(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
2006 年8 月24 日 (24.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/088002 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 10/40* (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
*H01M 6/16* (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
*H01M 2/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302490

(22) 国際出願日: 2006 年2 月14 日 (14.02.2006)

(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2005-041894 2005 年2 月18 日 (18.02.2005) JP
特願2005-157100 2005 年5 月30 日 (30.05.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５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): 市橋 明 (ICHIHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 狩野 巌大郎 (KANO, Gentaro) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川６丁目７番３５号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 津田 果林 (TSUDA, Karin) [JP/JP]; 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下１番地の１ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP). 木村 史子 (KIMURA, Fumiko) [JP/JP]; 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下１番地の１ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP).

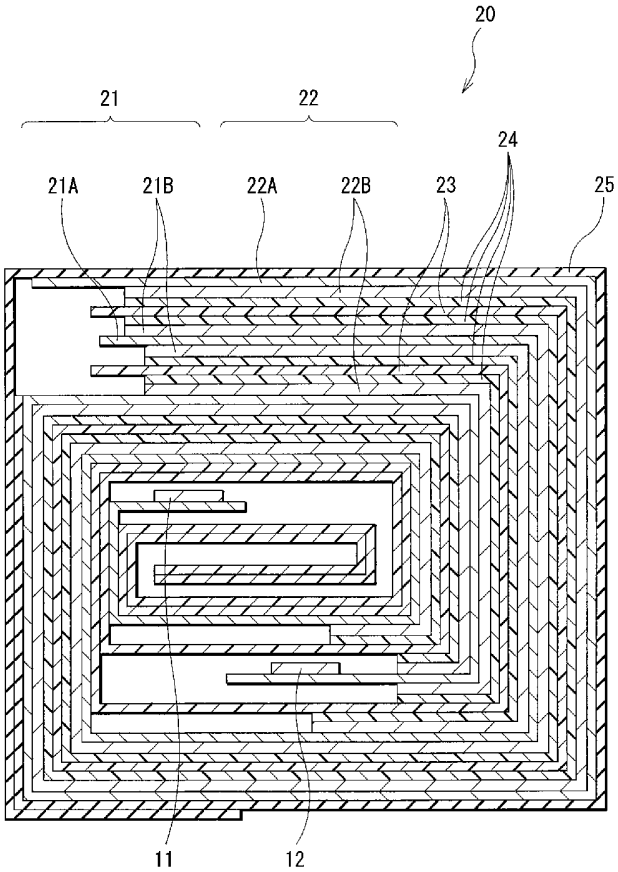
(74) 代理人: 藤島 洋一郎, 外(FUJISHIMA, Youichiro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目９番５号大台ビル２階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

/続葉有/

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電解液および電池




(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte solution which enables to improve battery characteristics such as battery swelling and charge/discharge efficiency. Also disclosed is a battery using such an electrolyte solution. Specifically disclosed is a battery wherein a positive electrode (21) and a negative electrode (22) are arranged in layers via an electrolyte layer (24). The electrolyte layer (24) is a gel containing an electrolyte solution and a polymer compound, and the electrolyte solution contains a compound having a proton-collecting function such as hexamethylenetetramine or hexaethylenetetramine. Consequently, a free acid such as hydrofluoric acid can be captured, thereby suppressing decomposition reaction of the electrolyte.

(57) 要約: 電池の膨れや充放電効率などの電池特性を向上させることができる電解液およびそれを用いた電解液を提供する。正極（２１）と負極（２２）とが電解質層（２４）を介して積層されている。電解質層（２４）は、電解液と高分子化合物とを含みゲル状となっている。電解液は、ヘキサメチレンテトラミンあるいはヘキサエチレンテトラミンなどのプロトン捕捉能を有する化合物を含んでいる。これによりフッ酸などの遊離酸が捕捉され、電解液の分解反応などが抑制される。

WO 2006/088002 A1

MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

# 明 細 書

## 電解液および電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、電解液およびそれを用いた電池に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、携帯電話, PDA(personal digital assistant;個人用携帯型情報端末機器)あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化および軽量化が精力的に進められ、その一環として、それらの駆動電源である電池、特に二次電池のエネルギー密度の向上が強く望まれている。高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム(Li)を吸蔵および放出することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池が知られている。

[0003] また、近年では、高エネルギー密度を得ることができる二次電池として、負極にリチウムを吸蔵および放出することが可能な材料を用い、その表面にリチウム金属を析出させることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含むようにした二次電池も開発されている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] これらの二次電池では、例えば、正極に、リチウムとコバルト(Co)あるいはマンガン(Mn)などとを含む複合酸化物を用い、電解液に炭酸エチレンなどの溶媒と、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩とを用いたものが実用化されている。

特許文献1:国際公開第01／22519号パンフレット

特許文献2:特開平7－312227号公報

特許文献3:特開平10－177814号公報

## 発明の開示

[0005] しかし、六フッ化リン酸リチウムなどが分解し、フッ酸(HF)などの遊離酸が生成すると、正極からコバルトあるいはマンガンが溶出したり、電解液が分解して、充放電効率などの電池特性が低下してしまうという問題があった。

[0006] ところで、これらの二次電池では、これまでにもサイクル特性を向上させるために、

例えば、溶媒として一部の水素をフッ素で置換した環式炭酸エステルなどを用いることが検討されてきた(例えば、特許文献2，3参照)。しかし、電池内部に水分が含まれていると、例えば、このような環式炭酸エステルの1種である4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンを用いた場合には、加水分解されて生成したフッ酸により、電解液の分解反応が促進されてしまう。また、加水分解により生成した生成物の耐酸化性が低いと考えられるので、例えば、外装部材としてラミネートフィルムを用いると、高温環境下において充電状態で保存すると膨れてしまうという問題があった。

[0007] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池の膨れや充放電効率などの電池特性を向上させることができる電解液およびそれを用いた電池を提供することにある。

[0008] 本発明による第1の電解液は、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むものである。

[0009] 本発明による第2の電解液は、ヘキサエチレンテトラミンを含むものである。

[0010] 本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、電解液は、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むものである。

[0011] 本発明の第2の電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、電解液は、ヘキサエチレンテトラミンを含むものである。

[0012] 本発明の第1の電解液によれば、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むようにしたので、プロトン捕捉能を有する化合物により遊離酸を効果的に捕捉することができる。よって、この電解液を用いた本発明の第1の電池によれば、電解液の分解反応などを抑制することができ、例えば、電池の膨れを抑制することができる。

[0013] また、プロトン捕捉能を有する化合物として、非共有電子対を有する窒素化合物を含むようにすれば、より高い効果を得ることができる。

[0014] 更に、電解液における窒素化合物の濃度が数1を満たすようにすれば、更に高い効果を得ることができる。

[0015] [数1]

$$\frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 0.4 \leqq \text{窒素化合物の濃度 (mol/kg)} \leqq \frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 10$$

[0016] また、本発明の第2の電解液によれば、ヘキサエチレンテトラミンを含むようにしたので、遊離酸を効果的に捕捉しつつ、その反応性を低下させることができる。よって、この電解液を用いた本発明の電池によれば、電解液の分解反応などを抑制することができ、充放電効率などの電池特性を向上させることができる。

[0017] 特に、電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量を0.001質量%以上5質量%以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明一実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

[図2]図1に示した巻回電極体のII－II線に沿った構成を表す断面図である。

[図3]実施例で作製した二次電池におけるサイクル特性の一例を表す特性図である。

[図4]実施例で作製した二次電池における高温保存時間と、電池厚みとの関係を表す特性図である。

[図5]実施例で作製した二次電池におけるサイクル特性の一例を表す他の特性図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

