

(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)

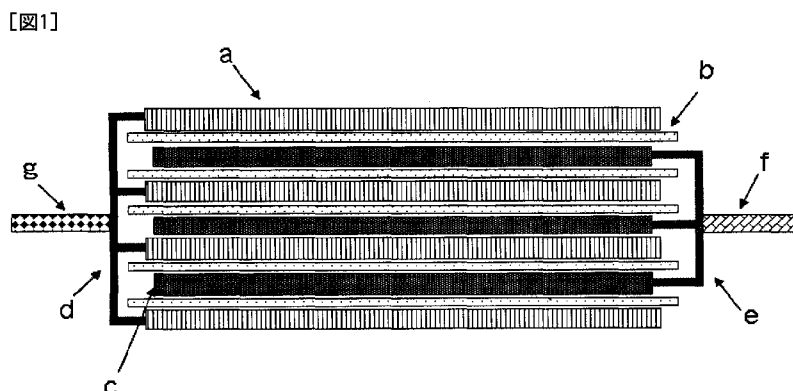


(10) 国際公開番号
WO 2012/132059 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072034
 - (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 2011-070108 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(HASHIZUME, 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20号 第16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), ユーラシア (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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 二次電池および電解液



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a secondary battery having excellent cycle characteristics even in high-temperature environments and little resistance increase even when used 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 sulfone compound indicated by a prescribed formula.

(57) 要約: 高温環境下でもサイクル特性に優れ、かつ高温環境の使用でも抵抗上昇が少ない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スルホン化合物を含むことを特徴とする二次電池である。



WO 2012/132059 A1

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。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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、二次電池の分野では、特に高温環境下で充放電させたときのサイクル特性の低下が問題となっており、それを解決できる技術の開発が望まれていた。また、高温環境下では、使用による抵抗変化、とくに抵抗上昇が起き易く、電池抵抗が上昇すると、急速充電機能の低下に代表される入出力特性の低下、発熱によるエネルギー損失の増加といった問題が出てくる。

[0010] また、二次電池には、繰り返し充放電させたときの体積増加が少ないことが求められる。

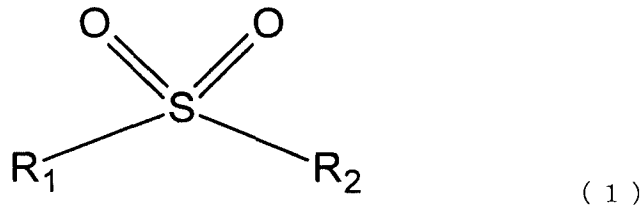
[0011] したがって、本発明に係る実施形態は、高温環境でもサイクル特性に優れ、高温環境の使用でも抵抗上昇が少なく、体積増加が抑制された二次電池を提供することを目的とする。

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スルホン化合物を含むことを特徴とする二次電池である。

[0013] [化1]



（式（１）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。）。

[0014] また、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スルホン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

[0015] 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、かつ高温環境の使用でも抵抗上昇が少ない二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [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

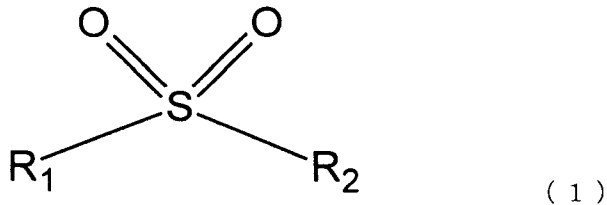
[0017] 以下、本実施形態について、詳細に説明する。

[0018] [1] 電解液

本実施形態における電解液は、下記式（１）で表される鎖状フッ素化スルホン化合物を含む。鎖状フッ素化スルホン化合物を含む電解液を用いることにより、負極表面に安定な被膜（いわゆる、固体液体界面被膜、SEI被膜）を形成し、電池特性の劣化を抑制することが出来ると推測される。すなわち、反応性の高い鎖状フッ素化スルホン化合物が選択的に負極表面と反応し

て安定な皮膜を形成することで、負極における電解液の分解に伴うガスの発生が有効に抑制され、高温環境下での電池特性の劣化を抑制しているものと推測される。

[0019] [化2]



式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

[0020] 式(1)において、 R_1 及び R_2 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。アリール基の炭素数は、6～18であることが好ましく、6～12であることがより好ましく、6～10であることがさらに好ましい。

