であることが好ましく、炭素数 1～4 のフッ素置換アルキル基であることがより好ましい。

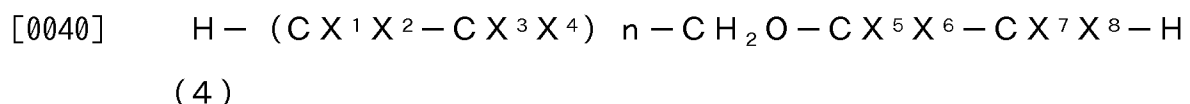
[0035] 鎖状フッ素化エーテルは、耐電圧性と他の電解質との相溶性の観点から、下記式 (3) で表される化合物であることが好ましい。



[0037] (式 (3) 中、 n は 1～8 であり、 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $Y^1 \sim Y^3$ の少なくとも 1 つはフッ素原子であり、 $Y^4 \sim Y^8$ の少なくとも一つはフッ素原子である。) 。

[0038] 式 (3) において、 Y^2 及び Y^3 は、 n 毎にそれぞれ独立していてもよい。

[0039] また、鎖状フッ素化エーテル化合物は、電解液の粘度や、鎖状フッ素化エステル化合物などに代表される他の物質との相溶性の観点から、下記式 (4) で表されることがより好ましい。



[0041] 式 (4) において、 n は 1、2、3 または 4 である。 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも 1 つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも 1 つはフッ素原子である。 $X^1 \sim X^4$ は、 n 毎にそれぞれ独立していてもよい。

[0042] 式 (4) において、 n が 1 又は 2 であることが好ましく、 n が 1 であることがより好ましい。

[0043] また、式 (4) において、フッ素原子と水素原子の原子比〔(フッ素原子

の総数) / (水素原子の総数)] が 1 以上であることが好ましい。

[0044] 鎖状フッ素化エーテル化合物としては、例えば、 CF_3OCH_3 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{H}_6$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ などが挙げられる。

[0045] 鎖状フッ素化エーテル化合物の電解液中の含有量は、例えば、1～70質量%である。また、鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量は、5～60質量%であることが好ましく、7～50質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることがさらに好ましい。鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量が60質量%以下の場合、支持塩におけるLiイオンの解離が起こりやすくなり、電解液の導伝性が改善される。また、鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量が5質量%以上の場合、電解液の負極上での還元分解を抑制し易くなると考えられる。

[0046] 電解液に用いることができる溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン

酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；などの非プロトン性溶媒が挙げられる。これらの非プロトン性溶媒は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0047] 電解液は、溶媒としてカーボネート化合物（非フッ素化）を含むことが好ましい。カーボネート化合物を用いることにより、電解液のイオン解離性が向上し、また電解液の粘度が下がる。そのため、イオン移動度を向上することができる。カーボネート化合物としては、上述のような、環状カーボネート類や鎖状カーボネート類が挙げられる。カーボネート化合物としては、上述のように、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（MEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等が挙げられる。電解液は、カーボネート化合物を主溶媒として含むことが好ましい。カーボネート化合物の溶媒中の含有量は、60体積%以上であることが好ましく、70体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることがさらに好ましく、90体積%以上であることが特に好ましい。

[0048] 溶媒としては、上記以外にも、例えば、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有

機溶媒を挙げることができる。これらは、一種又は二種以上を混合して用いることができる。

[0049] 本実施形態における電解液は、鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒としてのカーボネート化合物とを含むことがとくに好ましい。カーボネート化合物は、比誘電率が大きいため電解液のイオン解離性が向上し、さらに、電解液の粘度が下がるのでイオン移動度が向上するという利点がある。しかし、カーボネート構造を有するカーボネート化合物を電解液として用いると、カーボネート化合物が分解して CO_2 からなるガスが発生し易い傾向がある。とくに積層ラミネート型の二次電池の場合、内部でガスが生じると膨れの問題が現れ、性能低下に繋がりやすい。本実施形態では、カーボネート化合物を溶媒として含む場合でも、鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物の両者を含ませることにより、ガス発生による膨れをかなり抑制できることがわかった。これは、鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物とカーボネート化合物の共存によって、一層のガス発生抑制効果が得られたものと考えられるが、このメカニズムは明確にはわかっていない。鎖状フッ素化エーテル化合物はガス発生抑制効果があるが、鎖状フッ素化エーテル化合物は相分離を起こし易いと考えられている。鎖状フッ素化エステル化合物と非フッ素化鎖状・環状カーボネートとはエステル交換反応を起こす傾向にあるため、鎖状フッ素化エーテル化合物の相分離を抑制できるためと推測される。サイクル維持率改善効果や抵抗上昇抑制効果についても何らかのメカニズムにより奏されているものと考えられる。したがって、カーボネート化合物を溶媒として用いた電解液に対して鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物の両者を含ませることにより、高温環境下においても、サイクル維持率をより改善でき、体積増加がより抑制でき、抵抗上昇をより低減することができる。なお、以上の考察はあくまで推測であり、本発明を限定するものではない。

[0050] この場合、鎖状フッ素化エステル化合物の含有量が鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して1～15体積