[0020] (第1の実施の形態)

図1は本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の一構成例を分解して表すものである。この二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表される、いわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた巻回電極体20をフィ

ルム状の外装部材31の内部に収納した構成を有している。

[0021] 正極リード11および負極リード12は、それぞれ例えば短冊状であり、外装部材31の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード11は、例えばアルミニウム(Al)などの金属材料により構成されており、負極リード12は、例えばニッケル(Ni)などの金属材料により構成されている。

[0022] 外装部材31は、例えば、ナイロンフィルム，アルミニウム箔およびポリプロピレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のラミネートフィルムにより構成されている。外装部材31は、例えば、ポリプロピレンフィルム側と巻回電極体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。

[0023] 外装部材31と正極リード11および負極リード12との間には、正極リード11および負極リード12と、外装部材31の内側との密着性を向上させ、外気の侵入を防止するための密着フィルム32が挿入されている。密着フィルム32は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極リード11および負極リード12が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン，ポリプロピレン，変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

[0024] 図2は、図1に示した巻回電極体20のII－II線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体20は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質層24を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

[0025] 正極21は、例えば、正極集電体21Aと、この正極集電体21Aの両面あるいは片面に設けられた正極活物質層21Bとを有している。正極集電体21Aには、例えば長手方向における一方の端部に正極活物質層21Bが設けらず露出している部分があり、この露出部分に正極リード11が取り付けられている。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウムなどの金属材料により構成されている。

[0026] 正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料の1種または2種以上を含んで構成されている。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム遷移金属酸化物，リチウムリン酸化物，リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層

間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式$Li_xMIO_2$あるいは$Li_yMIIPO_4$で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムリン酸化物が好ましい。なお、式中、MIおよびMIIは1種類以上の遷移金属を含んでおり、例えば、コバルト，ニッケル，マンガン，鉄(Fe)，アルミニウム，バナジウム(V)，チタン(Ti)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0．05≦x≦1．10、0．05≦y≦1．10の範囲内の値である。$Li_xMIO_2$で表されるリチウム複合酸化物の具体例としては、$LiCoO_2$，$LiNiO_2$，$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$，$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、あるいはスピネル型結晶構造を有する$LiMn_2O_4$などが挙げられる。また、$Li_yMIIPO_4$で表されるリチウムリン酸化物の具体例としては、$LiFePO_4$，$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$などが挙げられる。

[0027] 正極活物質層21Bは、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛，カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム，フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、1種または2種以上が混合して用いられる。

[0028] 負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体22Aと、この負極集電体22Aの両面あるいは片面に設けられた負極活物質層22Bとを有している。負極集電体22Aには、例えば長手方向における一方の端部に負極活物質層22Bが設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極リード12が取り付けられている。負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu)などの金属材料により構成されている。

[0029] 負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極活物質層21Bと同様の結着剤を含んでいてもよい。

[0030] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛，難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、容量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

[0031] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体，共晶（共融混合物），金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

[0032] この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えばリチウムと合金を形成可能なマグネシウム（Mg），ホウ素（B），アルミニウム，ガリウム（Ga），インジウム（In），ケイ素（Si），ゲルマニウム（Ge），スズ（Sn），鉛（Pb），ビスマス（Bi），カドミウム（Cd），銀（Ag），亜鉛（Zn），ハフニウム（Hf），ジルコニウム，イットリウム（Y），パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

[0033] 中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

[0034] スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素，ニッケル，銅，鉄，コバルト，マンガン，亜鉛，インジウム，銀，チタン，ゲルマニウム，ビスマス，

アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ, ニッケル, 銅, 鉄, コバルト, マンガン, 亜鉛, インジウム, 銀, チタン, ゲルマニウム, ビスマス, アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0035] スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素(O)あるいは炭素(C)を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0036] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料も挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄, 酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは$Li_3N$などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンなどが挙げられる。

[0037] なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の容量が、正極21の容量よりも大きくなっており、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

[0038] セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン, ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

[0039] 電解質層24は、例えば、電解液と、この電解液を保持する高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。電解液は、例えば、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含有している。

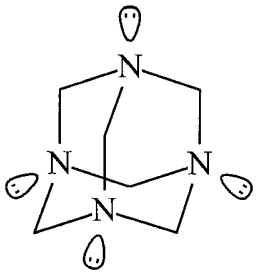
[0040] 非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、1，2－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2－メチルテトラヒドロフラン、1，3－ジオキソラン、4－メチル－1，3－ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、燐酸トリメチルあるいはこれらの化合物の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換したものが挙げられる。中でも、炭酸エチレンのフッ素化物である4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンを含むことが好ましい。4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンは、負極22の表面に安定な保護被膜を形成することができ、溶媒の分解反応を抑制することができるからである。溶媒には1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

[0041] 電解質塩としては、例えば、$LiAsF_6$，$LiPF_6$，$LiBF_4$，$LiClO_4$，$LiB(C_6H_5)_4$，$LiCH_3SO_3$，$LiCF_3SO_3$，$LiC(CF_3SO_2)_3$，$LiAlCl_4$，$Li_2SiF_6$，LiClあるいはLiBrなどのリチウム塩が挙げられる。中でもフッ素原子を有するものは、高い導電率が得られるので好ましい。電解質塩には、1種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

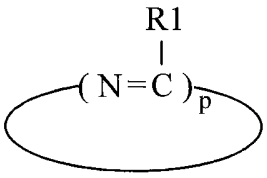
[0042] 電解質塩の含有量は、溶媒に対して0．5mol／kg以上3．0mol／kg以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外ではイオン伝導度の極端な低下により十分な電池特性が得られなくなる虞があるからである。

[0043] また、電解液は、添加剤としてプロトン捕捉能を有する化合物を含んでいる。例えば、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの加水分解などにより生成したフッ酸などの遊離酸を効果的に捕捉することができ、高温状況下であっても、電解液などの分解反応を抑制することができるからである。プロトン捕捉能を有する化合物としては、非共有電子対を有する窒素化合物が挙げられる。窒素中の非共有電子対により遊離酸を捕捉することができるからである。中でも、化1に示した構造式で表されるヘキサメチレンテトラミン(hexamethylenetetramine)、化2に示した環式化合物あるいは化3に示した環式化合物が好ましい。より高い効果が得られるからである。

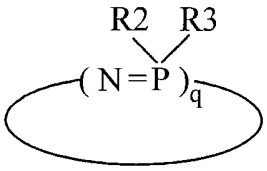
[0044] [化1]



[0045] [化2]



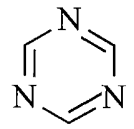
[0046] [化3]



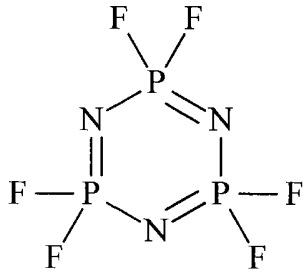
[0047] 化2および化3において、R1, R2, R3は、水素基または置換基を表す。R2およびR3は同一であっても異なっていてもよい。pおよびqは、それぞれ2以上の整数を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン基, アルキル基, アルキレン基, フェニル基, ナフチル基あるいはアルコキシ基が挙げられる。

[0048] 化2に示した環式化合物および化3に示した環式化合物としては、化4に示した1, 3, 5－トリアジン(1,3,5-triazine)、化5に示した2, 2, 4, 4, 6, 6－ヘキサフルオロ－1, 3, 5－トリアザ－2, 4, 6－トリホスホリン(2,2,4,4,6,6-hexafluoro-1,3,5-triaza-2,4,6-triphosphorine)あるいは化6に示した2, 2, 4, 4, 6, 6－ヘキサクロロ－1, 3, 5－トリアザ－2, 4, 6－トリホスホリン(2,2,4,4,6,6-hexachloro-1,3,5-triaza-2,4,6-triphosphorine)が好ましい。更に高い効果が得られるからである。