[0021] R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。したがって、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つが置換基としてフッ素原子を有することが好ましく、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つがフッ素置換アルキル基であることが好ましい。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。

[0022] R_1 及び R_2 において、他の置換基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基)、炭素数6～10のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)等が挙げられる。

[0023] 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ことが好ま

しい。また、 R_1 及び R_2 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。

[0024] また、式(1)において、 R_1 及び R_2 の一方が炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であり、他方がアリール基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。

[0025] 鎖状フッ素化スルホン化合物は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。

[0026] 鎖状フッ素化スルホン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、0.01～30質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましい。鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量を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。また、鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量を30質量%以下とすることにより、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。

[0027] また、本実施形態において、電解液は、さらに、下記式(2)で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含有することが好ましい。鎖状フッ素化スルホン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、高温環境下におけるサイクル維持率をより改善でき、高温サイクル後の抵抗上昇をより抑制することができる。

[0028] [化3]

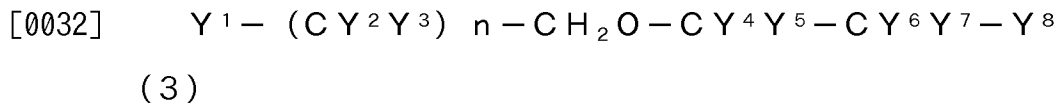


式(2)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。

[0029] 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。

[0030] 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。

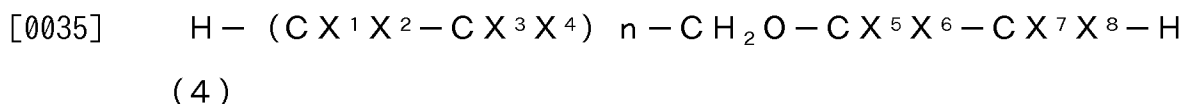
[0031] 鎖状フッ素化エーテルは、耐電圧性と他の電解質との相溶性の観点から、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。



(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、 $Y^1 \sim Y^3$ の少なくとも一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。)

[0033] 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。

[0034] また、鎖状フッ素化エーテル化合物は、電解液の粘度や、鎖状フッ素化スルホンなどに代表される他の電解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。



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、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも一つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも一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。

- [0036] 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。
- [0037] 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。
- [0038] 鎖状フッ素化エーテル化合物としては、例えば、 CF_3OCH_3 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{H}_6$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ などが挙げられる。
- [0039] 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電解液中の含有量は、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。
- [0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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、エチルモノグライム、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-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。

[0043] 本実施形態における電解液は、鎖状フッ素化スルホン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、鎖状フッ素化スルホン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、さらにサイクル特性維持率及び抵抗上昇が改善され、さらに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、鎖状スルホン化合物によるSEI被膜形成効果だけでなく、さらに鎖状フッ素化スルホン化合物と鎖状フッ素化エーテル化合物との相乗効果が寄与しているものと考えられる。つまり、効果発現のメカニズムは明確には判明していないが、鎖状フッ素化スルホン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。以下は推測であるが、鎖状フッ素化スルホン化合物によって形成されたSEI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によって、電解液の分解をより抑制できるためと推測される。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。

[0044] この場合、鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量が鎖状フッ素化スルホン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スルホン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スルホン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、さらに鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量は2~12体積%であることがより好ましい。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スルホン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スルホン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。

[0045] 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て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。

[0046] [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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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、鎖状フッ素化スルホン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、鎖状フッ素化スルホン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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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は、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。

[0053] 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。

[0054] 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、鎖状フッ素化スルホン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、抵抗変化率、そして体積増加率にさらに優れた二次電池を得ることができる。

[0055] 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。

[0056] Si/SiO/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、Si/SiO/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、Si/SiO/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、Si/SiO/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。

[0057] また、Si/SiO/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、Si/SiO/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 μ m以下とすることができ、15 μ 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] [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。

[0062] 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て使用することができる。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] [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を用いることもできる。

[0067] [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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] [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。

[0071] 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には正極端子 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には負極端子 g が溶接されている。

[0072] 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。

[0073] （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。

[0074] （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 μm 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 μm の銅箔に塗布した後に乾燥し、さらに窒素雰囲気 300℃ の熱処理を行うことで、負極を作製した。

[0075] <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。

[0076] <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。

[0077] <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スルホン化合物 ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{F}-$ 、 $\text{R}_2 = \text{CH}_3-$) と、を90 : 10 (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となるように混合して電解液を得た。なお、カーボネート系非水溶媒として $\text{EC}/\text{PC}/\text{DMC}/\text{EMC}/\text{DEC} = 20/20/20/20/20$ (体積比) の溶媒を用いた。なお、調製した混合溶媒において、鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量は10体積%である。

[0078] <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。

[0079] <評価>

(55°Cにおけるサイクル特性、抵抗変化率、体積増加)

作製した二次電池に対し、55°Cに保った恒温槽中で、2.5Vから4.