%であり、鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量が鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して10～35体積%であり、カーボネート化合物の含有量が鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して30～89体積%であることが好ましい。また、鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量は鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して15～30体積%であることがより好ましい。また、カーボネート化合物の含有量は鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して50～80体積%であることがより好ましく、55～75体積%であることがさらに好ましい。

[0051] 電解液は、さらに支持塩を含むことができる。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。支持塩の電解液中の濃度は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ であることが好ましい。支持塩の濃度をこの範囲とすることにより、密度や粘度、電気伝導率等を適切な範囲に調整し易い。

[0052] [2] 負極

本実施形態のリチウム二次電池は、負極活物質を有する負極を備える。負極活物質は負極用結着材によって負極集電体上に結着されることができる。

[0053] 本実施形態における負極活物質としては、特に制限されるものではなく、例えば、リチウムと合金可能な金属(a)、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(b)、又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(c)等が挙げられる。

[0054] 金属(a)としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合

して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。本実施形態では、負極活物質としてシリコンを用いることが好ましい。シリコンは、酸素に続くクラーク数2位の元素であり資源量が豊富である。また、約4200mAh/gという他金属より高めの充電容量を示す。そのため、負極活物質としてシリコンを用いることにより、重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度に優れた、資源面での制約が少ないリチウムイオン電池を提供することができる。また、負極活物質として、スズを用いることもでき、スズ及びシリコンを用いることが好ましく、スズとシリコンとの合金を用いることがより好ましい。負極活物質中の金属(a)の含有率は、0質量%でも100質量%でも構わないが、5質量%以上95質量%以下とすることが好ましく、10質量%以上90質量%以下とすることがより好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0055] シリコンを含む負極は充放電の繰り返しによる体積増加が大きいという問題があったが、鎖状フッ素化エステル化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物とを含む電解液を用いることにより、充放電による体積増加を抑制できることがわかった。本実施形態のメカニズムは、上述のように、鎖状フッ素化エステル化合物が形成した被膜に鎖状フッ素化エーテル化合物が配位又は吸着することで、一層の電解液の分解抑制が行われるものと推測されるが、このような現象は、シリコンを含む負極に特に顕著であると考えられている。したがって、本実施形態はシリコンを含む負極を用いることにより特に有利な効果が得られる。

[0056] 金属酸化物(b)としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物等が挙げられる。本実施形態では、負極活物質として酸化シリコンを用いることが好ましい。これは、酸化シリコンは、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物(b)に、窒素、ホウ素およびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物(b)

の電気伝導性を向上させることができる。負極活物質中の金属酸化物（b）の含有率は、0質量%でも100質量%でも構わないが、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上80質量%以下とすることがより好ましく、50質量%以上70質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0057] 炭素材料（c）としては、例えば、炭素、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い炭素は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。負極活物質中の炭素材料（c）の含有率は、0質量%でも100質量%でも構わないが、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、2質量%以上30質量%以下とすることがより好ましい。

[0058] 本実施形態における負極活物質は、リチウムと合金可能な金属（a）と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（b）と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料（c）と、を含むことが好ましい。また、金属（a）はシリコンであり、金属酸化物（b）は酸化シリコンであることが好ましい。つまり、負極活物質は、シリコン、酸化シリコン及び炭素材料の複合体（以下、Si/SiO/C複合体とも称す）からなることが好ましい。さらに、金属酸化物（b）は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造の金属酸化物（b）は、他の負極活物質である炭素材料（c）や金属（a）の体積膨張を抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、金属酸化物（b）がアモルファス構造であることにより、炭素材料（c）と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、金属酸化物（b）の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス

線回折測定（一般的なXRD測定）にて確認することができる。具体的には、金属酸化物（b）がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物（b）に固有のピークが観測されるが、金属酸化物（b）の全部または一部がアモルファス構造を有する場合が、金属酸化物（b）に固有ピークがブロードとなって観測される。

[0059] 上述のように、本実施形態はシリコンを含む負極を用いることにより特に有利な効果が得られるが、シリコンを含む負極活物質としては、特にSi/SiO/C複合体であることが好ましい。本実施形態において、Si/SiO/C複合体からなる負極活物質と、鎖状フッ素化エステル化合物及び鎖状フッ素化エーテル化合物を含む電解液とを用いることにより、サイクル特性、体積増加率、抵抗変化率にさらに優れた二次電池を得ることができる。

[0060] Si/SiO/C複合体において、シリコンは、その全部または一部が酸化シリコン中に分散していることが好ましい。シリコンの少なくとも一部を酸化シリコン中に分散させることで、負極全体としての体積膨張をより抑制することができ、電解液の分解も抑制することができる。なお、シリコンの全部または一部が酸化シリコン中に分散していることは、透過型電子顕微鏡観察（一般的なTEM観察）とエネルギー分散型X線分光法測定（一般的なEDX測定）を併用することで確認することができる。具体的には、シリコン粒子を含むサンプルの断面を観察し、酸化シリコン中に分散しているシリコン粒子の酸素濃度を測定し、酸化物となっていないことを確認することができる。

[0061] Si/SiO/C複合体において、例えば、酸化シリコンの全部または一部がアモルファス構造であり、シリコンはその全部または一部が酸化シリコン中に分散している。このようなSi/SiO/C複合体は、例えば、特許文献3（特開2004-47404号公報）で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、Si/SiO/C複合体は、例えば、酸化シリコンをメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで得ることができる。このような方法で得られるSi/SiO/C複