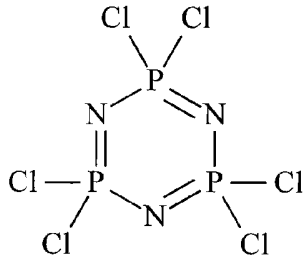
[0049] [化4]



[0050] [化5]



[0051] [化6]



[0052] 非共有電子対を有する窒素化合物としては、また、化7に示したリチウム塩も好ましい。このようなリチウム塩としては、例えば、化8に示したビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムあるいは化9に示したビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウムが挙げられる。

[0053] [化7]

$$(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)NLi$$

(式中、m, nは正の整数を表す。)

[0054] [化8]

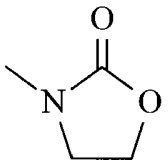
$$LiN(CF_3SO_2)_2$$

[0055] [化9]

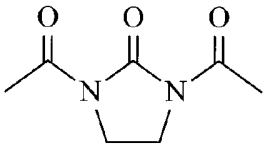
$$LiN(C_2F_5SO_2)_2$$

[0056] 非共有電子対を有する窒素化合物としては、これらの他にも、化10に示した3－メチル－2－オキサゾリジノン(3-methyl-2-oxazolidinone)、化11に示した1，3－ジアセチル－2－イミダゾリジノン(1,3-diacetyl-2-imidazolidinone)、化12に示したN－メチルコハク酸イミド(N-methyl succinimide)、化13に示した5－フルオロ－1，3－ジメチルウラシル(5-fluoro-1,3-dimethyluracil )、化14に示したトリフェニルアミン(triphenylamine)、化15に示したピリジン(pyridine)あるいは化16に示したピラジン(pyrazine)などがある。

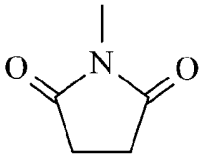
[0057] [化10]



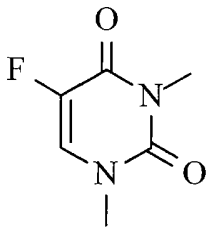
[0058] [化11]



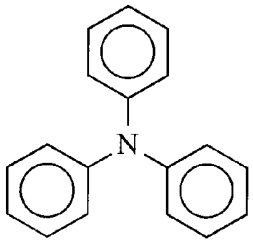
[0059] [化12]



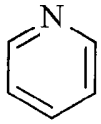
[0060] [化13]



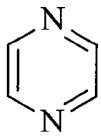
[0061] [化14]



[0062] [化15]



[0063] [化16]



[0064] 電解液における窒素化合物の濃度は、数2を満たすことが好ましい。この範囲内で高い効果が得られるからである。

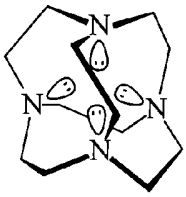
[0065] [数2]

$$\frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 0.4 \leqq \text{窒素化合物の濃度 (mol/kg)} \leqq \frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 10$$

[0066] 更に、非共有電子対を有する窒素化合物としては、化17に示した構造式で表され

るヘキサエチレンテトラミンが特に好ましく挙げられる。この化合物は、三環式カゴ型化合物であり、橋頭位窒素原子のすべての非共有電子対が分子の中心に配向し、高電子密度の分子空孔を有している。これにより、ヘキサエチレンテトラミンはフッ酸などの遊離酸を捕捉する能力が高く、更に、立体障害により、捕捉した遊離酸が溶媒などと反応することを抑制できるようになっている。

[0067] [化17]



[0068] 電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量は、0.001質量%以上5質量%以下の範囲内であることが好ましい。含有量が低いと、遊離酸を捕捉する効果が十分ではなく、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。

[0069] 高分子化合物は、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレートあるいはポリメタクリレートを繰返し単位として含むものなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。高分子化合物には、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0070] この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0071] まず、例えば、正極活物質と結着剤と導電剤とを混合して正極合剤を調製し、N－メチル－2－ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより正極合剤スラリーを作製する。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。続いて、例えば、正極集電体21Aに正極リード11を、例えば超音波溶接あるいはスポット溶接により接合する。そののち、電解液と、高分子化合物とを用意し、正極活物質層21Bの上、すなわち正極21の両面あるいは片面に電解質層24を形成する。

[0072] また、例えば、負極活物質と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより負極合剤スラリーを作製する。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。続いて、負極集電体22Aに負極リード12を、例えば超音波溶接あるいはスポット溶接により接合すると共に、負極活物質層22Bの上、すなわち負極22の両面あるいは片面に、正極21と同様にして電解質層24を形成する。

[0073] そののち、電解質層24が形成された正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して巻回電極体20を形成する。最後に、例えば、外装部材31に巻回電極体20を挟み込み、外装部材31の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード11および負極リード12と外装部材31との間には密着フィルム32を挿入する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。

[0074] また、上述の二次電池は次のように作製してもよい。まず、上述したようにして正極21および負極22を作製し、正極21および負極22に正極リード11および負極リード12を取り付けたのち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して、巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材31で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材31の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、必要に応じて重合開始剤あるいは重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材31の内部に注入する。

[0075] 電解質用組成物を注入したのち、外装部材31の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密閉する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層24を形成し、図1および図2に示した二次電池を組み立てる。

[0076] この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。ここで、電解液に4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含む場合に

は、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンの加水分解などにより生成したフッ酸などの遊離酸がプロトン捕捉能を有する化合物により効果的に捕捉され、電解液の分解反応が抑制される。

[0077] また、電解液にヘキサエチレンテトラミンを含む場合には、遊離酸が効果的に捕捉されると共に、その反応性が低下し、電解液の分解反応などが抑制される

[0078] このように本実施の形態に係る二次電池によれば、電解液に４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むようにしたので、プロトン捕捉能を有する化合物により遊離酸を効果的に捕捉することができ、電解液の分解反応などを抑制することができる。よって、電池の膨れを抑制することができるもできる。

[0079] また、プロトン捕捉能を有する化合物として、非共有電子対を有する窒素化合物を含むようにすれば、より高い効果を得ることができる。

[0080] 更に、電解液における窒素化合物の濃度が数2を満たすようにすれば、更に高い効果を得ることができる。

[0081] また、本実施の形態に係る電解液によれば、ヘキサエチレンテトラミンを含むようにしたので、遊離酸を効果的に捕捉しつつ、その反応性を低下させることができる。よって、この電解液を用いた本実施の形態に係る二次電池によれば、電解液の分解反応などを抑制することができ、充放電効率などの電池特性を向上させることができる。

[0082] 特に、電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量を0．001質量％以上5質量％以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

[0083] （第2の実施の形態）

本発明の第2の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。

[0084] この二次電池は、負極活物質層の構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態に係る二次電池と同様の構成および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、ここでは、図1および図2を参照し、同一の符号を用いて説明する。なお、同一部分についての詳細な説明は省略する。

[0085] 負極活物質層22Bは、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極21の充電容量よりも小さくすることにより、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、第1の実施の形態と同様のものが挙げられ、中でも、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料が好ましい。

[0086] なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。

[0087] これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、従来のリチウム金属二次電池の課題であったサイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。この二次電池は、負極22にリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極22にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム金属二次電池と同様である。

[0088] これらの特性をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム金属二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウ

ムの吸蔵および放出する能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を負極とし、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料を正極活物質とした電気化学セルについて0Vまで定電流・定電圧法で放電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて2．5Vまで充電した時の電気量から求められる。

[0089] この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸蔵される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。ここで、電解液に4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含む場合には、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの加水分解などにより生成したフッ酸などの遊離酸がプロトン捕捉能を有する化合物により効果的に捕捉され、電解液の分解反応が抑制される。

[0090] また、電解液にヘキサエチレンテトラミンを含む場合には、遊離酸が効果的に捕捉されると共に、その反応性が低下し、電解液の分解反応などが抑制される

## 実施例

[0091] 更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

[0092] （実施例1－1～1－13）

負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表される電池、いわゆるリチウムイオン二次電池を作製した。

[0093] まず、正極活物質としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）と、導電剤としてグラファイトと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を

溶剤としてのN－メチル－2－ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとしたのち、アルミニウム箔よりなる正極集電体21Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製した。そののち、正極集電体21Aに正極リード11を取り付けた。

[0094] また、負極活物質として人造黒鉛と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤としてのN－メチル－2－ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、銅箔よりなる負極集電体22Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し負極22を作製した。なお、負極22の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるように、正極21と負極22との容量比を設計した。そののち、負極集電体22Aに負極リード12を取り付けた。

[0095] 続いて、溶媒としての炭酸エチレンと炭酸プロピレンとを、炭酸エチレン:炭酸プロピレン＝6:4の質量比で混合した溶媒に、電解質塩として$LiPF_6$を溶解し、更に、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、添加剤をと混合して電解液を作製した。その際、電解液における$LiPF_6$の濃度は、0．7mol／kgとし、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度は、0．1mol／kgとし、添加剤の濃度は、0．06mol／kgとなるようにした。また、添加剤は、非共有電子対を有する窒素化合物とし、具体的には、実施例1－1ではヘキサメチレンテトラミンとし、実施例1－2では3－メチル－2－オキサゾリジノンとし、実施例1－3では1，3－ジアセチル－2－イミダゾリジノンとし、実施例1－4ではN－メチルコハク酸イミドとし、実施例1－5では5－フルオロ－1，3－ジメチルウラシルとし、実施例1－6ではトリフェニルアミンとし、実施例1－7ではビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムとし、実施例1－8ではビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウムとし、実施例1－9ではピリジンとし、実施例1－10ではピラジンとし、実施例1－11では1，3，5－トリアジンとし、実施例1－12では2，2，4，4，6，6－ヘキサフルオロ－1，3，5－トリアザ－2，4，6－トリホスホリンとし、実施例1－13では2，2，4，4，6，6－ヘキサクロロ－1，3，5－トリアザ－2，4，6－トリホスホリンとした。

[0096] 次に、得られた電解液を高分子化合物であるヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビ

ニリデンとの共重合体に保持させることにより、正極21および負極22のそれぞれにゲル状の電解質層24を形成した。共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、6．9質量%とした。

[0097] そののち、電解質層24をそれぞれ形成した正極21と負極22とを、厚み20μmのポリエチレンフィルムからなるセパレータ23を介して積層し、巻回して巻回電極体20を作製した。

[0098] 得られた巻回電極体20をラミネートフィルムよりなる外装部材31に挟み込み、減圧封入することにより図1および図2に示した二次電池を作製した。

[0099] 実施例1－1～1－13に対する比較例1－1として、添加剤を添加しなかったことを除き、他は実施例1－1～1－13と同様にして二次電池を作製した。

[0100] 得られた実施例1－1～1－13および比較例1－1の二次電池について、高温保存特性を次のようにして調べた。まず、23℃の環境下で1Cの定電流充電を上限4．2Vまで行ったのち、4．2Vで定電圧充電を行った。充電の総時間は3時間とした。続いて、60℃の環境下で1カ月間保存した。高温保存特性は、高温保存時の膨れ率を[(保存後の厚み－保存前の厚み)／保存前の厚み]×100(%)として求めた。結果を表1に示す。なお、1Cは理論容量を1時間で放電しきる電流値である。

[0101] [表1]

| | 添加剤 | 膨れ率(%) |
|---|---|---|
| 実施例 1-1 | ヘキサメチレンテトラミン | 1.8 |
| 実施例 1-2 | 3－メチル－2－オキサゾリジノン | 7.2 |
| 実施例 1-3 | 1,3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン | 8.7 |
| 実施例 1-4 | N-メチルコハク酸イミド | 8.1 |
| 実施例 1-5 | 5-フルオロ-1,3-ジメチルウラシル | 3.5 |
| 実施例 1-6 | トリフェニルアミン | 7.0 |
| 実施例 1-7 | ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム | 4.3 |
| 実施例 1-8 | ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム | 6.6 |
| 実施例 1-9 | ピリジン | 6.2 |
| 実施例 1-10 | ピラジン | 4.2 |
| 実施例 1-11 | 1,3,5-トリアジン | 3.1 |
| 実施例 1-12 | 2,2,4,4,6,6-ヘキサフルオロ-1,3,5-トリアザ-2,4,6-トリホスホリン | 2.8 |
| 実施例 1-13 | 2,2,4,4,6,6-ヘキサクロロ-1,3,5-トリアザ-2,4,6-トリホスホリン | 3.0 |
| 比較例 1-1 | 無 | 51.2 |

[0102] 表1から分かるように、非共有電子対を有する窒素化合物を用いた実施例1－1～1－13によれば、これを用いていない比較例1－1よりも、高温保存時の膨れ率が低下した。

[0103] すなわち、電解液にプロトン捕捉能を有する化合物を含むようにすれば、高温保存時においても、電池の膨れを抑制することができることが分かった。

[0104] (実施例2－1～2－5, 3－1～3－5)

実施例2－1～2－5として、電解液における添加剤の濃度を表2に示すように0．005mol／kg～0．5mol／kgの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1－1と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度は0．1mol／kgとした。なお、添加剤に用いるヘキサメチレンテトラミンにおける非共有電子対は4組である。また、数2において、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×0．4＝0．01mol／kgであり、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×10＝0．25mol／kgである。

[0105] [表2]

| | 添加剤 | | 膨れ率(%) |
|---|---|---|---|
| | 種類 | 濃度 (mol/kg) | |
| 実施例 2-1 | ヘキサメチレンテトラミン | 0.5 | 12.3 |
| 実施例 2-2 | | 0.25 | 2.6 |
| 実施例 2-3 | | 0.1 | 1.7 |
| 実施例 1-1 | | 0.06 | 1.8 |
| 実施例 2-4 | | 0.01 | 3.7 |
| 実施例 2-5 | | 0.005 | 10.1 |
| 比較例 1-1 | 無 | 0 | 51.2 |

4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：0.1mol/kg

[0106] 実施例3－1～3－5として、電解液における添加剤の濃度を表3に示すように0．005mol／kg～0．5mol／kgの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1－1と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度は0．2mol／kgとした。なお、数2において、[4－フルオロ

－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×0．4＝0．02mol／kgであり、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×10＝0．5mol／kgである。

[0107] [表3]

| | 添加剤 | | 膨れ率(%) |
|---|---|---|---|
| | 種類 | 濃度 (mol/kg) | |
| 実施例 3-1 | ヘキサメチレンテトラミン | 0.5 | 3.5 |
| 実施例 3-2 | | 0.25 | 2.9 |
| 実施例 3-3 | | 0.1 | 2.0 |
| 実施例 3-4 | | 0.01 | 9.2 |
| 実施例 3-5 | | 0.005 | 15.1 |

