

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/202845 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006125

(22) 国際出願日: 2020年2月17日(17.02.2020)

(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 2019-066976 2019年3月29日(29.03.2019) JP

(71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
大阪府大阪市中央区城見2丁目1
番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 蚊野 聡 (KANO Akira). 岡崎
倫久 (OKAZAKI Tomohisa). 宮前 亮平
(MIYAMAE Ryohei).

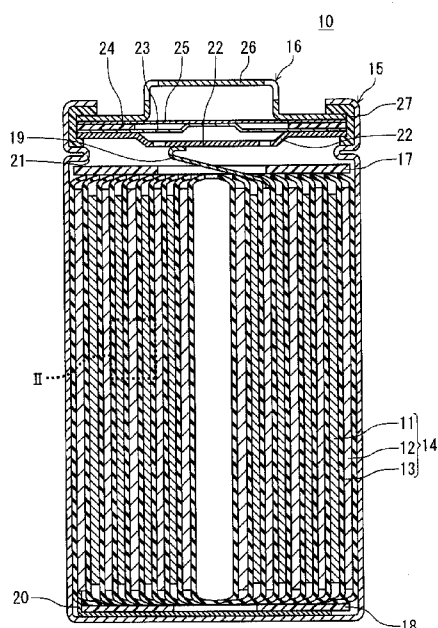
(74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特
許事務所 (KAWASAKI, HASHIMOTO AND
PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区
北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte having lithium ion conductivity, wherein a solvent in the non-aqueous electrolyte comprises a first ether compound represented by general formula (1): $R1-(OCH_2CH_2)_n-OR2$ (wherein R1 and R2 independently represent an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms; and n represents 1 to 3) and a second ether compound represented by general formula (2): $C_{a1}H_{b1}F_{c1}O_{d1}(CF_2OCH_2)C_{a2}H_{b2}F_{c2}O_{d2}$ (wherein $a1 \geq 1$, $a2 \geq 0$, $b1 \leq 2a1$, $b2 \leq 2a2$, $c1 = (2a1+1)-b1$, $c2 = (2a2+1)-b2$, $d1 \geq 0$, and $d2 \geq 0$) and having a fluorination rate of 60% or more. The total amount of the first ether compound and the second ether compound is 80% by volume or more relative to the whole amount of the solvent.

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)）

(57) 要約：正極と、負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、非水電解質中の溶媒は、一般式（1）： $R_1 - (OCH_2CH_2)_n - OR_2$ （式（1）中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1～3である。）で表される第1エーテル化合物と、一般式（2）： $C_{a1}H_{b1}F_{c1}O_{d1}(CF_2OCH_2)C_{a2}H_{b2}F_{c2}O_{d2}$ （式（2）中、 $a_1 \geq 1$ 、 $a_2 \geq 0$ 、 $b_1 \leq 2a_1$ 、 $b_2 \leq 2a_2$ 、 $c_1 = (2a_1 + 1) - b_1$ 、 $c_2 = (2a_2 + 1) - b_2$ 、 $d_1 \geq 0$ 、 $d_2 \geq 0$ である。）で表されるフッ素化率が60%以上の第2エーテル化合物とを含む。第1エーテル化合物および第2エーテル化合物の合計量の比率は、溶媒の80体積%以上である。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム金属を負極活物質として用いる非水電解質二次電池に関し、より詳しくは非水電解質の改良に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、例えば、パソコンおよびスマートフォン等のＩＣＴ（Information and Communication Technology）用、車載用、ならびに蓄電用等の用途に用いられている。このような用途において、非水電解質二次電池には、さらなる高容量化が求められる。高容量の非水電解質二次電池としては、リチウムイオン電池が知られている。リチウムイオン電池の高容量化は、負極活物質として、例えば、黒鉛とケイ素化合物等の合金活物質とを併用することにより達成され得る。

[0003] リチウムイオン電池に関しては、サイクル特性等の電池特性を向上させる観点から、電解質と溶媒とを含む非水電解質について様々な検討がなされている。

[0004] 例えば、特許文献１では、含フッ素溶媒と、環状カルボン酸エステル化合物と、飽和環状カーボネート化合物と、特定の構造を有するリチウム塩とを含む非水電解液が提案されている。

[0005] 特許文献２では、炭素を負極活物質、硫黄系電極活物質を正極活物質とする二次電池において、エーテルとリチウム金属塩とが錯体を形成した溶媒和イオン液体と、ハイドロフルオロエーテルとを含む電解液を用いることが提案されている。

[0006] 特許文献３では、特定の構造を有するハイドロフルオロエーテルと、鎖状エーテルと、鎖状カーボネートと、特定の構造を有するリチウム塩とを含む非水電解液が用いられている。

[0007] しかし、リチウムイオン電池の高容量化は限界に達しつつある。そこで、リチウムイオン電池を超える高容量の非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が有望視されている。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、このリチウム金属は放電時に非水電解質中に溶解する。このようなリチウム金属の析出と溶解によって、充放電が行われる。なお、リチウム二次電池は、リチウム金属二次電池と呼ばれることもある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2017-107639号公報

特許文献2：特開2014-112526号公報

特許文献3：特開2001-93572号公報

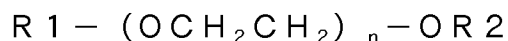
発明の概要

発明が解決しようとする課題

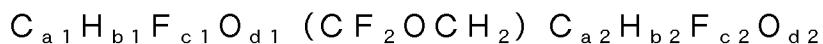
[0009] しかし、リチウムイオン電池に適した非水電解質を、リチウム金属を負極活物質として用いる非水電解質二次電池に採用したとしても、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることは容易ではない。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の一側面は、正極と、負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備え、前記負極では、充電によりリチウム金属が析出し、放電により前記非水電解質中に前記リチウム金属が溶解し、前記非水電解質は、電解質塩と、溶媒と、を含み、前記溶媒は、一般式（1）：



（式（1）中、R1およびR2は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であり、nは1～3である。）で表される第1エーテル化合物と、一般式（2）：



（式（2）中、 $a1 \geq 1$ 、 $a2 \geq 0$ 、 $b1 \leq 2a1$ 、 $b2 \leq 2a2$ 、 $c1 =$

($2a_1 + 1$) - b_1 、 $c_2 = (2a_2 + 1) - b_2$ 、 $d_1 \geq 0$ 、 $d_2 \geq 0$ である。)で表されるフッ素化率が60%以上の第2エーテル化合物と、を含み、前記溶媒に占める、前記第1エーテル化合物および前記第2エーテル化合物の合計量の比率は、80体積%以上である、非水電解質二次電池に関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、リチウム金属を負極活物質として用いる非水電解質二次電池（以下、リチウム金属二次電池と称する。）のサイクル特性を向上させることができる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示の一実施形態に係るリチウム金属二次電池を模式的に示す縦断面図である。

[図2]リチウム金属二次電池の完全放電状態における図1のIIの領域を模式的に示す拡大断面図である。

[図3]リチウム金属二次電池の充電状態における図1のIIの領域を模式的に示す拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池は、いわゆるリチウム金属二次電池に関し、正極と、負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備える。負極では、充電によりリチウム金属が析出し、放電により非水電解質中にリチウム金属が溶解する。リチウム金属二次電池では、例えば、可逆容量の50%以上、更には80%以上もしくは実質的に100%がリチウム金属の析出と溶解により発現される。

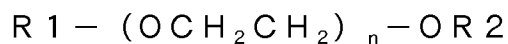
[0014] リチウム金属二次電池では、リチウム金属がほぼ常態的に負極に存在する。リチウム金属は、極めて高い還元力を有しており、非水電解質と副反応を