合体は、シリコンを含む酸化シリコンからなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態となる。また、シリコンは酸化シリコン中にナノクラスター化している。

[0062] $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体において、シリコン、酸化シリコンおよび炭素材料の割合は、特に制限されるものではない。シリコンは、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることが好ましい。酸化シリコンは、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることが好ましい。炭素材料は、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体に対し、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは2質量%以上30質量%以下である。

[0063] また、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体は、シリコン、酸化シリコン及び炭素材料の混合物からなることができ、金属 (a) と金属酸化物 (b) と炭素材料 (c) とをメカニカルミリングで混合することでも作製することができる。例えば、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体は、それぞれのシリコン、酸化シリコンおよび炭素材料が粒子状のものを混合して得ることができる。例えば、シリコンの平均粒子径は、炭素材料の平均粒子径および酸化シリコンの平均粒子径よりも小さい構成とすることができる。このようにすれば、充放電時に伴う体積変化の小さいシリコンが相対的に小粒径となり、体積変化の大きい炭素材料や酸化シリコンが相対的に大粒径となるため、デンドライト生成および合金の微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程で大粒径の粒子、小粒径の粒子、大粒径の粒子の順にリチウムが吸蔵、放出されることとなり、この点からも、残留応力、残留歪みの発生が抑制される。シリコンの平均粒子径は、例えば $20 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $15 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、金属酸化物 (b) の平均粒子径が炭素材料 (c) の平均粒子径の $1/2$ 以下であることが好ましく、金属 (a) の平均粒子径が金属酸化物 (b) の平均粒子径の $1/2$ 以下であることが好ましい。さらに、金属酸化物 (b) の平均粒子径が炭素材料 (c) の平均粒子径の $1/2$ 以下

であり、かつ金属（a）の平均粒子径が金属酸化物（b）の平均粒子径の $1/2$ 以下であることがより好ましい。平均粒子径をこのような範囲に制御すれば、金属および合金相の体積膨張の緩和効果がより有効に得ることができ、エネルギー密度、サイクル寿命と効率のバランスに優れた二次電池を得ることができる。より具体的には、酸化シリコン（c）の平均粒子径を黒鉛（a）の平均粒子径の $1/2$ 以下とし、シリコン（b）の平均粒子径を酸化シリコン（c）の平均粒子径の $1/2$ 以下とすることが好ましい。またより具体的には、シリコン（b）の平均粒子径は、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0064] 負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸等を用いることができる。中でも、結着性が強いことから、ポリイミドまたはポリアミドイミドが好ましい。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質 100 質量部に対して、5～25 質量部が好ましい。

[0065] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、クロム、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0066] 負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極としてもよい。

[0067] [3] 正極

正極は、例えば、正極活物質が正極用結着剤によって正極集電体を覆うように結着されてなる。

[0068] 正極活物質としては、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等の層状構造を持つマンガン酸リチウムまたはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりも Li を過剰にしたもの等が挙げられる。特に、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$) または $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.6$ 、 $\gamma \leq 0.2$) が好ましい。正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0069] 正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものと用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質 100 質量部に対して、2 ～ 10 質量部が好ましい。

[0070] 正極集電体としては、負極集電体と同様のものを用いることができる。

[0071] 正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

[0072] [4] セパレータ

セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等の多孔質フィルムや不織布を用いることができる。また、セパレータとしては、それらを積層したものを用いることもできる。

[0073] [5] 外装体

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電

池の場合、外装体としては、アルミニウム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

[0074] 外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池の場合、外装体として金属缶を用いた二次電池に比べて、ガスが発生すると電極素子の歪みが非常に大きくなる。これは、ラミネートフィルムが金属缶に比べて二次電池の内圧により変形しやすいためである。さらに、外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池を封止する際には、通常、電池内圧を大気圧より低くするため、内部に余分な空間がなく、ガスが発生した場合にそれが直ちに電池の体積変化や電極素子の変形につながりやすい。

[0075] ところが、本実施形態に係る二次電池は、上記問題を克服することができる。それにより、安価かつ積層数の変更によるセル容量の設計の自由度に優れた、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0076] [6] 二次電池

本実施形態に係る二次電池の構成は、特に制限されるものではなく、例えば、正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液とが外装体に内包されている構成とすることができる。二次電池の形状は、特に制限されるものではないが、例えば、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型、又は積層ラミネート型が挙げられる。

[0077] 以下、例として積層ラミネート型の二次電池について説明する。図1は、積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。この電極素子は、正極cの複数および負極aの複数、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて

電氣的に接続され、さらにその溶接箇所を負極端子 g が溶接されている。

[0078] このような平面的な積層構造を有する電極素子は、Rの小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する悪影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極素子として有効である。ところが、平面的な積層構造を持つ電極素子には、電極間にガスが発生した際に、その発生したガスが電極間に滞留しやすい場合がある。これは、捲回構造を持つ電極素子の場合には電極に張力が働いているため電極間の間隔が広がりにくいのに対して、積層構造を持つ電極素子の場合には電極間の間隔が広がりやすいためである。外装体がアルミラミネートフィルムであった場合、この問題は特に顕著となる。本実施形態では、このような問題を解決することができ、高エネルギー型の負極を用いた積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池においても、長寿命駆動が可能となる。