1 V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（％）、抵抗変化率（％）及び体積増加（％）について評価した。充電は、1 Cで4.1 V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、1 Cで2.5 Vまで定電流放電した。結果を表1に示す。

[0080] 「サイクル維持率（％）」は、（125サイクル後の放電容量）／（5サイクル後の放電容量）×100（単位：％）で算出した。

[0081] 「抵抗変化率（％）」は、（125サイクル後の抵抗値）／（初期抵抗値）×100（単位：％）で算出した。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。

[0082] 「体積増加（％）」は、{（125サイクル後の体積容量）／（サイクル前の体積容量）－1}×100（単位：％）で算出した。

[0083] （実施例2～13）

鎖状フッ素化スルホン化合物として表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。

[0084] （比較例1）

鎖状フッ素化スルホン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。

[0085] （比較例2、3）

鎖状フッ素化スルホン化合物を用いず、代わりに表1に記載の鎖状スルホン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。

[0086]

[表1]

表 1

	電解液		負極		サイクル維持率(%)	抵抗変化率(%)	体積増加(%)	
	鎖状フッ素化スルホン化合物		負極活物質	バンド樹脂				
	R1	R2		種類				含有量(%)
実施例1	CH2F-	CH3-	Si	PAI	41	310	18.3	
実施例2	CHF2-	CH3-	Si	PAI	42	292	18.8	
実施例3	CHF2-	CH2F-	Si	PAI	46	311	16.6	
実施例4	CHF2-	CHF2-	Si	PAI	45	314	14.9	
実施例5	CH2FCH2-	CH3-	Si	PAI	47	285	16.6	
実施例6	CHF2CH2-	CH3-	Si	PAI	45	298	17.2	
実施例7	CHF2CH2-	CH3CH2-	Si	PAI	44	320	18.7	
実施例8	CHF2CH2-	CH2FCH2-	Si	PAI	42	292	16.1	
実施例9	CHF2CH2-	CH3CH2CH2-	Si	PAI	42	315	20.5	
実施例10	CHF2CH2-	CH3(CH3)CH-	Si	PAI	42	329	20.1	
実施例11	CHF2CH2-	Ph-	Si	PAI	41	283	21.3	
実施例12	CHF2CH2-	CH3-Ph-	Si	PAI	41	293	18.8	
実施例13	CHF2CH2-	Ph-CH2-	Si	PAI	42	285	20.4	
比較例1	-	-	Si	PAI	13	353	70.0	
比較例2	CH3-	CH3-	Si	PAI	37	338	26.9	
比較例3	CH3CH2-	CH3CH2-	Si	PAI	35	344	31.4	

[0087] なお、実施例1において、初期抵抗値は17.8 mΩであり、125サイクル後の抵抗値は55.2 mΩであった。実施例4において、初期抵抗値は16.6 mΩであり、125サイクル後の抵抗値は52.1 mΩであった。

比較例 1 において、初期抵抗値は 22.7 mΩ であり、125 サイクル後の抵抗値は 80.1 mΩ であった。

[0088] (実施例 14)

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。

[0089] 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。

[0090] (実施例 15 ~ 26)

鎖状フッ素化スルホン化合物として表 2 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 14 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

[0091]

[表2]