起こし易い。また、負極では、充電時に、非水電解質に含まれる成分の分解および／または反応により、SEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜が形成される。リチウム金属二次電池では、リチウム金属の析出とSEI被膜の形成とが並行して進行するため、SEI被膜の厚みが不均一になり、充電反応も不均一になり易い。充電反応が不均一になると、リチウム金属が局所的にデンドライト状に析出し、リチウム金属の一部が孤立し得るだけでなく、リチウム金属の表面積が増大し、非水電解質との副反応がさらに増加する。その結果、放電容量の低下が顕著になり、サイクル特性が低下し得る。

[0015] また、リチウム金属二次電池では、負極におけるリチウム金属の析出および溶解により充放電が行われるため、充放電に伴う負極の体積変化が特に顕著である。充電時に負極が大きくなると、正極および負極を含む電極群が膨張し得る。リチウム金属がデンドライト状に不均一に析出すると、電極群の膨張量が大きくなり、そのときに発生する応力の影響で、電極に亀裂が生じたり、電極が切断されたりすることがある。このような電極の損傷によってサイクル特性が大きく低下することもある。

[0016] 以上より、リチウム金属二次電池のサイクル特性を向上させるには、リチウム金属と非水電解質との副反応を抑制するとともに、デンドライト状のリチウム金属の析出を抑制することが望まれる。

[0017] ここで、非水電解質は、電解質塩と、溶媒とを含み、溶媒は、一般式(1)：



(式(1)中、R1およびR2は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であり、nは1～3である。)で表される第1エーテル化合物を含む。

[0018] エーテルの最低空軌道(LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)は、高いエネルギー準位に存在する。そのため、エーテルは強い還元力を有するリチウム金属と接触しても還元分解されにくい。さらに、エーテル骨格中の酸素は、リチウムイオンと強く相

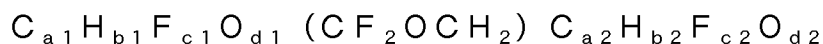
互作用するため、非水電解質中に電解質塩として含まれるリチウム塩を容易に溶解させ得る。

[0019] 第1エーテル化合物は、リチウム金属と非水電解質との副反応を抑制し、かつリチウム塩の溶媒への溶解性を高める点で、リチウム金属二次電池の非水電解質の溶媒として適していると考えられる。しかし、実際には、第1エーテル化合物のみを溶媒として使用すると、充放電反応が不均一になり、サイクル特性が低下する。これは、第1エーテル化合物とリチウムイオンとの相互作用が強過ぎて、リチウムイオンに対するエーテルの脱溶媒和エネルギーが大きくなるためと考えられる。

[0020] エーテルの脱溶媒和エネルギーが大きいと、エーテル分子によりリチウムイオンが捕捉された状態となり、負極表面においてリチウムイオンがリチウム金属に還元されにくくなる。このような状態で、負極表面において、一旦、局所的にリチウム金属が析出すると、SEI被膜の厚みにばらつきが生じ易くなる。そのため、負極全体で充電反応が不均一になるものと考えられる。しかも、局所的に充電反応が優先的に起こる部分が生じるため、リチウム金属がデンドライト状に析出し易い。デンドライト状のリチウム金属の形成により、副反応がより促進され、充放電反応はさらに不均一になる。

[0021] 一方、非水電解質の溶媒として、第1エーテル化合物と共に以下の第2エーテル化合物を用いる場合、リチウム金属二次電池において充放電反応がより均一に進行するようになる。

[0022] 第2エーテル化合物は、一般式(2)：



(式(2)中、 $a1 \geq 1$ 、 $a2 \geq 0$ 、 $b1 \leq 2a1$ 、 $b2 \leq 2a2$ 、 $c1 = (2a1 + 1) - b1$ 、 $c2 = (2a2 + 1) - b2$ 、 $d1 \geq 0$ 、 $d2 \geq 0$ である。)で表されるフッ素化率が60%以上のフッ素化エーテル化合物である。

[0023] 第2エーテル化合物を用いることで、エーテル骨格中の酸素のリチウムイオンとの相互作用を小さくことができる。第2エーテル化合物に含まれるフ

ッ素原子は、自らの強い電気陰性度により、第2エーテル化合物の分子全体の電子を内核側へ引き寄せる働きを有する。エーテルへのフッ素の導入により、本来、リチウムイオンと相互作用するはずのエーテル骨格中の酸素の非共有電子対の軌道準位が低下する。軌道間の重なりが緩和されるため、リチウムイオンとエーテルとの間の相互作用は弱められる。第2エーテル化合物にはリチウムイオンが捕捉されにくいため、負極表面においてリチウムイオンがリチウム金属に還元され易くなる。そのため、充電時に負極にリチウム金属が析出するにも拘わらず、より均一なSEI被膜を形成することができ、デンドライト状のリチウム金属の形成が抑制される。したがって、リチウム金属と非水電解質との副反応が抑制され、充放電反応がより均一に進行するようになる。

[0024] 均一なSEI被膜が形成され、リチウム金属と非水電解質との副反応が抑制され、より均一な充放電反応が進行する場合、デンドライト状のリチウム金属の析出も抑制され、電極群の膨張収縮による体積変化も抑制される。

[0025] なお、本開示において、第2エーテル化合物のフッ素化率とは、第2エーテル化合物に含まれるフッ素原子と水素原子の合計個数に占めるフッ素原子の個数比率を百分率(%)で表したものである。したがって、フッ素化率は、第2エーテル化合物のフッ素原子を全て水素原子に置き換えたエーテルにおける、フッ素原子による水素原子の置換割合を百分率(%)で表したものと同一意味になる。

[0026] 溶媒に占める、第1エーテル化合物および第2エーテル化合物の合計量の比率は80体積%以上である。合計量の比率が80体積%を下回ると、既述の効果が得られにくくなり、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることが困難になる。

[0027] 以下に、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成について、より詳細に説明する。

[0028] [非水電解質]

非水電解質としては、リチウムイオン伝導性を有するものが使用される。

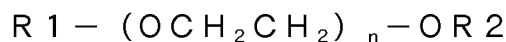
非水電解質は、電解質塩と溶媒とを含む。溶媒としては、非水溶媒が用いられる。電解質塩にはリチウム塩が用いられる。非水電解質は、液状であってもよいし、ゲル状であってもよい。液状の非水電解質は、電解質塩を溶媒に溶解させることにより調製される。

[0029] ゲル状の非水電解質は、液状の非水電解質（非水電解液）と、マトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。このようなポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、および／またはポリエーテル樹脂等が挙げられる。

[0030] 溶媒は、第1エーテル化合物と第2エーテル化合物とを含む。なお、溶媒は、第1エーテル化合物および第2エーテル化合物以外の他の溶媒を含んでいてもよい。

[0031] (溶媒)

第1エーテル化合物は、一般式(1)：



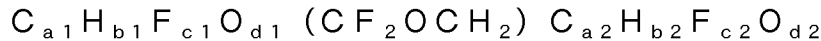
で表される鎖状エーテル化合物である。

[0032] 式(1)中、R1およびR2は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくは、炭素数1～2のアルキル基である。また、nは1～3であり、好ましくは1～2である。R1、R2およびnが前記範囲のとき、第1エーテル化合物中の酸素とリチウムイオンとの適度な相互作用が得られるため、非水電解質中のリチウム塩の溶解性が高くなる。同時に、非水電解質の高い流動性と高いリチウムイオン伝導性も確保される。

[0033] 第1エーテル化合物の具体例としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。第1エーテル化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