4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：0.2mol/kg

[0108] 表2，3から分かるように、電解液におけるヘキサメチレンテトラミンの濃度が0．01mol／kg以上0．25mol／kg以下の範囲内にある実施例1－1，2－2～2－4、あるいは0．02mol／kg以上0．5mol／kg以下の範囲内にある実施例3－1～3－3によれば、これらの範囲外にある実施例2－1，2－5、あるいは実施例3－4，3－5よりも高温保存時の膨れ率が低かった。

[0109] すなわち、添加剤であるヘキサメチレンテトラミンの濃度を数2の範囲内とすれば、好ましいことが分かった。

[0110] (実施例4－1～4－5，5－1～5－5)

実施例4－1～4－5として、電解液における添加剤の濃度を表4に示すように0．02mol／kg～2．0mol／kgの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1－7と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度を0．1mol／kgとした。なお、添加剤に用いるビストリフルオ

ロメタンスルホン酸イミドリチウムにおける非共有電子対は1組である。また、数2において、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×0．4＝0．04mol／kgであり、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×10＝1．0mol／kgである。

[0111] [表4]

| | 添加剤 | | 膨れ率(%) |
|---|---|---|---|
| | 種類 | 濃度 (mol/kg) | |
| 実施例 4-1 | ビストリフルオロメタン スルホン酸イミドリチウム | 2.0 | 7.7 |
| 実施例 4-2 | | 1.0 | 3.3 |
| 実施例 4-3 | | 0.4 | 3.3 |
| 実施例 1-7 | | 0.06 | 4.3 |
| 実施例 4-4 | | 0.04 | 5.8 |
| 実施例 4-5 | | 0.02 | 13.2 |
| 比較例 1-1 | 無 | 0 | 51.2 |

4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン：0.1mol/kg

[0112] 実施例5－1～5－5として、電解液における添加剤の濃度を表5に示すように0．02mol／kg～2．0mol／kgの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1－7と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液における4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度を0．2mol／kgとした。なお、数2において、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×0．4＝0．08mol／kgであり、[4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンの濃度(mol／kg)／窒素化合物における非共有電子対の数]×10＝2．0mol／kgである。

[0113] [表5]

| | 添加剤 | | 膨れ率(%) |
|---|---|---|---|
| | 種類 | 濃度 (mol/kg) | |
| 実施例 5-1 | ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム | 2.0 | 3.8 |
| 実施例 5-2 | | 1.0 | 3.9 |
| 実施例 5-3 | | 0.4 | 4.0 |
| 実施例 5-4 | | 0.04 | 10.4 |
| 実施例 5-5 | | 0.02 | 18.7 |

4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン:0.2mol/kg

[0114] 表4, 5から分かるように、電解液におけるビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムの濃度が0. 04mol／kg以上1. 0mol／kg以下の範囲内にある実施例1－7, 4－2～4－4、あるいは0. 08mol／kg以上2. 0mol／kg以下の範囲内にある実施例5－1～5－3によれば、これらの範囲外にある実施例4－1, 4－5、あるいは実施例5－4, 5－5よりも高温保存時の膨れ率が低かった。

[0115] すなわち、他の添加剤を用いた場合にも、添加剤の濃度を数2の範囲内とすれば、好ましいことが分かった。

[0116] (実施例6－1, 6－2)

図1, 2に示した二次電池を作製した。まず、正極活物質としてコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)と、導電剤としてグラファイトと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を溶剤としてのN－メチル－2－ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとしたのち、アルミニウム箔よりなる正極集電体21Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製した。そののち、正極集電体21Aに正極リード11を取り付けた。

[0117] また、負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤としてのN－メ

チル－2－ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、銅箔よりなる負極集電体22Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し負極22を作製した。そののち、負極集電体22Aに負極リード12を取り付けた。

[0118] 続いて、溶媒として炭酸エチレンと炭酸プロピレンとを、炭酸エチレン：炭酸プロピレン＝1：1の質量比で混合した溶媒に、電解質塩として$LiPF_6$を溶解し、更に、添加剤を混合して電解液を作製した。電解液における$LiPF_6$の濃度は、1mol／kgとした。また、添加剤は、実施例6－1ではヘキサエチレンテトラミンとし、実施例6－2ではヘキサメチレンテトラミンとした。また、電解液における添加剤の含有量は、0．5質量％とした。なお、ヘキサメチレンテトラミンは、化1に示したように窒素原子の非共有電子対が分子の外側に向かって配向しているものである。

[0119] 次に、得られた電解液を高分子化合物であるヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとの共重合体に保持させることにより、正極21および負極22のそれぞれにゲル状の電解質層24を形成した。共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、6．9質量％とした。

[0120] そののち、電解質層24をそれぞれ形成した正極21と負極22とを、厚み20μmのポリエチレンフィルムからなるセパレータ23を介して積層し、巻回して巻回電極体20を作製した。

[0121] 得られた巻回電極体20をラミネートフィルムよりなる外装部材31に挟み込み、減圧封入することにより図1および図2に示した二次電池を作製した。

[0122] 実施例6－1，6－2に対する比較例6－1として、添加剤としてヘキサエチレンテトラミンあるいはヘキサメチレンテトラミンを混合しなかったことを除き、他は実施例6－1，6－2と同様にして二次電池を作製した。

[0123] 作製した実施例6－1，6－2および比較例6－1の二次電池について、サイクル特性および高温保存特性を調べた。

[0124] なお、サイクル特性は、23℃で1Cの定電流定電圧充電を上限4．2Vまで総充電時間を2．5時間として行ったのち、23℃で1Cの定電流放電を終止電圧3．0Vまで行うという充放電を繰返し、1サイクル目の放電容量に対する各サイクルにおける放

電容量の割合、すなわち、(各サイクルにおける放電容量／1サイクル目の放電容量)×100(%)から求めた。結果を図3に示す。

[0125] また、高温保存特性は、電池の厚みと放電容量維持率を次のようにして求めた。まず、23℃で1Cの定電流定電圧充電を上限4．2Vまで総充電時間を2．5時間として行ったのち、23℃で1Cの定電流放電を終止電圧3．0Vまで行い、保存前の放電容量を求めた。続いて、23℃で1Cの定電流定電圧充電を上限4．31Vまで総充電時間を2．5時間として行うことにより過充電状態とし、60℃の恒温槽中に貯蔵して、保存時間に対する電池の厚みを測定した。次いで、60℃の恒温槽中で28日間保存したのち、23℃で1Cの定電流放電を終止電圧3．0Vまで行った。続いて、再度23℃で1Cの定電流定電圧充電を上限4．2Vまで総充電時間を2．5時間として行ったのち、23℃で1Cの定電流放電を終止電圧3．0Vまで行い、保存後の放電容量を求めた。放電容量維持率は、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合、すなわち、(保存後の放電容量／保存前の放電容量)×100(%)から求めた。結果を図4および表6に示す。

[0126] [表6]

| | 放電容量維持率(%) |
|---|---|
| 実施例 6-1 | 95 |
| 実施例 6-2 | 80 |
| 比較例 6-1 | 78 |

[0127] 一方、炭酸プロピレン，炭酸エチレン，γ－ブチロラクトン，炭酸ジメチル，炭酸ジエチルまたは炭酸メチルエチルの各溶媒に、$LiPF_6$を1mol／lとなるように溶解し、更に、ヘキサエチレンテトラミンまたはヘキサメチレンテトラミンを混合して電解液を作製した。電解液におけるヘキサエチレンテトラミンまたはヘキサメチレンテトラミンの含有量は、0．5質量%とした。また、炭酸プロピレン，炭酸エチレン，γ－ブチロラクトン，炭酸ジメチル，炭酸ジエチルまたは炭酸メチルエチルの各溶媒に、$LiPF_6$を1mol／lとなるように溶解した電解液を作製した。これらの電解液50mlをステンレス耐圧容器に密閉して80℃で100時間保持したのち、フッ酸(HF)の濃度をアルカリ滴定により