表 2

	電解液				負極活物質		負極		サイクル維持率(%)	抵抗変化率(%)	体積増加(%)
	鎖状フッ素化スルホン化合物		含有量(%)	R2	負極活物質	種類	含有量(%)				
	R1	R2									
実施例14	CH2F-	CH3-	10	CH3-	Si/SiO/C	PAI	15	49	274	13.3	
実施例15	CHF2-	CH3-	10	CH3-	Si/SiO/C	PAI	15	50	254	11.1	
実施例16	CHF2-	CH2F-	10	CH2F-	Si/SiO/C	PAI	15	53	275	13.5	
実施例17	CHF2-	CHF2-	10	CHF2-	Si/SiO/C	PAI	15	54	278	8.3	
実施例18	CH2FCH2-	CH3-	10	CH3-	Si/SiO/C	PAI	15	55	248	10.0	
実施例19	CHF2CH2-	CH3-	10	CH3-	Si/SiO/C	PAI	15	53	256	11.8	
実施例20	CHF2CH2-	CH3CH2-	10	CH3CH2-	Si/SiO/C	PAI	15	52	280	8.5	
実施例21	CHF2CH2-	CHF2CH2-	10	CHF2CH2-	Si/SiO/C	PAI	15	50	251	10.4	
実施例22	CHF2CH2-	CH3CH2CH2-	10	CH3CH2CH2-	Si/SiO/C	PAI	15	49	283	9.6	
実施例23	CHF2CH2-	CH3(CH3)CH-	10	CH3(CH3)CH-	Si/SiO/C	PAI	15	50	288	10.1	
実施例24	CHF2CH2-	Ph-	10	Ph-	Si/SiO/C	PAI	15	51	243	11.5	
実施例25	CHF2CH2-	CH3-Ph-	10	CH3-Ph-	Si/SiO/C	PAI	15	49	252	12.6	
実施例26	CHF2CH2-	Ph-CH2-	10	Ph-CH2-	Si/SiO/C	PAI	15	50	247	13.9	

[0092] (実施例 27 ~ 30)

鎖状フッ素化スルホン化合物の混合溶媒中の含有量（体積％）を表3に示した値とした以外は、実施例17と同様に二次電池を作製し、評価した。結

果を表3に示す。

[0093] [表3]

表 3

	電解液		負極		サイクル維持率(%)	抵抗変化率(%)	体積増加率(%)	
	鎖状フッ素化スルホン化合物含有量(%)		負極活物質	ハインダ樹脂含有量(%)				
	R1	R2		種類				含有量(%)
実施例27	CHF2-	CHF2-	Si/SiO/C	PAI	15	45	254	13.9
実施例28	CHF2-	CHF2-	Si/SiO/C	PAI	15	53	262	10.5
実施例29	CHF2-	CHF2-	Si/SiO/C	PAI	15	46	302	12.2
実施例30	CHF2-	CHF2-	Si/SiO/C	PAI	15	42	313	8.9

[0094] (実施例31)

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 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 4 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。

[0095] (実施例 32、33)

鎖状フッ素化スルホン化合物として表 4 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 31 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

[0096] (実施例 34)

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 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。

[0097] 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。

[0098] (実施例 35)

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 17 と同様にして二次電池を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

[0099]

[表4]

表 4

	電解液			負極		サイクル維持率(%)	抵抗変化率(%)	体積増加(%)
	鎖状フッ素化スルホン化合物含有量(%)		負極活物質	バインダ樹脂含有量(%)				
	R1	R2		種類				
実施例31	CHF ₂ -	CH ₃ -	10	SiSn合金	PAI	15	279	18.2
実施例32	CHF ₂ -	CHF ₂ -	10	SiSn合金	PAI	15	268	18.6
実施例33	CHF ₂ -	CHF ₂ -	10	SiSn合金	PAI	15	282	17.6
実施例34	CHF ₂ -	CHF ₂ -	10	Si/SiO ₂ /C (Mechanical)	PAI	15	288	13.1
実施例35	CHF ₂ -	CHF ₂ -	10	Si/SiO ₂ /C	PI	15	280	13.5

[0100] (実施例36)

以下のように調製した電解液を用いた以外は、実施例14と同様にして二次電池を作製し、評価した。結果を表5に示す。

[0101] カーボネート系非水溶媒と、鎖状フッ素化スルホン化合物 ($R_1 = CH_2F-$ 、 $R_2 = CH_3-$) と、フッ素化エーテル ($H-CF_2CF_2-CH_2O-CF_2CF_2-H$) と、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 となるように混合して電解液を得た。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。

[0102] (実施例 37 ~ 48)

鎖状フッ素化スルホン化合物として表 5 に記載の化合物を用いた以外は、実施例 36 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

[0103]

[表5]