。

[0034] 第2エーテル化合物は、一般式(2)：



表されるフッ素化エーテル化合物である。

[0035] 式(2)中、 $a1 \geq 1$ 、 $a2 \geq 0$ 、 $b1 \leq 2a1$ 、 $b2 \leq 2a2$ 、 $c1 = (2a1 + 1) - b1$ 、 $c2 = (2a2 + 1) - b2$ 、 $d1 \geq 0$ 、 $d2 \geq 0$ である。また、第2エーテル化合物のフッ素化率は、60%以上、好ましくは65%以上である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $b1$ 、 $b2$ 、 $c1$ 、 $c2$ 、 $d1$ 、 $d2$ およびフッ素化率が前記範囲を満たすとき、第2エーテル化合物中の酸素とリチウムイオンとの相互作用が弱まるため、負極において、リチウムイオンがリチウム金属に還元され易くなり、より均一なSEI被膜を形成することができる。また、非水電解質の高い流動性と高いリチウムイオン伝導性を確保することもできる。さらに、正極と非水電解質との界面で起こり得る第1エーテル化合物の酸化分解反応を抑制し、正極を保護することができる。酸化分解反応は、次のような理由により抑制されと考えられる。LUMOが高いエネルギー準位に存在する第1エーテル化合物は、耐還元性は高いが耐酸化性が低く、正極と非水電解質との界面で酸化分解しやすい性質を有する。一方、第2エーテル化合物のフッ素化部位は、正極材料表面の遷移金属と相互作用し易い。このような相互作用により、第1エーテル化合物の酸化分解反応が抑制されるものと考えられる。

[0036] 第2エーテル化合物としては、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。第2エーテル化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 溶媒に占める第1エーテル化合物および第2エーテル化合物の合計量の比率は、80体積%以上であり、好ましくは90体積%以上、より好ましくは95体積%以上である。このとき、第1エーテル化合物および第2エーテル

化合物を併用することにより得られる効果が顕著に発揮され易く、よりサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

[0038] 溶媒中の第1エーテル化合物の体積 V_1 と、第2エーテル化合物の体積 V_2 との体積比： V_1/V_2 は、好ましくは $1/0.5$ から $1/4$ であり、より好ましくは $1/0.5$ から $1/2$ である。体積比： V_1/V_2 が前記範囲のとき、リチウム塩の溶媒への溶解性が高くなるとともに、リチウム金属と非水電解質との副反応を抑制し易くなる。また、充放電反応がより均一化されること、およびデンドライト状のリチウム金属の生成が抑制されることにより、電極の膨張収縮による体積変化も抑制できる。したがって、リチウム金属二次電池におけるサイクル特性が向上する。

[0039] 体積比： V_1/V_2 は、第2エーテル化合物のフッ素化率等に応じて適宜調節される。

なお、本開示において、溶媒全体に占める各溶媒の比率は、 25°C における体積基準の比率（体積％）とする。

[0040] 非水電解質の溶媒は、第1エーテル化合物および第2エーテル化合物以外の他の溶媒を含んでいてもよい。例えば、エステル、エーテル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体が挙げられる。非水電解質は、他の溶媒を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。ハロゲン置換体は、少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換した構造を有する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および／またはヨウ素原子等が挙げられる。ただし、エーテルのハロゲン置換体は、フッ素原子を有さず、フッ素原子以外のハロゲン原子を有する。

[0041] エステルとしては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、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、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、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ

る。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、フルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0042] エーテルとしては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、第1エーテル化合物以外の鎖状エーテルを用いることができる。例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン等が挙げられる。

[0043] ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。アミドとしては、例えば、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。

ただし、非水電解質に用いられる溶媒は、これらに限定されるものではない。

[0044] (電解質塩)

本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池においては、非水電解質に含まれる電解質塩として、リチウム塩が用いられる。リチウム塩は、リチウムイオンとアニオンとの塩である。非水電解質において、リチウム塩は溶媒に溶解している。そのため、非水電解質には、通常、リチウム塩が、リチウムイオンとアニオンとに解離した状態で含まれている。

- [0045] リチウム塩としては、リチウム金属二次電池の非水電解質に利用される公知のものが使用できる。アニオンとしては、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 SCN^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、イミド類のアニオン、オキサレート類のアニオン等が挙げられる。非水電解質は、これらのアニオンを一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。
- [0046] イミド類のアニオンとしては、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})^-$ （ m および n は、それぞれ独立して0以上の整数である。）等が挙げられる。 m および n は、それぞれ、0～3であってもよく、0、1または2であってもよい。イミド類のアニオンは、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ であってもよい。なお、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ は FSI^- と表され、リチウムイオンと FSI^- との塩であるリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドは LiFSI と表されることがある。
- [0047] オキサレート類のアニオンは、ホウ素および／またはリンを含有してもよい。オキサレート類のアニオンとしては、ビスオキサレートボレートアニオン、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等が挙げられる。
- [0048] リチウム金属がデンドライト状に析出するのを抑制する観点から、非水電解質は、イミド類のアニオン、 PF_6^- 、およびオキサレート類のアニオンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。オキサレート類のアニオンを含む非水電解質を用いると、オキサレート類のアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な析出に伴う不均一な充放電反応の進行を抑制できる。リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出する効果が高まることから、ビスオキサレートボレートアニオン、および／または $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ を用いてもよい。また、オキサレート類のアニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンは、 PF_6^- 、および／またはイミド類のアニオンであってもよい。
- [0049] なかでも、負極で均一なSEI被膜を形成し、デンドライト状のリチウム

金属の析出を効果的に抑制することができる点で、 LiFSI を用いることが好ましい。また、非水電解質の粘性低下と低コスト化の観点から、 LiFSI と共に、リチウムイオンと PF_6^- との塩であるヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)を含むことが好ましい。

[0050] 電解質塩が、 LiFSI と LiPF_6 とを含むとき、非水電解質中の LiFSI のモル濃度 $M1$ と、 LiPF_6 のモル濃度 $M2$ との比： $M1/M2$ は、 $1/0.5$ から $1/9$ であることが好ましく、 $1/2$ から $1/5$ であることがより好ましい。このとき、より均一なSEI被膜が形成され、均一な充放電反応が起こり易くなる。

[0051] また、電解質塩としては、リチウムイオンと $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ との塩であるリチウムジフルオロビスオキサレートボレート(LiFOB)を含むことが好ましい。リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなるため、リチウム金属の局所的な析出に伴う不均一な充放電反応の進行を抑制できると考えられる。

[0052] 非水電解質中の電解質塩の濃度は、 0.8 mol/L から 3 mol/L であることが好ましい。より好ましくは 0.8 mol/L から 1.8 mol/L である。電解質塩の濃度がこのような範囲である場合、非水電解質の高いリチウムイオン伝導性を確保することができる。非水電解質中の電解質塩の濃度がこのような範囲である場合にも、第1エーテル化合物を用いることでリチウム塩を溶媒に容易に溶解させることができる。また、第2エーテル化合物により、リチウムイオンに溶媒和する溶媒分子の数を低減することができる。充放電反応を効率よく行うことができる。

[0053] ここで、電解質塩の濃度は、解離したリチウム塩の濃度と未解離のリチウム塩の濃度との合計である。非水電解質中のアニオンの濃度を、上記のリチウム塩の濃度の範囲としてもよい。

[0054] (添加剤)

非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤は、負極上に被膜を形成するものであってもよい。添加剤に由来する被膜が負極上に形成されることに

より、充放電反応がより均一に進行し易くなるとともに、デンドライト状のリチウム金属の生成が抑制され易くなる。そのため、充放電に伴う負極の体積変化を抑制する効果がさらに高まり、サイクル特性の低下をさらに抑制することができる。このような添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチルカーボネート等が挙げられる。添加剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい

[0055] リチウム金属二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、を備える。正極と負極との間には、通常、セパレータが配置される。以下に、リチウム金属二次電池の構成について、図面を参照しながら説明する。