測定した。結果を表7に示す。

[0128] [表7]

| 添加剤 | HF 濃度(質量 ppm) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 炭酸ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ | 炭酸ｴﾁﾚﾝ | ｶﾞﾝﾏﾌﾞﾁﾛﾗｸﾄﾝ | 炭酸ｼﾞﾒﾁﾙ | 炭酸ｼﾞｴﾁﾙ | 炭酸ﾒﾁﾙｴﾁﾙ |
| ヘキサエチレンテトラミン | 10 | 31 | 5 | 6 | 10 | 34 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 13 | 30 | 4 | 8 | 13 | 36 |
| 無 | 175 | 206 | 149 | 190 | 174 | 320 |

[0129] 表7から分かるように、ヘキサエチレンテトラミンを混合した電解液を高温で保存した場合には、ヘキサメチレンテトラミンを混合した場合と同様に、これらを添加しない電解液よりも、フッ酸の濃度を低くすることができた。また、ヘキサエチレンテトラミンを混合した電解液と、ヘキサメチレンテトラミンを混合した電解液とでは、同等にフッ酸の濃度を低下させることができた。

[0130] 一方、表6および図3，4から分かるように、電池を形成した場合には、電解液にヘキサエチレンテトラミンを含む実施例6－1では、ヘキサメチレンテトラミンを含む実施例6－2あるいはこれらを含まない比較例6－1に比べて、サイクル特性が向上し、更に、高温状況下にあっては、膨れおよび放電容量の低下が小さかった。

[0131] すなわち、電解液にヘキサエチレンテトラミンを含むようにすれば、フッ酸などの遊離酸を捕捉することができ、特に、電池においては、充放電により酸化雰囲気が強くなっても、その効果が得られることが分かった。

[0132] (実施例7－1～7－6)

電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量を0．001質量%，0．01質量%，0．1質量%，1質量%，5質量%または10質量%としたことを除き、他は実施例6－1と同様にして二次電池を作製した。

[0133] 作製した実施例7－1～7－6の二次電池について、実施例6－1，6－2と同様にしてサイクル特性を調べた。結果を実施例6－1および比較例6－1の結果と共に図5に示す。また、イオン伝導度も調べた。

[0134] 図5から分かるように、電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量が増大す

るに伴い、サイクル特性は向上し、5質量%を超えたところでほぼ一定となった。一方、イオン伝導度は、含有量が増大するに伴い低下した。

[0135] すなわち、電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量は、0．001質量以上5質量%以下の範囲内とすれば、好ましいことが分かった。

[0136] 以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は、正極および負極を折り畳んだり、あるいは正極および負極を積層した他の積層構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。

[0137] また、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの長周期型周期表における他の1族の元素、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などの長周期型周期表における2族の元素、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質あるいは溶媒などは、その電極反応物質に応じて選択される。

[0138] 更に、上記実施の形態および実施例では、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、これらの電解質に代えて、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液のみ、イオン伝導性を有する固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

[0139] 固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートあるいはポリアクリレートなどのエステル系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いるこ

とができる。

[0140] 更にまた、上記実施の形態および実施例では、外装部材31にフィルムを用いる場合について説明したが、本発明は外装部材に金属製容器を用いた例えば円筒型，角型，コイン型あるいはボタン型の二次電池にも適用することができ、その場合も、同様の効果を得ることができる。加えて、二次電池に限らず一次電池にも適用することができる。

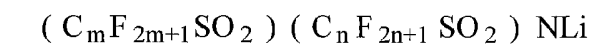
# 請求の範囲

[1] 4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むことを特徴とする電解液。

[2] 前記プロトン捕捉能を有する化合物は、非共有電子対を有する窒素化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電解液。

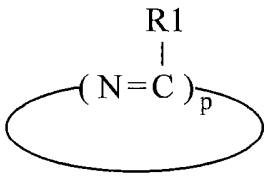
[3] 前記窒素化合物は、ヘキサメチレンテトラミン，化1に示したリチウム塩，化2に示した環式化合物および化3に示した環式化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項2記載の電解液。

[化1]



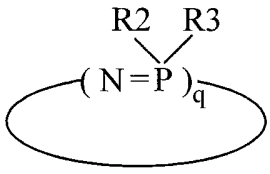
(式中、m，nは正の整数を表す。)

[化2]



(式中、R1は、水素または置換基を表す。pは2以上の整数を表す。)

[化3]



(式中、R2，R3は、水素または置換基を表す。qは2以上の整数を表す。)

[4] 前記窒素化合物の濃度は、数1を満たすことを特徴とする請求項2記載の電解液。

[数1]

$$\frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 0.4 \leqq \text{窒素化合物の濃度 (mol/kg)} \leqq \frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 10$$

[5] ヘキサエチレンテトラミンを含むことを特徴とする電解液。

[6] ヘキサエチレンテトラミンの含有量は、0.001質量%以上5質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項5記載の電解液。

[7] 更に、フッ素原子を有する電解質塩を含むことを特徴とする請求項5記載の電解液。

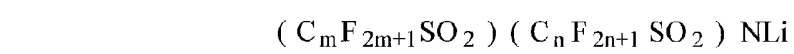
[8] 正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、

前記電解液は、4－フルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オンと、プロトン捕捉能を有する化合物とを含むことを特徴とする電池。

[9] 前記プロトン捕捉能を有する化合物は、非共有電子対を有する窒素化合物を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

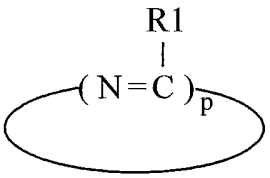
[10] 前記窒素化合物は、ヘキサメチレンテトラミン、化4に示したリチウム塩，化5に示した環式化合物および化6に示した環式化合物からなる群の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

[化4]



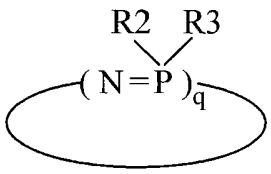
(式中、m，nは正の整数を表す。)

[化5]



(式中、R1は、水素または置換基を表す。pは2以上の整数を表す。)

[化6]



(式中、R2, R3は、水素または置換基を表す。qは2以上の整数を表す。)

[11] 前記電解液における前記窒素化合物の濃度は、数2を満たすことを特徴とする請求項9記載の電池。

[数2]

$$\frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 0.4 \leqq \text{窒素化合物の濃度 (mol/kg)} \leqq \frac{\text{4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンの濃度 (mol/kg)}}{\text{窒素化合物における非共有電子対の数}} \times 10$$