[0079] （実施例）

以下、本実施形態を実施例により具体的に説明する。

[0080] （実施例1）

<負極>

負極活物質として、レーザ回折・散乱法により測定される平均粒径D50が $5\mu\text{m}$ となるように調整された単体ケイ素を用いた。この負極活物質と、負極用結着剤としてのポリアミドイミド（東洋紡績株式会社製、商品名：バイロマックス（登録商標））と、導電補助材としてのアセチレンブラックとを、75：20：5の質量比で計量し、それらをn-メチルピロリドンと混合して、負極スラリーを調製した。負極スラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔に塗布した後に乾燥し、さらに窒素雰囲気 300°C の熱処理を行うことで、負極を作製した。

[0081] <正極>

正極活物質としてのニッケル酸リチウム（ $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）と、導電補助材としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ

化ビニリデンとを、90 : 5 : 5の質量比で計量した。そして、これら材料をn-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。正極スラリーを厚さ20 μm のアルミ箔に塗布した後に乾燥し、さらにプレスすることで、正極を作製した。

[0082] <電極素子>

得られた正極の3層と負極の4層を、セパレータとしてのポリプロピレン多孔質フィルムを挟みつつ交互に重ねた。正極活物質に覆われていない正極集電体および負極活物質に覆われていない負極集電体の端部をそれぞれ溶接した。さらに、その溶接箇所、アルミニウム製の正極端子およびニッケル製の負極端子をそれぞれ溶接して、平面的な積層構造を有する電極素子を得た。

[0083] <電解液>

カーボネート系非水溶媒と、式(1)で表される鎖状フッ素化エステル化合物($R_1 = \text{CH}_3-$ 、 $R_2 = \text{CH}_2\text{F}-$)と、式(2)で表される鎖状フッ素化エーテル化合物($\text{H}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{H}$)と、を70 : 10 : 20(体積比)で混合して混合溶媒を調製した。該混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1モル/lとなるように添加して電解液を得た。なお、カーボネート系非水溶媒としてEC/PC/DMC/EMC/DEC=20/20/20/20/20(体積比)の溶媒を用いた。なお、表及び以下では鎖状フッ素化エーテル化合物($\text{H}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{H}$)をFET1と略す。なお、調製した混合溶媒において、鎖状フッ素化エステル化合物の含有量は10体積%であり、鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量は20体積%である。

[0084] <二次電池>

上記電極素子を外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムで包み、内部に電解液を注液した後、0.1気圧まで減圧しつつ封止することで、二次電池を作製した。

[0085] <評価>

(55℃におけるサイクル特性、体積増加、抵抗変化率)

作製した二次電池に対し、55℃に保った恒温槽中で、2.5Vから4.1Vの電圧範囲で充放電を繰り返す試験を行い、サイクル維持率(%)、体積増加(%)、及び抵抗変化率(%)について評価した。充電は、1Cで4.1Vまで充電した後、合計で2.5時間定電圧充電を行った。放電は、1Cで2.5Vまで定電流放電した。結果を表1に示す。

[0086] 「サイクル維持率(%)」は、(50サイクル後の放電容量) / (5サイクル後の放電容量) × 100 (単位: %) で算出される。

[0087] 「体積増加(%)」は、{ (50サイクル後の体積容量) / (サイクル前の体積容量) - 1 } × 100 (単位: %) で算出される。

[0088] 「抵抗変化率(%)」は、(55サイクル後の抵抗値) / (初期抵抗値) (単位: %) で算出される。初期抵抗値はサイクル前の放電状態の抵抗値である。抵抗値は、HIOKI製ACミリオームハイテスタ3560にて測定した。

[0089] (実施例2～26)

鎖状フッ素化エステル化合物として表1に記載の化合物を用いた以外は、実施例1と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表1に示す。

[0090] (比較例1)

鎖状フッ素化エステル化合物及び鎖状フッ素化エーテル化合物を用いなかった以外は、実施例1と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表1に示す。

[0091] (比較例2)

鎖状フッ素化エーテル化合物を用いず、カーボネート系非水溶媒と鎖状フッ素化エステル化合物とを90:10(体積比)で混合した混合溶媒を用いた以外は、実施例7と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表1に示す。

[0092] (比較例3)

鎖状フッ素化エステル化合物を用いず、カーボネート系非水溶媒と鎖状フ

ッ素化エステル化合物と 80 : 20 (体積比) で混合した混合溶媒を用いた
以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す
。

[0093]

[表1]