[0056] 図1は、本開示の一実施形態に係るリチウム金属二次電池を模式的に示す縦断面図である。図2および図3は、図1のIIの領域を模式的に示す拡大断面図である。

[0057] リチウム金属二次電池10は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に収容された巻回式の電極群14および図示しない非水電解質とを備える円筒形電池である。電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体15と、ケース本体15の開口部を封口する封口体16とで構成される。ケース本体15と封口体16の間には、ガスケット27が配置されており、これにより電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体15内において、電極群14の巻回軸方向の両端部には、絶縁板17、18がそれぞれ配置されている。

[0058] ケース本体15は、例えば、ケース本体15の側壁を部分的に外側からプレスして形成された段部21を有する。段部21は、ケース本体15の側壁に、ケース本体15の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。この場合、段部21の開口部側の面で封口体16が支持される。

[0059] 封口体16は、フィルタ22、下弁体23、絶縁部材24、上弁体25およびキャップ26を備えている。封口体16では、これらの部材がこの順序で積層されている。封口体16は、キャップ26がケース本体15の外側に

位置し、フィルタ 2 2 がケース本体 1 5 の内側に位置するように、ケース本体 1 5 の開口部に装着される。封口体 1 6 を構成する上記の各部材は、例えば、円板形状またはリング形状である。絶縁部材 2 4 を除く各部材は、互いに電氣的に接続している。

[0060] 電極群 1 4 は、正極 1 1 と負極 1 2 とセパレータ 1 3 とを有する。正極 1 1、負極 1 2 およびセパレータ 1 3 は、いずれも帯状である。帯状の正極 1 1 および負極 1 2 の幅方向が巻回軸と平行となるように、正極 1 1 および負極 1 2 は、これらの電極の間にセパレータ 1 3 を介在させた状態で渦巻状に巻回されている。電極群 1 4 の巻回軸に垂直な断面においては、正極 1 1 と負極 1 2 とは、これらの電極間にセパレータ 1 3 を介在させた状態で、電極群 1 4 の半径方向に交互に積層された状態である。

[0061] 正極 1 1 は、正極リード 1 9 を介して、正極端子を兼ねるキャップ 2 6 と電氣的に接続されている。正極リード 1 9 の一端部は、例えば、正極 1 1 の長さ方向の中央付近に接続されている。正極 1 1 から延出した正極リード 1 9 は、絶縁板 1 7 に形成された図示しない貫通孔を通して、フィルタ 2 2 まで延びている。正極リード 1 9 の他端は、フィルタ 2 2 の電極群 1 4 側の面に溶接されている。

[0062] 負極 1 2 は、負極リード 2 0 を介して負極端子を兼ねるケース本体 1 5 と電氣的に接続されている。負極リード 2 0 の一端部は、例えば、負極 1 2 の長さ方向の端部に接続されており、他端部は、ケース本体 1 5 の内底面に溶接されている。

[0063] 図 2 に示すように、正極 1 1 は、正極集電体 1 1 0 と、正極集電体 1 1 0 の双方の表面に配置された正極合材層 1 1 1 とを備える。負極 1 2 は、負極集電体 1 2 0 を備えている。図 2 には、完全放電状態における断面を、図 3 には、充電状態における断面を示す。リチウム金属二次電池 1 0 の負極 1 2 では、充電によりリチウム金属 1 2 1 が析出し、析出したリチウム金属 1 2 1 は、放電により、非水電解質中に溶解する。

[0064] 以下に、リチウム金属二次電池の非水電解質以外の構成についてより具体

的に説明する。非水電解質以外の構成については、リチウム金属二次電池で用いられる公知のものを特に制限なく利用できる。

[0065] [正極]

正極 1 1 は、例えば、正極集電体 1 1 0 と、正極集電体 1 1 0 上に形成された正極合材層 1 1 1 とを備える。正極合材層 1 1 1 は、正極集電体 1 1 0 の双方の表面に形成されていてもよい。正極合材層 1 1 1 は、正極集電体 1 1 0 の一方の表面に形成されていてもよい。例えば、正極リード 1 9 を接続する領域、および／または負極 1 2 と対向しない領域では、正極集電体 1 1 0 の一方の表面のみに正極合材層 1 1 1 を形成してもよい。

[0066] 正極合材層 1 1 1 は、正極活物質を必須成分として含んでおり、導電材および／または結着材を任意成分として含むことができる。正極合材層 1 1 1 は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。正極集電体 1 1 0 と正極合材層 1 1 1 との間には、必要に応じて、導電性の炭素材料を配置してもよい。

[0067] 正極 1 1 は、例えば、正極合材層 1 1 1 の構成成分と分散媒とを含むスラリーを、正極集電体 1 1 0 の表面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより得られる。分散媒としては、水、および／または有機媒体等が挙げられる。正極集電体 1 1 0 の表面には、必要に応じて、導電性の炭素材料を塗布してもよい。

[0068] 正極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出する材料が挙げられる。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、および／または遷移金属硫化物が挙げられる。平均放電電圧が高く、コスト的に有利である観点から、正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であってもよい。

[0069] リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Y、Z r、W等が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。遷移金属元素は、C o、N i、および／またはM nであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、必要に応じて、一種ま

たは二種以上の典型金属元素を含むことができる。典型金属元素としては、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等が挙げられる。典型金属元素は、Al等であってもよい。

[0070] 正極活物質の結晶構造は特に制限されないが、空間群R-3mに属する結晶構造を有する正極活物質を用いてもよい。このような正極活物質は、充放電に伴う格子の膨張収縮が比較的小さいため、上記非水電解質中でも劣化しにくく、優れたサイクル特性が得られ易い。空間群R-3mに属する結晶構造を有する正極活物質は、例えば、NiとCoとMnおよび／またはAlとを含むものであってもよい。このような正極活物質において、Ni、Co、Mn、およびAlの原子数の合計に占めるNiの比率は、50原子%以上であってもよい。例えば、正極活物質がNi、Co、およびAlを含む場合、Niの比率は、50原子%以上であってもよく、80原子%以上であってもよい。正極活物質が、Ni、CoおよびMnを含む場合、Niの比率は、50原子%以上であってもよい。

[0071] 導電材は、例えば、炭素材料である。炭素材料としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、および黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。正極合材層111は、導電材を一種または二種以上含んでもよい。これらの炭素材料から選択された少なくとも一種を、正極集電体110と正極合材層111との間に存在させる導電性の炭素材料として用いてもよい。

[0072] 結着材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体等が挙げられる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。正極合材層111は、結着材を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0073] 正極集電体110の材質としては、例えば、Al、Ti、Fe等を含む金属材料が挙げられる。金属材料は、Al、Al合金、Ti、Ti合金、およびFe合金等であってもよい。Fe合金は、SUSと呼ばれるステンレス鋼

等であってもよい。正極集電体 110 としては、箔、フィルム等が挙げられる。正極集電体 110 は、多孔質であってもよい。例えば、金属メッシュ等を正極集電体 110 として用いてもよい。

[0074] [負極]

リチウム金属二次電池 10 の負極 12 では、充電によりリチウム金属 121 が析出する。より具体的には、正極から非水電解質に放出されたリチウムイオンが、充電により、負極 12 で電子を受け取ってリチウム金属 121 になり、負極 12 に析出する。負極 12 で析出したリチウム金属 121 は、放電により非水電解質中にリチウムイオンとして溶解する。