表 5

	電解液						サイクル維持率(%)	抵抗変化率(%)	体積増加(%)
	鎖状フッ素化スルホン化合物含有量(%)		鎖状フッ素化エーテル化合物含有量(%)		種類				
	R1	R2							
実施例36	CH2F-	CH3-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	62	145	4.1	
実施例37	CHF2-	CH3-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	65	133	4.9	
実施例38	CHF2-	CH2F-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	67	121	4.1	
実施例39	CHF2-	CHF2-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	68	116	3.3	
実施例40	CH2FCH2-	CH3-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	61	151	3.9	
実施例41	CHF2CH2-	CH3-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	64	124	3.1	
実施例42	CHF2CH2-	CH3CH2-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	63	133	3.6	
実施例43	CHF2CH2-	CH2FCH2-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	65	119	3.8	
実施例44	CHF2CH2-	CH3CH2CH2-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	59	153	4.0	
実施例45	CHF2CH2-	CH3(CH3)CH-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	63	144	3.9	
実施例46	CHF2CH2-	Ph-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	67	131	4.1	
実施例47	CHF2CH2-	CH3-Ph-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	63	136	5.0	
実施例48	CHF2CH2-	Ph-CH2-	10	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	20	64	129	4.3	

[0104] なお、実施例36において、初期抵抗値は40.4 mΩであり、125サイクル後の抵抗値は58.5 mΩであった。実施例39において、初期抵抗値は41.8 mΩであり、125サイクル後の抵抗値は48.5 mΩであっ

た。

[0105] (実施例 49～53)

鎖状フッ素化エーテルの混合溶媒中の含有量（体積％）を表 6 に示す値とした以外は、実施例 39 と同様にして二次電池を作製し、評価した。結果を表 6 に示す。

[0106]

[表6]

表 6

	電解液		鎖状フッ素化エーテル化合物 種類	鎖状フッ素化エーテル化合物 含有量 (%)	サイクル 維持率(%)	抵抗変化 率(%)	体積増加 (%)
	鎖状フッ素化スルホン化合物 含有量 (%)						
	R1	R2					
実施例49	CHF2-	CHF2-	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	10	58	143	5.9
実施例50	CHF2-	CHF2-	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	10	61	131	5.1
実施例51	CHF2-	CHF2-	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	10	65	123	3.3
実施例52	CHF2-	CHF2-	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	10	62	126	3.5
実施例53	CHF2-	CHF2-	H-CF2CF2-CH2O-CF2CF2-H	10	55	121	3.1

[0107] (実施例54~57)

鎖状フッ素化エーテルとして表7に示す化合物を用いた以外は、実施例39と同様にして二次電池を作製し、評価した。結果を表7に示す。

[0108] [表7]

電解液

実施例	鎖状フッ素化スルホン化合物含有量 (%)		鎖状フッ素化エーテル化合物種類	含有量 (%)	サイクル維持率 (%)	抵抗変化率 (%)	体積増加 (%)
	R1	R2					
実施例54	CHF ₂ -	CHF ₂ -	CH ₂ F-O-CH ₂ CH ₃	20	56	146	5.1
実施例55	CHF ₂ -	CHF ₂ -	CH ₂ F-O-CH ₂ CH ₂ F	20	59	154	4.8
実施例56	CHF ₂ -	CHF ₂ -	H-CF ₂ CF ₂ -CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ -H	20	58	130	3.2
実施例57	CHF ₂ -	CHF ₂ -	H-CF ₂ CHF-CH ₂ O-CF ₂ CHF-H	20	59	121	3.1

表 7

[0109] 表1より、鎖状フッ素化スルホン化合物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及び抵抗変化率が有意に改善されることが確認された。

[0110] 表2より、鎖状フッ素化スルホン化合物を含む電解液と、Si/SiO/C複合体を含む負極と、を用いることにより、さらにサイクル維持率及び抵抗変化率が改善された二次電池を得ることができるとわかった。

[0111] 表5より、鎖状フッ素化スルホン化合物に加えて、さらに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、サイクル維持率がさらに改善され、また、抵抗変化率が顕著に改善されることがわかった。

[0112] この出願は、2011年3月28日に提出された日本出願特願2011-070108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。

[0113] 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、本願発明の範囲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

[0114] 本実施形態は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気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

- [0115] 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

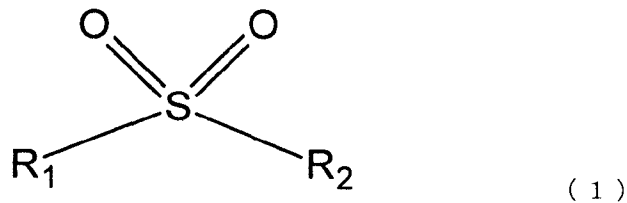
g 負極端子

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スルホン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、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。）。