[12] 前記負極は、炭素材料を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

[13] 前記正極, 前記負極および前記電解液は、フィルム状の外装部材の内部に収納されていることを特徴とする請求項8記載の電池。

[14] 正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、

前記電解液は、ヘキサエチレンテトラミンを含む

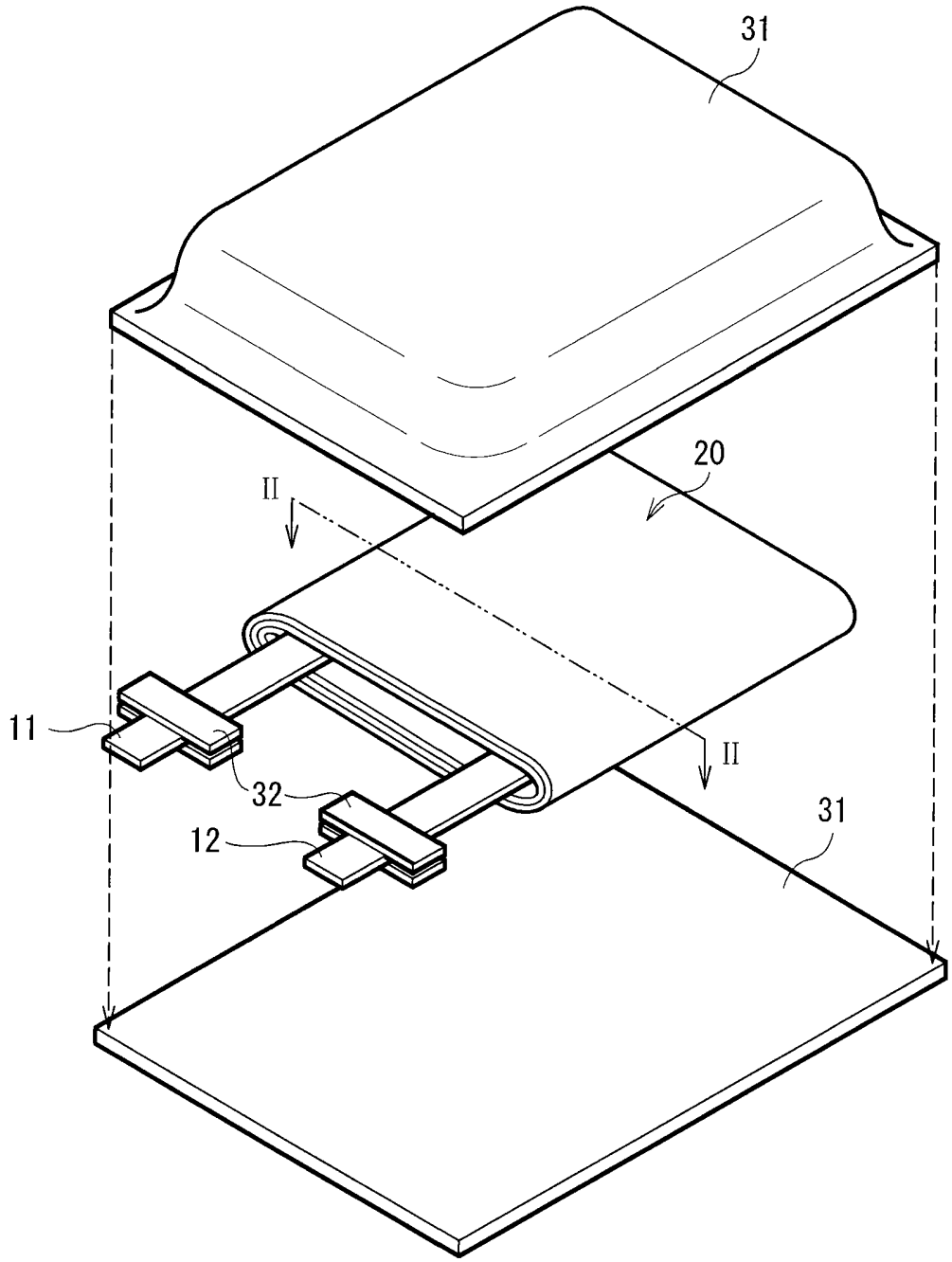
ことを特徴とする電池。

[15] 前記電解液におけるヘキサエチレンテトラミンの含有量は、0.001質量%以上5質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項14記載の電池。

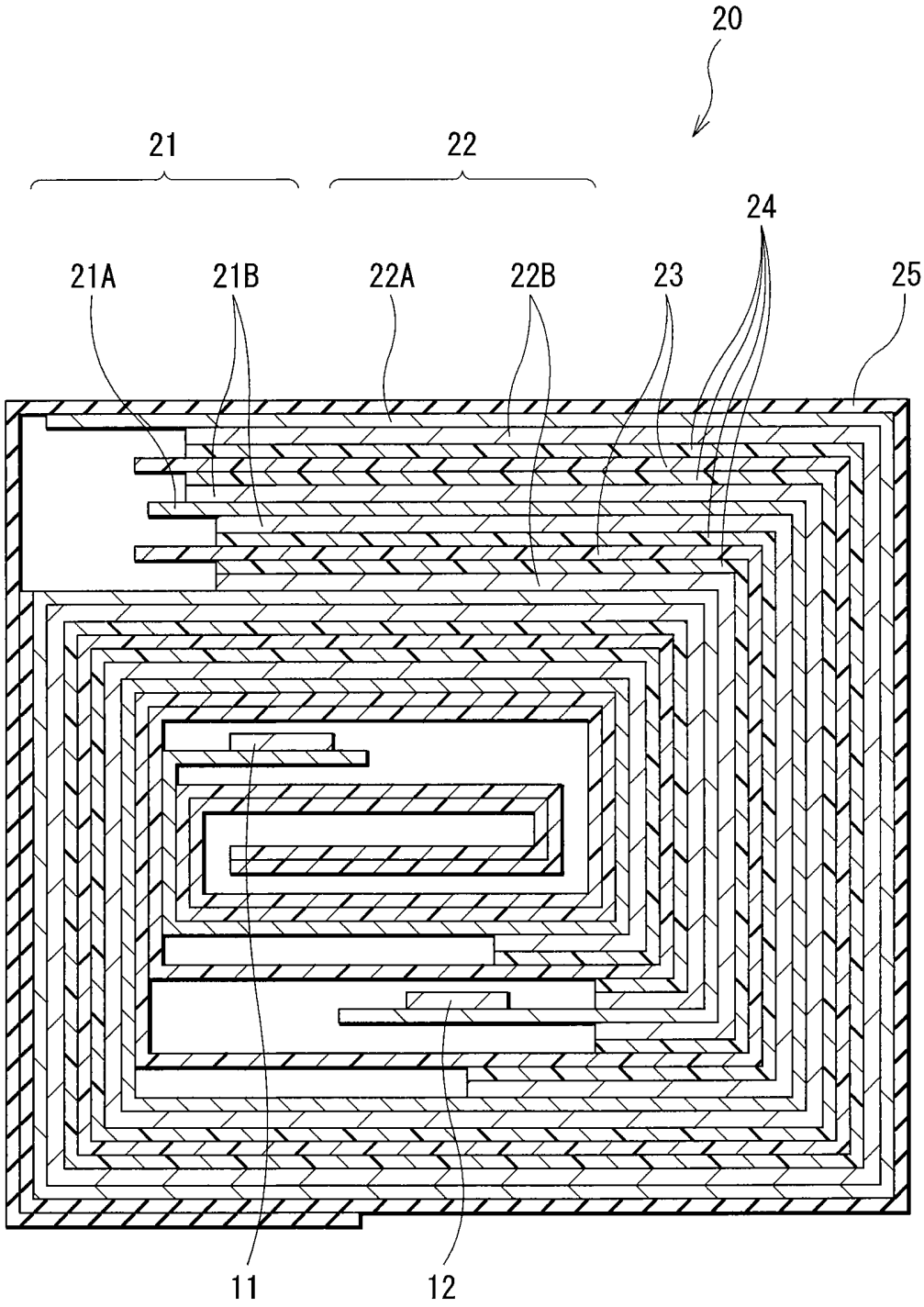
[16] 前記電解液は、更に、フッ素原子を有する電解質塩を含むことを特徴とする請求項14記載の電池。