[0075] 負極 12 は、負極集電体 120 を備えている。負極集電体 120 は、通常、導電性シートで構成される。導電性シートは、リチウム金属またはリチウム合金で構成してもよく、リチウム金属およびリチウム合金以外の導電性材料で構成してもよい。導電性材料は、金属、および合金等の金属材料であってもよい。金属材料は、リチウムと反応しない材料であってもよい。より具体的には、リチウムと合金および金属間化合物のいずれも形成しない材料であってもよい。このような金属材料は、例えば、銅、ニッケル、鉄、およびこれらの金属元素を含む合金等である。合金としては、銅合金、SUS 等でもよい。高い導電性を有することで、高容量および高い充放電効率を確保し易い観点から、金属材料は、銅および／または銅合金であってもよい。導電性シートは、これらの導電性材料を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0076] 導電性シートとしては、箔、フィルム等が利用される。導電性シートは、多孔質であってもよい。高い導電性を確保し易い観点から、導電性シートは、金属箔でもよく、銅を含む金属箔でもよい。このような金属箔は、銅箔または銅合金箔でもよい。金属箔中の銅の含有量は、50質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよい。金属箔としては、特に、金属元素として実質的に銅のみを含む銅箔を用いてもよい。

[0077] なお、高い体積エネルギー密度を確保し易いことから、負極 12 は、リチ

ウム金属二次電池 10 の完全放電状態において、負極集電体 120 のみを含んでいてもよい。この場合、負極集電体 120 は、リチウムと反応しない材料で構成してもよい。また、高い充放電効率を確保し易い観点から、完全放電状態において、負極 12 は、負極集電体 120 と、負極集電体 120 の表面に配された負極活物質層とを備えていてもよい。なお、電池を組み立てる際に、負極集電体 120 のみを負極 12 として用いてもよく、負極活物質層と負極集電体 120 とを備える負極 12 を用いてもよい。

[0078] 負極活物質層に含まれる負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料等が挙げられる。負極活物質としては、リチウムイオン電池で使用される負極活物質を用いてもよい。リチウム合金としては、例えば、リチウム－アルミニウム合金等が挙げられる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料としては、例えば、炭素材料、合金系材料等が挙げられる。炭素材料としては、例えば、黒鉛材料、ソフトカーボン、ハードカーボン、および／または非晶質炭素等が挙げられる。合金系材料としては、例えば、ケイ素および／またはスズを含む材料が挙げられる。合金系材料としては、例えば、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素化合物、スズ単体、スズ合金、および／またはスズ化合物等が挙げられる。ケイ素化合物およびスズ化合物のそれぞれとしては、酸化物、および／または窒化物等が挙げられる。

[0079] 負極活物質層は、電析または蒸着等の気相法を利用して負極活物質を負極集電体 120 の表面に堆積させることにより形成してもよい。また、負極活物質と結着材と必要に応じて他の成分とを含む負極合材を負極集電体 120 の表面に塗布することにより形成してもよい。他の成分としては、導電剤、増粘剤、および／または添加剤等が挙げられる。

負極活物質層の厚さは、特に限定されず、リチウム金属二次電池の完全放電状態において、例えば、 $30\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、負極集電体 120 の厚さは、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0080] 本開示において、リチウム金属二次電池の完全放電状態とは、電池の定格

容量をCとすると、 $0.05 \times C$ 以下の充電状態 (SOC: State of Charge) となるまで放電させた状態をいう。例えば0.05Cの定電流で下限電圧まで放電した状態をいう。下限電圧は、例えば2.5Vである。

[0081] 負極12は、さらに保護層を含むことができる。保護層は、負極集電体120の表面に形成してもよく、負極12が負極活物質層を有する場合には負極活物質層の表面に形成してもよい。保護層は、電極の表面反応をより均一にする効果があり、負極においてリチウム金属121がより均一に析出し易くなる。保護層は、例えば、有機物、および／または無機物等で構成できる。これらの材料としては、リチウムイオン伝導性を阻害しないものが使用される。有機物としては、リチウムイオン伝導性を有するポリマー等が挙げられる。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、および／またはポリメタクリル酸メチル等が例示される。無機物としては、セラミックス、固体電解質等が挙げられる。セラミックスとしては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および／または MgO 等が挙げられる。

[0082] 保護層を構成する固体電解質としては、特に制限されず、硫化物系固体電解質、リン酸系固体電解質、ペロブスカイト系固体電解質、および／またはガーネット系固体電解質等を挙げることができる。これらのうち、比較的低コストで、入手も容易であることから、硫化物系固体電解質、および／またはリン酸系固体電解質を用いてもよい。

[0083] 硫化物系固体電解質としては、硫黄成分を含有し、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されない。硫化物系固体電解質は、例えば、Sと、Liと、第3元素とを含んでもよい。第3元素としては、例えば、P、Ge、B、Si、I、Al、Ga、およびAsからなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。硫化物系固体電解質としては、具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等を挙げることができる。

[0084] リン酸系固体電解質としては、リン酸成分を含有し、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。リン酸系固体電解質としては、例えば $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等の $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、および $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。Al の係数 x は、例えば、 $0 < x < 2$ であり、 $0 < x \leq 1$ であってもよい。

[0085] [セパレータ]

セパレータ 13 には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートとしては、例えば、微多孔フィルム、織布、不織布が挙げられる。セパレータの材質としては、特に限定されないが、高分子材料であってもよい。高分子材料としては、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース等が挙げられる。オレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンの少なくとも一方をモノマー単位として含むオレフィン系共重合体等が挙げられる。セパレータ 13 は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、無機フィラー等が挙げられる。

[0086] セパレータ 13 は、形態および／または組成が異なる複数の層を含むものであってもよい。このようなセパレータ 13 は、例えば、ポリエチレン微多孔フィルムとポリプロピレンの微多孔フィルムとの積層体、セルロース繊維を含む不織布と熱可塑性樹脂繊維を含む不織布との積層体であってもよい。微多孔フィルム、織布、不織布等の表面に、ポリアミド樹脂の塗膜が形成されたものをセパレータ 13 として用いてもよい。このようなセパレータ 13 は、高い耐久性を有するため、複数の凸部と接触した状態で圧力が加わっても、損傷が抑制される。また、耐熱性および／または強度を確保する観点から、セパレータ 13 は、正極 11 の対向面側および／または負極 12 との対向面側に、無機フィラーを含む層を備えていてもよい。

[0087] [その他]

負極 12 とセパレータ 13 との間には、リチウム金属 121 を収容する空

間が形成されるように、スペーサを設けることもできる。前記したように、リチウム金属二次電池 10 では、充放電に伴う負極 12 の体積変化が特に顕著である。充電時に負極 12 が大きくなると、正極 11 および負極 12 を含む電極群 14 が膨張し得る。膨張により発生する応力の影響で、電極に亀裂が生じたり、電極が切断されたりすることがある。スペーサを設けることにより、このような電極の損傷を抑制し易くなる。なお、スペーサは、負極 12 とセパレータ 13 との間だけでなく、同時に正極 11 とセパレータ 13 との間に設けてもよい。

[0088] スペーサは、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、第 1 表面と、第 1 表面とは反対側の第 2 表面とを有し、それぞれの表面に突出する複数の凸部を備えた負極集電体 120 を用いることにより、負極 12 とセパレータ 13 との間にスペーサを設けることができる。

[0089] 図示例では、円筒形の電池ケースを備えた円筒形のリチウム金属二次電池について説明したが、本開示に係るリチウム金属二次電池はこの場合に限らない。本開示に係るリチウム金属二次電池は、例えば、角形の電池ケースを備えた角形電池、アルミニウムラミネートシート等の樹脂外装体を備えたラミネート電池等にも適用できる。また、電極群も、巻回型に限らず、例えば、複数の正極と複数の負極とが、正極と負極との間にセパレータが介在するように交互に積層された積層型の電極群であってもよい。