表 1

	電解液					負極		サイクル維持率(%)	体積増加(%)	抵抗変化率(%)	
	鎖状フッ素化エステル			鎖状フッ素化エーテル		負極活物質	バイнда樹脂				
	R1	R2	含有量(%)	種類	含有量(%)		種類				含有量(%)
比較例1	—	—	—	—	—	Si	PAI	15	20	48.3	553
比較例2	CHF2-	CHF2-	10	—	—	Si	PAI	15	35	40.4	291
比較例3	—	—	—	FET1	20	Si	PAI	15	41	13.1	301
実施例1	CH3-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	48	8.0	252
実施例2	CH3-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	51	6.9	255
実施例3	CH3-	CH2FCH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	47	9.3	246
実施例4	CH3-	CHF2CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	49	8.1	242
実施例5	CHF2-	CH3-	10	FET1	20	Si	PAI	15	52	8.5	251
実施例6	CHF2-	CH2F-	10	FET1	20	Si	PAI	15	53	7.5	241
実施例7	CHF2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	56	6.9	236
実施例8	CHF2-	CH3CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	48	7.1	242
実施例9	CHF2-	CH2FCH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	54	8.4	240
実施例10	CHF2-	CHF2CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	56	6.4	228
実施例11	CH3CH2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	45	9.1	256
実施例12	CH3CH2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	46	6.6	251
実施例13	CH3CH2-	CH2FCH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	45	9.2	233
実施例14	CH3CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	50	7.1	238
実施例15	CHF2CH2-	CH3-	10	FET1	20	Si	PAI	15	47	6.4	242
実施例16	CHF2CH2-	CH2F-	10	FET1	20	Si	PAI	15	54	7.2	248
実施例17	CHF2CH2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	58	5.9	231
実施例18	CHF2CH2-	CH3CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	47	7.9	225
実施例19	CHF2CH2-	CH2FCH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	55	8.1	239
実施例20	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	57	6.3	228
実施例21	CH3CF2-	CH3-	10	FET1	20	Si	PAI	15	49	9.1	251
実施例22	CH3CF2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	53	7.2	238
実施例23	CH3CF2-	CHF2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	54	6.8	245
実施例24	CH3CF2-	CH3CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	49	8.5	258
実施例25	CH3CF2-	CH2FCH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	51	8.9	251
実施例26	CH3CF2-	CHF2CH2-	10	FET1	20	Si	PAI	15	55	6.3	244

[0094] (実施例 27)

負極活物質として、単体ケイ素の代わりに Si/SiO/C 複合体 (CVD 法) を用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

[0095] Si/SiO/C 複合体 (CVD 法) は、メタンガスを含む雰囲気下 1150℃ で 6 時間 CVD 処理を行うことにより得た。Si/SiO/C 複合体は、シリコンと酸化シリコンとからなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態を有していた。また、シリコンは酸化シリコン中にナノクラスター化していた。また、Si/SiO/C の質量比はおよそ 29/61/10 となるように調整した。Si/SiO/C 複合体の平均粒径 D_{50} は約 5 μm であった。

[0096] (実施例 28 ~ 52)

鎖状フッ素化エステル化合物として表 2 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 27 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

[0097]

[表2]

表 2

	電解液				負極				体積増加 (%)	抵抗変化 率(%)
	鎖状フッ素化エステル		鎖状フッ素化エーテル		負極活物質	バインダ樹脂				
	R1	R2	含有量(%)	種類		種類	含有量(%)			
実施例27	CH3-	CH2F-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.5	163	
実施例28	CH3-	CHF2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.7	158	
実施例29	CH3-	CH2FCH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.6	152	
実施例30	CH3-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.3	145	
実施例31	CHF2-	CH3-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.5	153	
実施例32	CHF2-	CH2F-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.8	142	
実施例33	CHF2-	CHF2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.6	140	
実施例34	CHF2-	CH3CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.4	146	
実施例35	CHF2-	CH2FCH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.9	161	
実施例36	CHF2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.6	141	
実施例37	CH3CH2-	CH2F-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.1	162	
実施例38	CH3CH2-	CHF2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.2	158	
実施例39	CH3CH2-	CH2FCH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.5	145	
実施例40	CH3CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.5	138	
実施例41	CHF2CH2-	CH3-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.6	148	
実施例42	CHF2CH2-	CH2F-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.3	153	
実施例43	CHF2CH2-	CHF2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.8	142	
実施例44	CHF2CH2-	CH3CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.5	152	
実施例45	CHF2CH2-	CH2FCH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.5	149	
実施例46	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	1.5	142	
実施例47	CH3CF2-	CH3-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.2	159	
実施例48	CH3CF2-	CH2F-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.8	142	
実施例49	CH3CF2-	CHF2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.2	150	
実施例50	CH3CF2-	CH3CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.6	156	
実施例51	CH3CF2-	CH2FCH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	3.2	148	
実施例52	CH3CF2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PAI	15	2.5	149	

[0098] (実施例 53)

負極活物質として、単体ケイ素の代わりに SiSn 合金を用いた以外は、実施例 7 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。SiSn 合金の平均粒径 D_{50} は約 $5\ \mu\text{m}$ であった。SiSn 合金は、平均粒径 D_{50} は約 $7\ \mu\text{m}$ の金属 Si 粒子と、平均粒径 D_{50} は約 $7\ \mu\text{m}$ の金属 Sn 粒子を、いわゆるメカニカルミリング法にて 8 h 混合することによって得た。

[0099] (実施例 54 ~ 56)

鎖状フッ素化エステル化合物として表 3 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 53 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

[0100] (実施例 57)

負極活物質として、単体ケイ素の代わりに Si/SiO/C 複合体（メカニカル法）を用いた以外は、実施例 20 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