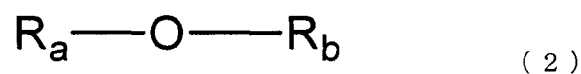
[請求項2] R_1 及び R_2 の少なくとも一つがフッ素置換アルキル基である請求項1に記載の二次電池。

[請求項3] 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2に記載の二次電池。

[請求項4] R_1 及び R_2 の一方が炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であり、他方がアリール基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基である請求項2に記載の二次電池。

[請求項5] 前記電解液が、さらに、下記式（2）で表される鎖状フッ素化エーテル化合物を含有する請求項1乃至4のいずれかに記載の二次電池；

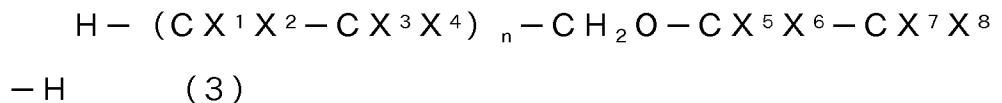
[化2]



（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6] 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5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、X¹~X⁸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、X¹~X⁴の少なくとも1つはフッ素原子であり、X⁵~X⁸の少なくとも1つはフッ素原子である。) 。

[請求項7] 前記電解液は、さらに、カーボネート化合物を含む請求項5又は6に記載の二次電池。

[請求項8] 前記鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量が前記鎖状フッ素化スルホン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スルホン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スルホン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8に記載の二次電池。

[請求項9] 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乃至8のいずれかに記載の二次電池。

[請求項10] 前記金属 (a) がシリコンである請求項9に記載の二次電池。

[請求項11] 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9又は10に記載の二次電池。

[請求項12] 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11に記載の二次電池。

[請求項13] 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12に記載の二次電池。

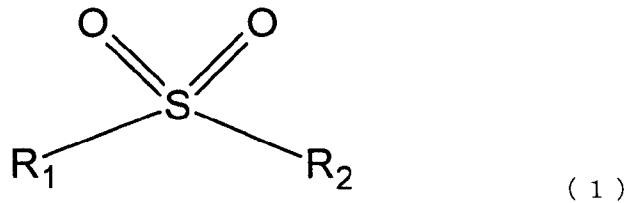
[請求項14] 前記負極は結着剤を含み、該結着剤が、ポリイミドまたはポリアミドイミドである請求項1乃至13のいずれかに記載の二次電池。

[請求項15] 積層ラミネート構造を有する請求項1乃至14のいずれかに記載の二次電池。

[請求項16] 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15に記載の二次電池。

[請求項17] 下記式(1)で表される鎖状フッ素化スルホン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、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。)

[請求項18] R_1 及び R_2 の少なくとも一つがフッ素置換アルキル基である請求項17に記載の二次電池用電解液。

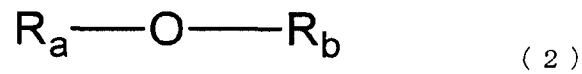
[請求項19] R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素置換アルキル基である請求項18に記載の二次電池用電解液。

[請求項20] R_1 及び R_2 の一方が炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であり、他方がアリール基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基である請求項18に記載の二次電池用電解液。

[請求項21] 前記電解液が、さらに、下記式(2)で表される鎖状フッ素化エー

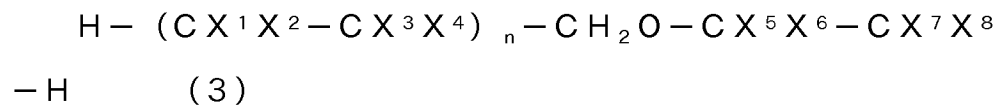
テル化合物を含有する請求項 17 乃至 20 のいずれかに記載の二次電池用電解液；

[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22] 前記鎖状フッ素化エーテルは、下記式(3)で表される請求項21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、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも一つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも一つはフッ素原子である。)