[0090] 一般に、巻回型電極群を用いるリチウム金属二次電池では、充電に伴う負極の膨張による応力の影響で電極に亀裂が生じたり、電極が切断されたりすることがある。また、積層型電極群を用いるリチウム金属二次電池でも、充電に伴う負極の膨張が大きいために、電池の厚みが大幅に増加する。しかし、本開示に係るリチウム金属二次電池では、第 1 エーテル化合物および第 2 エーテル化合物を含む非水電解質を用いることで、負極の膨張を抑制することができる。そのため、巻回型電極群および積層型電極群のいずれを用いる場合でも、サイクル特性を含め、負極の膨張に伴う電池特性の低下を抑制することができる。

[0091] [実施例]

以下、本開示に係るリチウム金属二次電池を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0092] 以下の手順で、図1に示す構造のリチウム金属二次電池を作製した。

(1) 正極11の作製

正極活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを、95:2.5:2.5の質量比で混合した。混合物に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを適量加えて攪拌することにより、正極合材スラリーを調製した。正極活物質としては、Ni、CoおよびAlを含み、空間群R-3mに属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。

[0093] 正極合材スラリーを、正極集電体110としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させた。乾燥物を、ローラーを用いて厚み方向に圧縮した。得られた積層体を、所定の電極サイズに切断することにより、正極集電体110の両面に正極合材層111を備える正極11を作製した。なお、正極11の一部の領域には、正極合材層111を有さない正極集電体110の露出部を形成した。正極集電体110の露出部に、アルミニウム製の正極リード19の一端部を溶接により取り付け付けた。

[0094] (2) 負極12の作製

厚さ10 μ mの電解銅箔を、所定の電極サイズに切断することにより、負極集電体120を形成した。この負極集電体120を負極12として電池の作製に用いた。負極集電体120には、ニッケル製の負極リード20の一端部を溶接により取り付け付けた。

[0095] (3) 非水電解質の調製

表1に示す溶媒に、リチウム塩を所定の濃度となるように溶解させ、液状の非水電解質を調製した。

[0096] (4) 電池の作製

不活性ガス雰囲気中で、上記(1)で得られた正極11と、上記(2)で

得られた負極 1 2 と、これらの間に、セパレータ 1 3 としてのポリエチレン製の微多孔フィルムを介在させた状態で積層した。より具体的には、正極 1 1、セパレータ 1 3、負極 1 2、セパレータ 1 3 の順に積層した。得られた積層体を、渦巻状に巻回することにより電極群 1 4 を作製した。得られた電極群 1 4 を、アルミニウム層を備えるラミネートシートで形成される袋状の外装体に收容し、非水電解質を注入した後、外装体を封止した。このようにしてリチウム金属二次電池を作製した。

[0097] (5) 評価

得られたリチウム金属二次電池について、下記の手順で充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。

まず、25℃の恒温槽内において、リチウム金属二次電池の充電を、以下の条件で行った後、20分間休止して、以下の条件で放電を行った。

[0098] (充電)

0.1 A の電流で、電池電圧が 4.3 V になるまで定電流充電を行い、その後、4.3 V の電圧で電流値が 0.01 A になるまで定電圧充電を行った。

(放電)

0.1 A の電流で電池電圧が 2.5 V になるまで定電流放電を行った。

[0099] 上記充電および放電を 1 サイクルとし、50 サイクルの充放電試験を行った。1 サイクル目の放電容量を測定し、初回放電容量とした。50 サイクル目の放電容量の、初回放電容量に対する比率を、容量維持率 (%) として求め、サイクル特性の指標とした。

[0100] 実施例 1

1, 2-ジメトキシエタン (DME) と、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル ($\text{CHF}_2(\text{CF}_2\text{OCH}_2)_2\text{CF}_3$: フッ素化率 70%、FE-1) とを、それぞれの体積 V1 と体積 V2 との体積比 V1/V2 が 1/2 となるように混合し、溶媒とした。得られた溶媒に、リチウムビススルホニルイミド (LiFSI) を 1 mol/L の

濃度になるよう溶解させ、非水電解質を調製した。上記（４）および（５）にしたがって、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0101] 実施例 2

DME に代えて、1, 2-ジエトキシエタン (DEE) を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0102] 実施例 3

FE-1 に代えて、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル ($\text{CHF}_2(\text{CF}_2\text{OCH}_2)\text{C}_2\text{HF}_4$: フッ素化率 67%、FE-2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0103] 実施例 4

非水電解質中に、LiFSI を 1 mol/L 、リチウムジフルオロビスオキサレートボレート ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、LiFOB) を 0.1 mol/L の濃度になるよう溶解させた以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0104] 実施例 5

非水電解質中に、LiFSI を 0.33 mol/L 、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を 0.67 mol/L の濃度になるよう溶解させた以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0105] 比較例 1

FE-1 を用いずに、溶媒を全て DME とした以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0106] 比較例 2

DME を用いずに、溶媒を全て FE-1 とした以外は実施例 1 と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0107] 比較例 3

FE-1に代えて、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ （フッ素化率43%、FE-3）を用いた以外は実施例1と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0108] 比較例4

FE-1に代えて、ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）カーボネート（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ：フッ素化率60%、FC-1）を用いた以外は実施例1と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0109] 比較例5

DMEに代えて、ジメチルカーボネート（DMC）を用いた以外は実施例1と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0110] 比較例6

DMEに代えて、メチルアクリレート（MA）を用いた以外は実施例1と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0111] 比較例7

DMEに代えて、リン酸トリエチル（TEP）を用いた以外は実施例1と同様にして非水電解質を調製し、作製したリチウム金属二次電池の評価を行った。

[0112] 比較例8および比較例9

負極活物質として正極に対して十分に大きい容量に相当する量の黒鉛を含む負極を用いた以外は、実施例1および比較例5と同様にして電池を作製し、評価を行った。

[0113] 負極は、次のようにして作製した。

負極活物質としての黒鉛と、結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを、95：5の質量比で混合した。混合物に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを適量加えて攪拌することにより、負極合材スラリーを調製した。

。

負極合材スラリーを、負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、乾燥させた。乾燥物を、ローラーを用いて厚み方向に圧縮した。得られた積層体を、所定の電極サイズに切断することにより、負極集電体の両面に負極合材層を備える負極を作製した。なお、負極の一部の領域には、負極合材層を有さない負極集電体の露出部を形成した。負極集電体の露出部に、ニッケル製の負極リードの一端部を溶接により取り付けた。

[0114] 実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 9 の結果を表 1 に示す。

[0115]

[表1]

	非水電解質							負極	50 サイクル後の 容量維持率 (%)
	溶媒					電解質塩			
	第1 エーテル 化合物	第2 エーテル 化合物	フッ素化率 (%)	他の溶媒	フッ素化率 (%)	電解質塩			
						リチウム塩	濃度 (mol/L)		
実施例 1	DME	FE-1	70	—	—	LiFSI	1	Li 金属	85.7
実施例 2	DEE	FE-1	70	—	—	LiFSI	1	Li 金属	82.7
実施例 3	DME	FE-2	67	—	—	LiFSI	1	Li 金属	84.6
実施例 4	DME	FE-1	70	—	—	LiFSI LiFOB	1 0.1	Li 金属	86.3
実施例 5	DME	FE-1	70	—	—	LiFSI LiPF ₆	0.33 0.67	Li 金属	82.5
比較例 1	DME	—	—	—	—	LiFSI	1	Li 金属	39.6
比較例 2	—	FE-1	70	—	—	LiFSI	1	Li 金属	充放電不可
比較例 3	DME	—	—	—	FE-3	LiFSI	1	Li 金属	70.7
比較例 4	DME	—	—	—	FC-1	LiFSI	1	Li 金属	20.1
比較例 5	—	FE-1	70	—	DMC	LiFSI	1	Li 金属	63.7
比較例 6	—	FE-1	70	—	MA	LiFSI	1	Li 金属	38.1
比較例 7	—	FE-1	70	—	TEP	LiFSI	1	Li 金属	56.1
比較例 8	DME	FE-1	70	—	—	LiFSI	1	黒鉛	92.2
比較例 9	—	FE-1	70	—	DMC	LiFSI	1	黒鉛	98.6