[0101] Si/SiO/C 複合体（メカニカル法）は以下の方法により作製した。まず、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のシリコンと、平均粒径 $13\ \mu\text{m}$ の非晶質酸化シリコン (SiO_x 、 $0 < x \leq 2$) と、平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ の黒鉛と、を、29 : 61 : 10 の質量比で計量した。そして、これら材料をいわゆるメカニカルミリングで 24 時間混合して、Si/SiO/C 複合体（メカニカル法）を得た。なお、この負極活物質において、シリコンは酸化シリコン (SiO_x 、 $0 < x \leq 2$) 中に分散していた。

[0102] (実施例 58)

バインダ樹脂としてポリイミド（宇部興産株式会社製、商品名：Uワニス A）を用いた以外は、実施例 46 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

[0103]

[表3]

表 3

	電解液				負極				サイクル維 持率(%)	体積増加 (%)	抵抗変化 率(%)
	鎖状フッ素化エステル		鎖状フッ素化エーテル		負極活物質	バインダ樹脂					
	R1	R2	含有量(%)	種類		種類	含有量(%)				
実施例53	CHF2-	CHF2-	10	FET1	SiSn合金	PAI	15	68	7.2	248	
実施例54	CHF2-	CHF2CH2-	10	FET1	SiSn合金	PAI	15	71	7.8	238	
実施例55	CHF2CH2-	CHF2-	10	FET1	SiSn合金	PAI	15	70	6.3	251	
実施例56	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	SiSn合金	PAI	15	72	6.6	242	
実施例57	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C (Mechanical)	PAI	15	78	3.5	162	
実施例58	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	FET1	Si/SiO/C	PI	15	81	2.5	142	

[0104] (実施例 59～63)

鎖状フッ素化エーテル化合物 (FET1) の混合溶媒中の含有量 (体積%) を表 4 に示した値とした以外は、実施例 46 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。なお、表において、鎖状フッ素化エステル化合物 ($R_1 = \text{CHF}_2\text{CH}_2-$ 、 $R_2 = \text{CHF}_2\text{CH}_2-$) を FES1 と略す。

[0105]

[表4]

表 4

	電解液				負極				サイクル維 持率(%)	体積増加 (%)	抵抗変化 率(%)
	鎖状フッ素化エステル		鎖状フッ素化エーテル		負極活物質	バインダ樹脂					
	種類	含有量(%)	種類	含有量(%)		種類	含有量(%)				
実施例59	FES1	10	FET1	5	Si/SiO/C	PAI	15	74	4.2	154	
実施例60	FES1	10	FET1	10	Si/SiO/C	PAI	15	78	3.5	152	
実施例61	FES1	10	FET1	15	Si/SiO/C	PAI	15	85	2.2	141	
実施例62	FES1	10	FET1	25	Si/SiO/C	PAI	15	86	1.9	145	
実施例63	FES1	10	FET1	30	Si/SiO/C	PAI	15	82	2.3	143	

[0106] (実施例 64 ～ 80)

鎖状フッ素化エーテル化合物として F E T 1 の代わりに表 5 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 46 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

[0107]

[表5]

表 5

電解液										
	鎖状フッ素化エステル		鎖状フッ素化エーテル		負極		サイクル 維持率(%)	体積増加 (%)	抵抗変化 率(%)	
	種類	含有量(%)	種類	含有量(%)	負極活物質	バインダ樹脂				
						種類				含有量 (%)
実施例64	FES1	10	CH2F-O-CH2CH3	20	Si/SiO/C	PAI	15	81	3.5	158
実施例65	FES1	10	CH2F-O-CH2CH2F	20	Si/SiO/C	PAI	15	83	2.9	161
実施例66	FES1	10	CH2F-CH2-O-CH2CH3	20	Si/SiO/C	PAI	15	84	3.6	152
実施例67	FES1	10	CH2F-CH2-O-CH2CH2-O-CH2CH3	20	Si/SiO/C	PAI	15	81	3.2	145
実施例68	FES1	10	H-CF2CF2-CH2O-CHFCF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	85	2.2	153
実施例69	FES1	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CHF-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	86	2.5	142
実施例70	FES1	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CH2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	85	2.1	140
実施例71	FES1	10	H-CF2CF2-CH2O-CH2CH2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	84	2.9	146
実施例72	FES1	10	H-CHFCF2-CH2O-CF2CF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	86	1.9	158
実施例73	FES1	10	H-CF2CHF-CH2O-CF2CF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	86	2.6	141
実施例74	FES1	10	H-CH2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	85	2.4	153
実施例75	FES1	10	H-CH2CH2-CH2O-CF2CF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	83	2.4	158
実施例76	FES1	10	H-CHFCF2-CH2O-CHFCF2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	83	2.5	145
実施例77	FES1	10	H-CF2CHF-CH2O-CF2CHF-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	84	2.1	149
実施例78	FES1	10	H-CF2CH2-CH2O-CF2CH2-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	85	2.3	142
実施例79	FES1	10	H-CH2CHF-CH2O-CH2CHF-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	82	2.8	154
実施例80	FES1	10	H-CH2CH2-CH2O-CH2CHF-H	20	Si/SiO/C	PAI	15	83	2.6	146

[0108] 表1より、鎖状フッ素化エステル化合物及び鎖状フッ素化エーテルを含む電解液を用いることにより、高温におけるサイクル維持率が改善され、体積増加が少なくなり、さらに抵抗上昇が抑制されることが確認された。