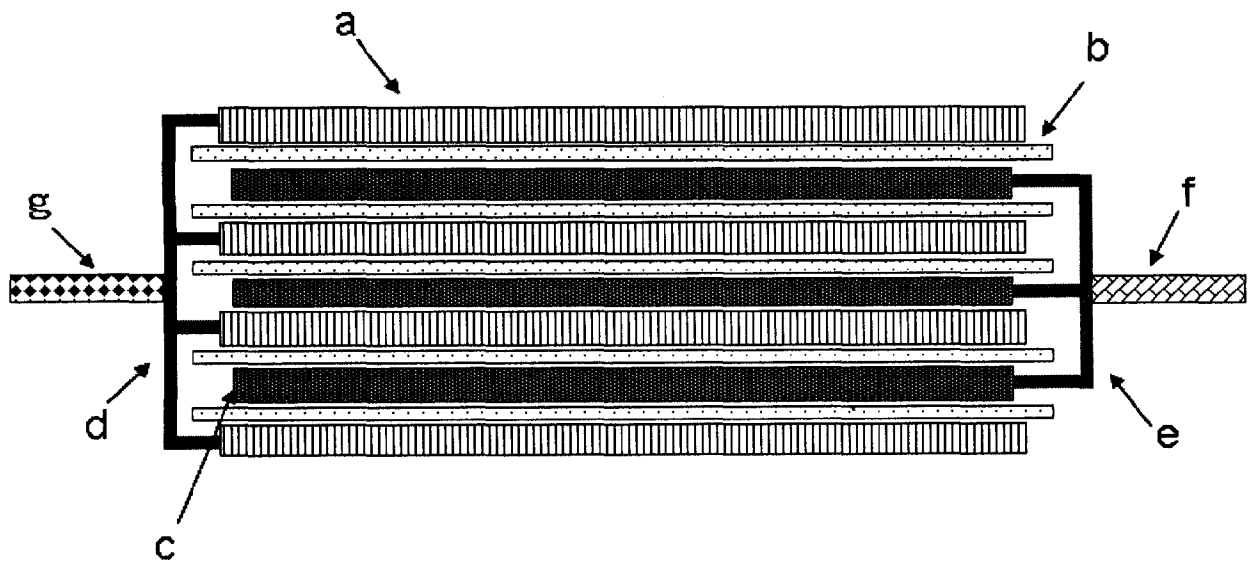
[請求項23] 前記電解液は、さらに、カーボネート化合物を含む請求項21又は22に記載の二次電池用電解液。

[請求項24] 前記鎖状フッ素化スルホン化合物の含有量が前記鎖状フッ素化スルホン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スルホン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スルホン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23に記載の二次電池用電解液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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, H01M4/36, 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 2006-114285 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), claim 5	1-4, 7, 9, 10-20, 23
Y	& US 2006/0078801 A1	5, 6, 8, 21, 22, 24
X	JP 2001-223024 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 17 August 2001 (17.08.2001), claim 3	1-4, 7, 9, 10-20, 23
Y	& US 2001/0009744 A1	5, 6, 8, 21, 22, 24
X	JP 11-126632 A (Alcatel), 11 May 1999 (11.05.1999), claim 1	1-4, 7, 9, 10-20, 23
Y	& EP 901180 A1	5, 6, 8, 21, 22, 24

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
14 December, 2011 (14.12.11)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072034

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 11-026015 A (Daikin Industries, Ltd.), 29 January 1999 (29.01.1999), claim 1 (Family: none)	5, 6, 8, 21, 22, 24
Y	JP 2010-123287 A (Panasonic Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), claim 1 & US 2010/0124708 A1	5, 6, 8, 21, 22, 24

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, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/36(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 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M2/02, H01M4/36, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2006-114285 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.04.27, 請求項 5 & US 2006/0078801 A1	1-4, 7, 9, 10-20, 23 5, 6, 8, 21, 22, 24
X Y	JP 2001-223024 A (三星エスディアイ株式会社) 2001.08.17, 請求項 3 & US 2001/0009744 A1	1-4, 7, 9, 10-20, 23 5, 6, 8, 21, 22, 24

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、一般的な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

14.12.2011

国際調査報告の発送日

27.12.2011

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)	4X	3438
赤樫 祐樹		
電話番号 03-3581-1101 内線		3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-126632 A (アルカテル) 1999.05.11, 請求項 1 & EP 901180 A1	1-4, 7, 9, 10-20, 23
Y		5, 6, 8, 21, 22, 24
Y	JP 11-026015 A (ダイキン工業株式会社) 1999.01.29, 請求項 1 (ファミリーなし)	5, 6, 8, 21, 22, 24
Y	JP 2010-123287 A (パナソニック株式会社) 2010.06.03, 請求項 1 & US 2010/0124708 A1	5, 6, 8, 21, 22, 24