- [0116] 表 1 に示すように、第 1 エーテル化合物と第 2 エーテル化合物とを非水電解質の溶媒に用いた実施例 1 ～ 5 で作製したリチウム金属二次電池では、50 サイクル後も高い容量維持率を得ることができた。
- [0117] 一方、第 2 エーテル化合物を用いなかった比較例 1 では、50 サイクル後の容量維持率が低くなった。これは、第 1 エーテル化合物のリチウムイオンへの溶媒和が大きくなり、充放電反応が不均一になったためと考えられる。第 1 エーテル化合物を用いなかった比較例 2 では、リチウム塩の溶解性が低く、充放電を行うことができなかった。
- [0118] フッ素化率が 60 % 未満のフッ素化エーテル化合物を用いた比較例 3 で得られたリチウム金属二次電池の容量維持率は、実施例 1 ～ 5 のリチウム金属二次電池に比べて低くなった。比較例 1 と同様に、第 1 エーテル化合物およびフッ素化エーテル化合物のリチウムイオンへの溶媒和が大きく、充放電反応が不均一になったためと考えられる。また、第 1 エーテル化合物と、第 2 エーテル化合物とを併用しない比較例 4 ～ 7 でも、容量維持率は低くなった。
- [0119] 前記したように、比較例 5 のように第 1 エーテル化合物に代えてカーボネートを用いると、第 1 エーテル化合物を用いた実施例 1 に比べて容量維持率が低くなった。一方、負極活物質が黒鉛である場合、第 1 エーテル化合物を用いた比較例 8 と、第 1 エーテル化合物に代えてカーボネートを用いた比較例 9 とでは、共に高い容量維持率が得られた。さらに、比較例 9 では比較例 8 に比べて容量維持率はより高くなっていた。このことから、負極におけるリチウム金属の析出および溶解により充放電が行われるリチウム金属二次電池では、負極活物質が黒鉛である場合と異なり、溶媒、特にカーボネート等のサイクル特性への影響を考慮する必要があることが明らかになった。
- [0120] 以上の結果から、第 1 エーテル化合物および第 2 エーテル化合物を非水電解質の溶媒に用いることにより、リチウム金属二次電池のサイクル特性が向上することが確認された。
- [0121] また、実施例 1 および実施例 5 の結果より、リチウム塩として、 LiPF_6 。

を用いるよりL i F S Iを用いる方が容量維持率が高くなることがわかった。L i F S Iを用いることで、負極でより均一なS E I被膜が形成し、デンドライト状のリチウム金属の析出が抑制され、充放電反応が均一になり易いためと考えられる。

[0122] 実施例1および実施例4の結果より、L i F O Bを添加することで、さらに容量維持率が向上することが明らかになった。L i F O Bによってリチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなり、リチウム金属の局所的な析出に伴う不均一な充放電反応の進行がさらに抑制されるためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0123] 本開示に係るリチウム金属二次電池は、サイクル特性に優れる。そのため、本開示に係るリチウム金属二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、ハイブリッド、プラグインハイブリッドを含む電気自動車、太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池等の様々な用途に有用である。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

- [0124]
- 1 0 リチウム金属二次電池
 - 1 1 正極
 - 1 2 負極
 - 1 3 セパレータ
 - 1 4 電極群
 - 1 5 ケース本体
 - 1 6 封口体

- 17、18 絶縁板
- 19 正極リード
- 20 負極リード
- 21 段部
- 22 フィルタ
- 23 下弁体
- 24 絶縁部材
- 25 上弁体
- 26 キャップ
- 27 ガスケット
- 110 正極集電体
- 111 正極合材層
- 120 負極集電体
- 121 リチウム金属

請求の範囲

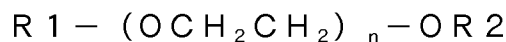
[請求項1] 正極と、負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備え、

前記負極では、充電によりリチウム金属が析出し、放電により前記非水電解質中に前記リチウム金属が溶解し、

前記非水電解質は、電解質塩と、溶媒と、を含み、

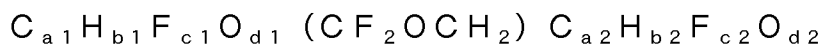
前記溶媒は、

一般式（１）：



（式（１）中、R１およびR２は、それぞれ独立に炭素数１～５のアルキル基であり、nは１～３である。）で表される第１エーテル化合物と、

一般式（２）：



（式（２）中、 $a1 \geq 1$ 、 $a2 \geq 0$ 、 $b1 \leq 2a1$ 、 $b2 \leq 2a2$ 、 $c1 = (2a1 + 1) - b1$ 、 $c2 = (2a2 + 1) - b2$ 、 $d1 \geq 0$ 、 $d2 \geq 0$ である。）で表されるフッ素化率が６０％以上の第２エーテル化合物と、を含み、

前記溶媒に占める、前記第１エーテル化合物および前記第２エーテル化合物の合計量の比率は、８０体積％以上である、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記溶媒中の前記第１エーテル化合物の体積V１と、前記第２エーテル化合物の体積V２との体積比：V１／V２が、１／０．５から１／４である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記非水電解質中の前記電解質塩の濃度が、０．８mol／Lから３mol／Lである、請求項１または２に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記電解質塩が、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド：L

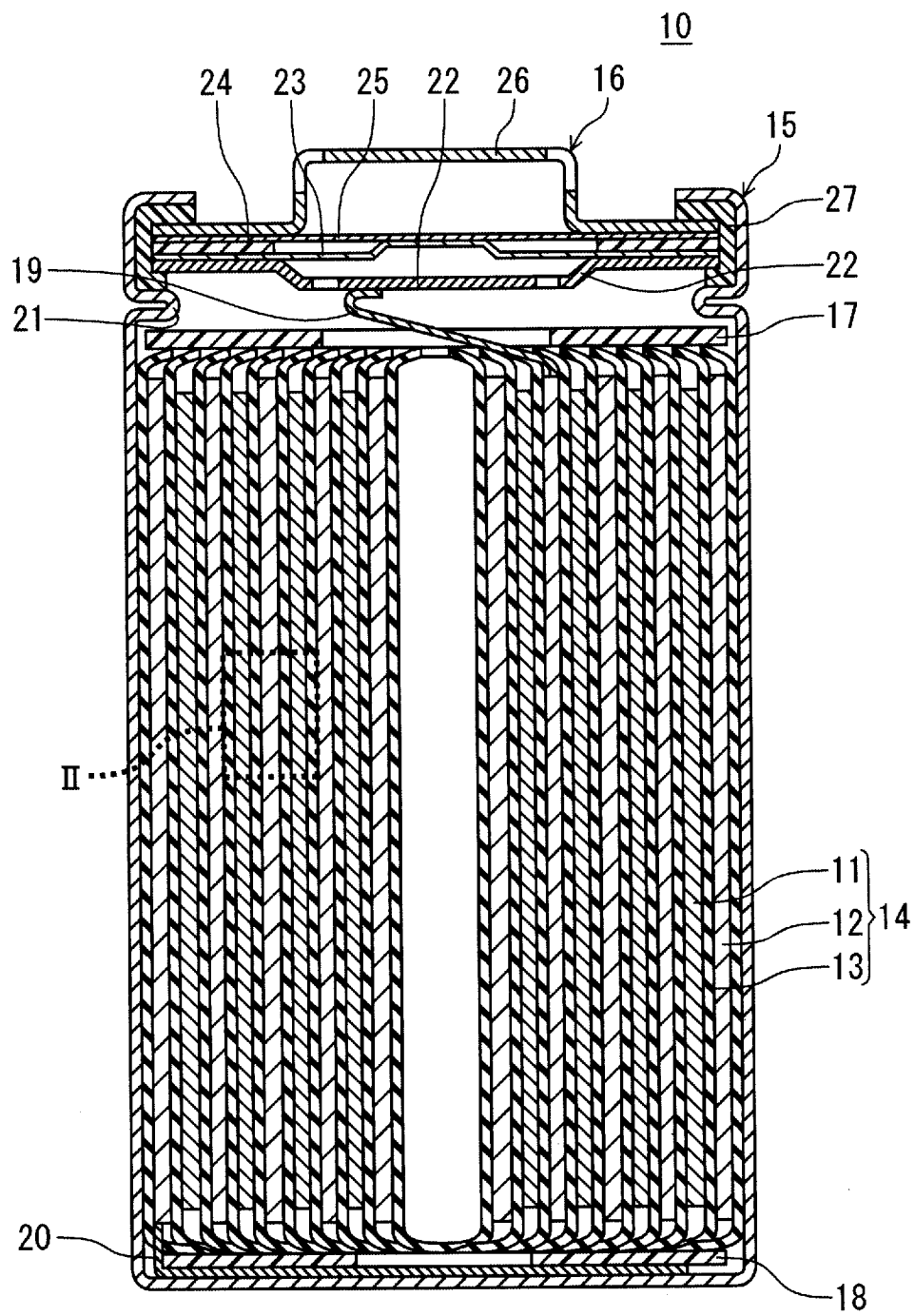
i F S I を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記電解質塩が、さらに、ヘキサフルオロリン酸リチウム： LiPF_6 を含み、