[0109] とくに、シリコンを含有する負極では体積増加が問題となる場合があったが、鎖状フッ素化エステル化合物及び鎖状フッ素化エーテルを含む電解液を用いることにより、高温環境下でも体積増加がさらに抑制された。さらに、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ 複合体を含む負極を用いることにより、サイクル維持率、体積増加、抵抗上昇がさらに改善されることがわかった。

[0110] この出願は、2011年3月28日に出願された日本出願特願2011-070109を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0111] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

産業上の利用可能性

[0112] 本実施形態は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電氣的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。

符号の説明

- [0113] a 負極
b セパレータ
c 正極
d 負極集電体

e 正極集電体

f 正極端子

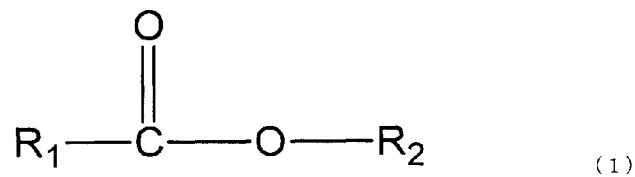
g 負極端子

請求の範囲

[請求項1] 正極と、負極活物質を含む負極と、電解液と、を備える二次電池であって、

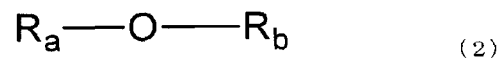
前記電解液が、下記式（１）で表される鎖状フッ素化エステル化合物と、下記式（２）で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含むことを特徴とする二次電池；

[化1]



（式（１）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。）

[化2]



（式（２）において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。）。

[請求項2] 前記負極活物質がリチウムと合金可能な金属（a）を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項3] 前記金属（a）がシリコンである請求項２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記負極活物質が、さらに、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（b）、及びリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料（c）を含む請求項２又は３に記載の二次電池。

[請求項5] 前記金属（a）がシリコンであり、前記金属酸化物（b）がシリコン酸化物である請求項4に記載の二次電池。

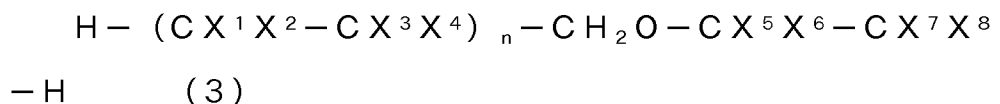
[請求項6] 前記シリコン酸化物の少なくとも一部がアモルファス構造を有し、前記シリコンの少なくとも一部が前記シリコン酸化物中に分散している請求項5に記載の二次電池。

[請求項7] R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素置換アルキル基である請求項1乃至6のいずれかに記載の二次電池。

[請求項8] R_1 がアルキル基であり、 R_2 がフッ素置換アルキル基である請求項1乃至6のいずれかに記載の二次電池。

[請求項9] R_1 がフッ素置換アルキル基であり、 R_2 がアルキル基である請求項1乃至6のいずれかに記載の二次電池。

[請求項10] 前記鎖状フッ素化エーテル化合物は、下記式（3）で表される請求項1乃至9のいずれかに記載の二次電池；



（式（3）において、 n は1、2、3または4であり、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも1つはフッ素原子である。）。

[請求項11] 前記電解液は、さらに、カーボネート化合物を含む請求項1乃至10のいずれかに記載の二次電池。

[請求項12] 前記鎖状フッ素化エステル化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して1～15体積％であり、

前記鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して10～35体積％であり、

前記カーボネート化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合

物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して30～89体積％である請求項11に記載の二次電池。

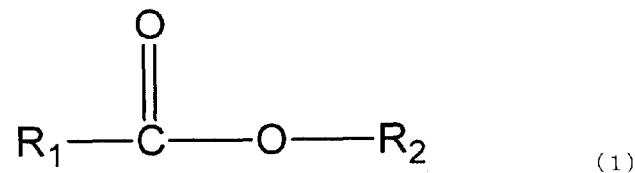
[請求項13] 前記負極は結着剤を含み、該結着剤が、ポリイミドまたはポリアミドイミドである請求項1乃至12のいずれかに記載の二次電池。

[請求項14] 積層ラミネート構造を有する請求項1乃至13のいずれかに記載の二次電池。

[請求項15] 前記外装体がアルミニウムラミネートフィルムである請求項13に記載の二次電池。

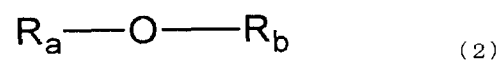
[請求項16] 下記式(1)で表される鎖状フッ素化エステル化合物と、下記式(2)で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含むことを特徴とする二次電池用電解液；

[化3]



(式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)

[化4]



(式(2)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)

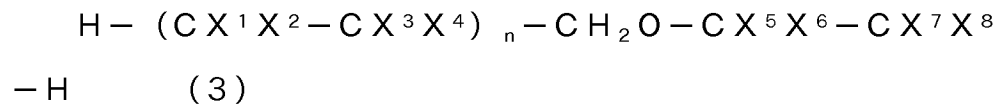
[請求項17] R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素置換アルキル基である請