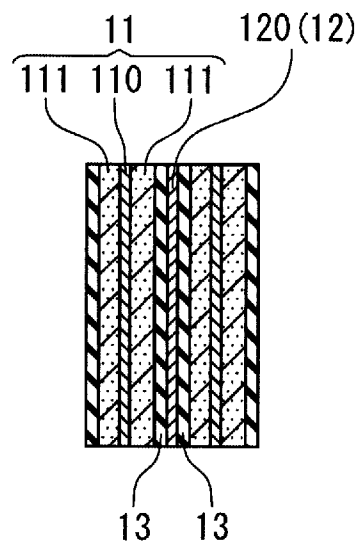
前記非水電解質中の LiFSI のモル濃度 M_1 と、 LiPF_6 のモル濃度 M_2 との比： M_1 / M_2 が、 $1 / 0.5$ から $1 / 9$ である、請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記電解質塩が、リチウムジフルオロビスオキサレートボレート： $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

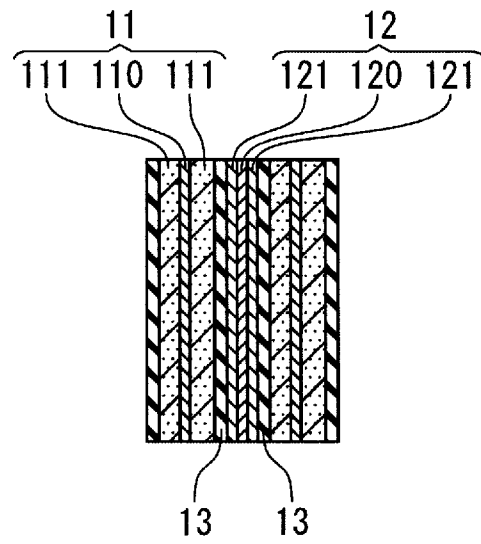
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0568 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i
FI: H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/052

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)

H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569; H01G11/58

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2017-204468 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.)	1-4
Y	16.11.2017 (2017-11-16) paragraphs [0255]-[0265]	5-6
X	JP 2017-199678 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.)	1-4
Y	02.11.2017 (2017-11-02) paragraphs [0280]-[0284]	5-6
X	JP 2016-219411 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.)	1-4
Y	22.12.2016 (2016-12-22) paragraphs [0212]-[0224]	5-6
Y	JP 2018-125219 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 09.08.2018 (2018-08-09) claims, paragraph [0037]	5
Y	JP 2013-145731 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25.07.2013 (2013-07-25) claims, paragraph [0053]	5



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
06 April 2020 (06.04.2020)

Date of mailing of the international search report
14 April 2020 (14.04.2020)

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/JP2020/006125

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 2017-21949 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 26.01.2017 (2017-01-26) claims, paragraphs [0019], [0043]	5
Y	JP 2018-60689 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 12.04.2018 (2018-04-12) claims	6
Y	JP 2009-245828 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 22.10.2009 (2009-10-22) claims	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006125

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-204468 A	16 Nov. 2017	US 2017/0324097 A1 paragraphs [0269]- [0279] EP 3244471 A1 KR 10-2017-0126404 A CN 107359309 A	
JP 2017-199678 A	02 Nov. 2017	US 2017/0317352 A1 paragraphs [0254]- [0258] EP 3240087 A1 KR 10-2017-0124075 A CN 107394115 A	
JP 2016-219411 A	22 Dec. 2016	US 2016/0336625 A1 paragraphs [0199]- [0211] EP 3093906 A1 CN 106159313 A KR 10-2016-0134563 A	
JP 2018-125219 A	09 Aug. 2018	(Family: none)	
JP 2013-145731 A	25 Jul. 2013	(Family: none)	
JP 2017-21949 A	26 Jan. 2017	(Family: none)	
JP 2018-60689 A	12 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 2009-245828 A	22 Oct. 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/052														
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）） H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569; H01G11/58														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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 2017-204468 A（三星電子株式会社）16.11.2017（2017-11-16） 段落0255-0265	1-4												
Y		5-6												
X	JP 2017-199678 A（三星電子株式会社）02.11.2017（2017-11-02） 段落0280-0284	1-4												
Y		5-6												
X	JP 2016-219411 A（三星電子株式会社）22.12.2016（2016-12-22） 段落0212-0224	1-4												
Y		5-6												
Y	JP 2018-125219 A（トヨタ自動車株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲、段落0037	5												
Y	JP 2013-145731 A（株式会社日本触媒）25.07.2013（2013-07-25） 特許請求の範囲、段落0053	5												
Y	JP 2017-21949 A（株式会社豊田中央研究所）26.01.2017（2017-01-26） 特許請求の範囲、段落0019、0043	5												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 06.04.2020	国際調査報告の発送日 14.04.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

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
Y	JP 2018-60689 A (旭化成株式会社) 12.04.2018 (2018 - 04 - 12) 特許請求の範囲	6
Y	JP 2009-245828 A (三洋電機株式会社) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 特許請求の範囲	6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006125

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-204468	A	16.11.2017	US 2017/0324097 A1	
				段落0269-0279	
				EP 3244471 A1	
				KR 10-2017-0126404 A	
JP	2017-199678	A	02.11.2017	CN 107359309 A	
				US 2017/0317352 A1	
				段落0254-0258	
				EP 3240087 A1	
JP	2016-219411	A	22.12.2016	KR 10-2017-0124075 A	
				CN 107394115 A	
				US 2016/0336625 A1	
				段落0199-0211	
JP	2018-125219	A	09.08.2018	EP 3093906 A1	
				CN 106159313 A	
				KR 10-2016-0134563 A	
				(ファミリーなし)	
JP	2013-145731	A	25.07.2013	(ファミリーなし)	
JP	2017-21949	A	26.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-60689	A	12.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2009-245828	A	22.10.2009	(ファミリーなし)	