求項 16 に記載の二次電池用電解液。

[請求項18] R_1 がアルキル基であり、 R_2 がフッ素置換アルキル基である請求項 16 に記載の二次電池用電解液。

[請求項19] R_1 がフッ素置換アルキル基であり、 R_2 がアルキル基である請求項 16 に記載の二次電池用電解液。

[請求項20] 前記鎖状フッ素化エーテル化合物は、下記式 (3) で表される請求項 16 乃至 19 のいずれかに記載の二次電池用電解液；



(式 (3) において、 n は 1、2、3 または 4 であり、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも 1 つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも 1 つはフッ素原子である。) 。

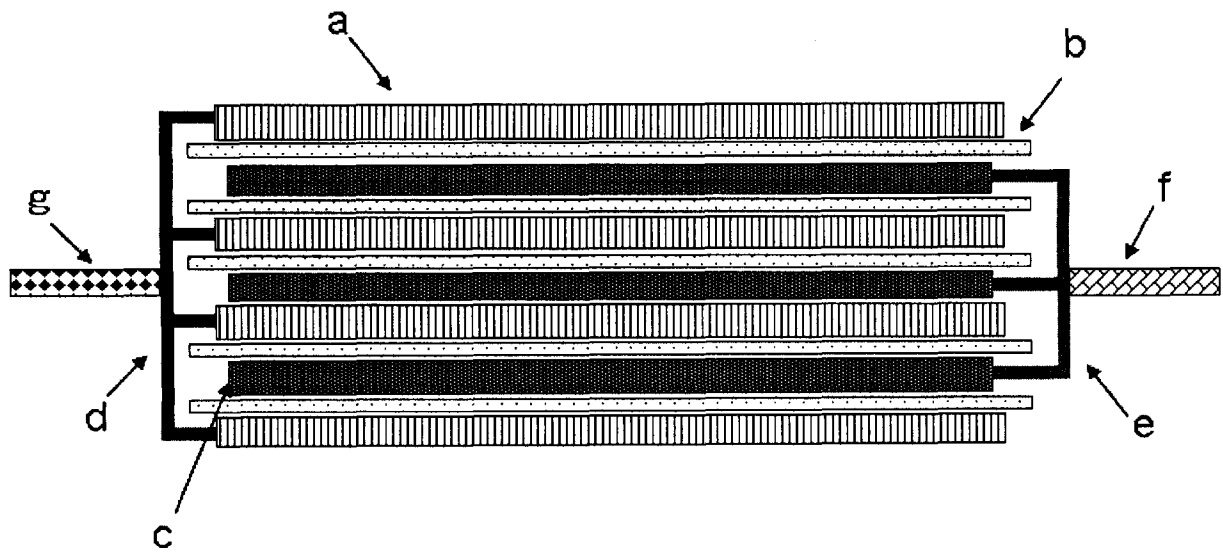
[請求項21] 前記電解液は、さらに、カーボネート化合物を含む請求項 16 乃至 20 のいずれかに記載の二次電池用電解液。

[請求項22] 前記鎖状フッ素化エステル化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して 1 ～ 15 体積%であり、

前記鎖状フッ素化エーテル化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して 10 ～ 35 体積%であり、

前記カーボネート化合物の含有量が前記鎖状フッ素化エステル化合物と前記鎖状フッ素化エーテル化合物と溶媒との総量に対して 30 ～ 89 体積%である請求項 21 に記載の二次電池用電解液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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, H01M2/02, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0569

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2010-86914 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010),	1-3, 7-12, 14, 16-22
Y	claims; paragraphs [0024] to [0042], [0087] to [0091], [0105]; examples 6 to 10, 12 to 16 (Family: none)	4-6, 13, 15
X	JP 2008-257988 A (Daikin Industries, Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008),	1-3, 7-12, 14, 16-22
Y	claims; paragraphs [0020] to [0046], [0090] to [0096], [0105]; examples 1, 6 to 17; paragraph [0157] (Family: none)	4-6, 13, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 November, 2011 (25.11.11)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2011 (06.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072036

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 2009-152037 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims 1 to 3, 6; paragraphs [0016] to [0039], [0066] (Family: none)	4-6, 13, 15
Y	JP 2006-12576 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claim 3; paragraphs [0014] to [0024], [0026] (Family: none)	4-6, 13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072036

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01M10/0569(2010.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01)i, H01M2/02 (2006.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/133 (2010.01)i, H01M4/136 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/38 (2006.01)i, H01M4/48 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0569 (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（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M2/02, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0569

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2010-86914 A（ダイキン工業株式会社）2010.04.15, 特許請求の範囲, [0024]-[0042], [0087]-[0091], [0105], 実施例 6-10, 12-16（ファミリーなし）	1-3, 7-12, 14, 16-22
Y		4-6, 13, 15
X	JP 2008-257988 A（ダイキン工業株式会社）2008.10.23, 特許請求の範囲, [0020]-[0046], [0090]-[0096], [0105], 実施例 1, 6-17, [0157]（ファミリーなし）	1-3, 7-12, 14, 16-22
Y		4-6, 13, 15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

土橋 敬介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 8 3 9

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
Y	JP 2009-152037 A (日立マクセル株式会社) 2009.07.09, 請求項 1-3, 6, [0016]-[0039], [0066] (ファミリーなし)	4-6, 13, 15
Y	JP 2006-12576 A (信越化学工業株式会社) 2006.01.12, 請求項 3, [0014]-[0024], [0026] (ファミリーなし)	4-6, 13, 15