[17] 前記正極、負極および電解液は、フィルム状の外装部材の内部に収納されていることを特徴とする請求項14記載の電池。

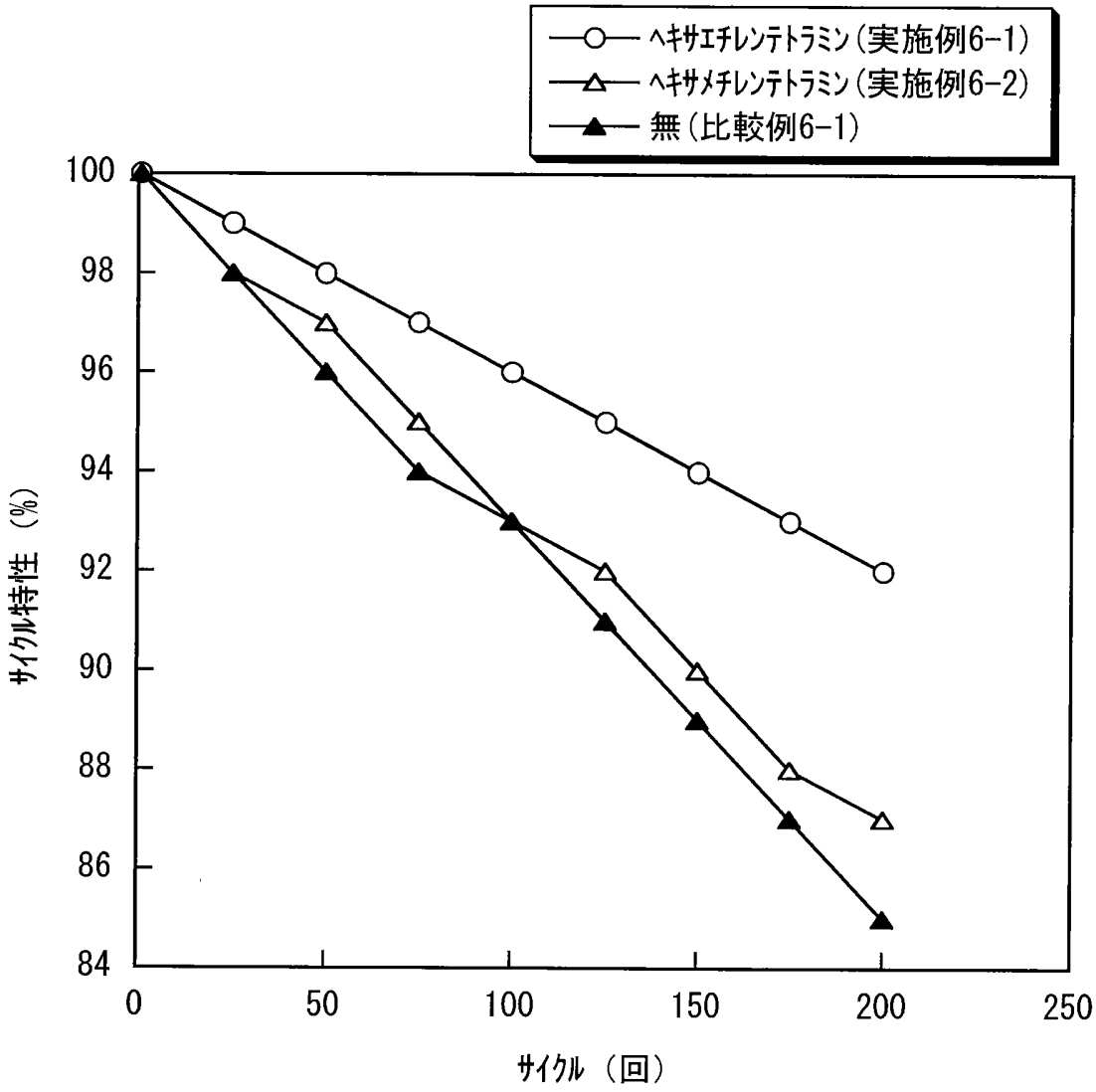
[図1]



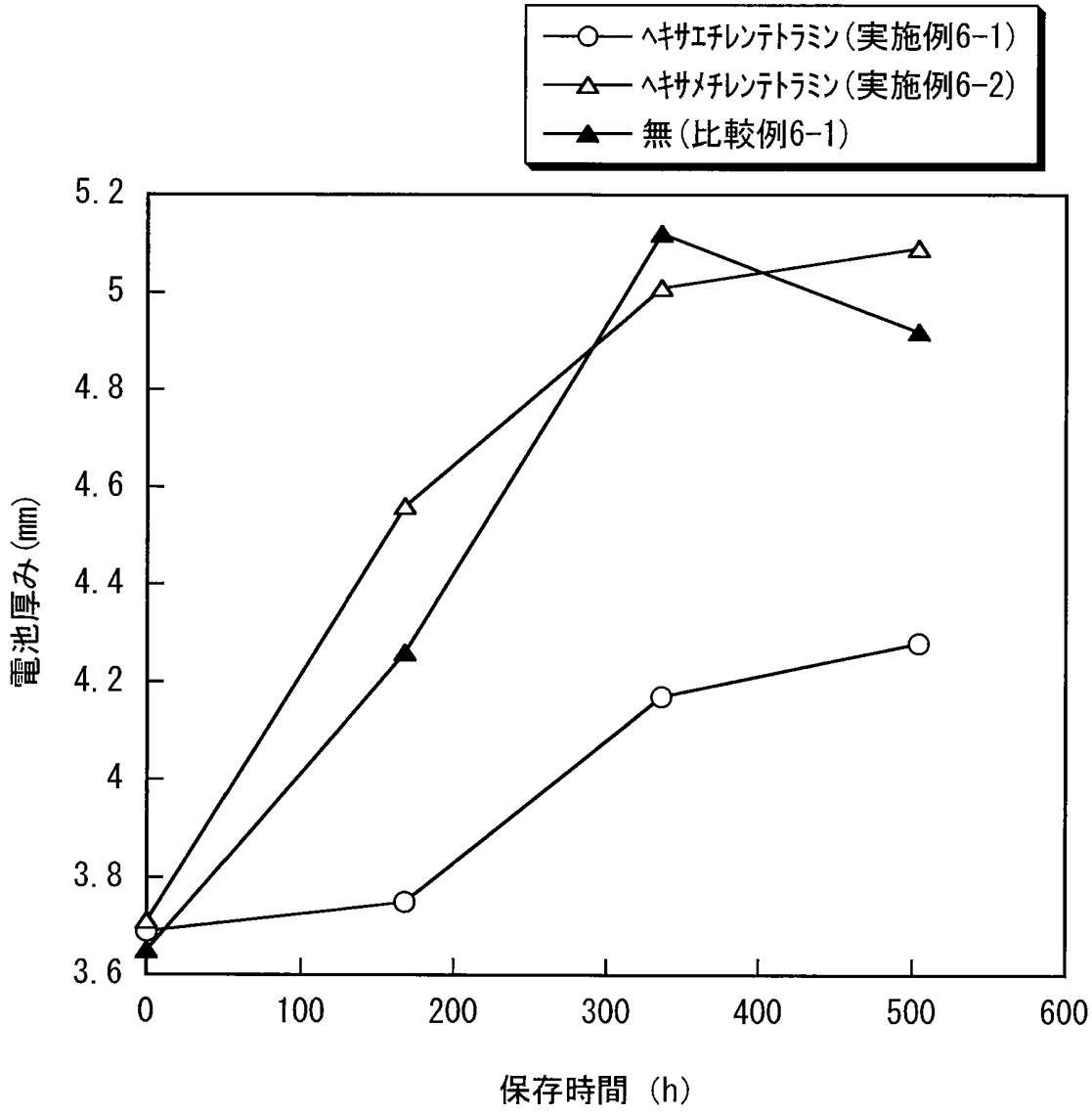
[図2]



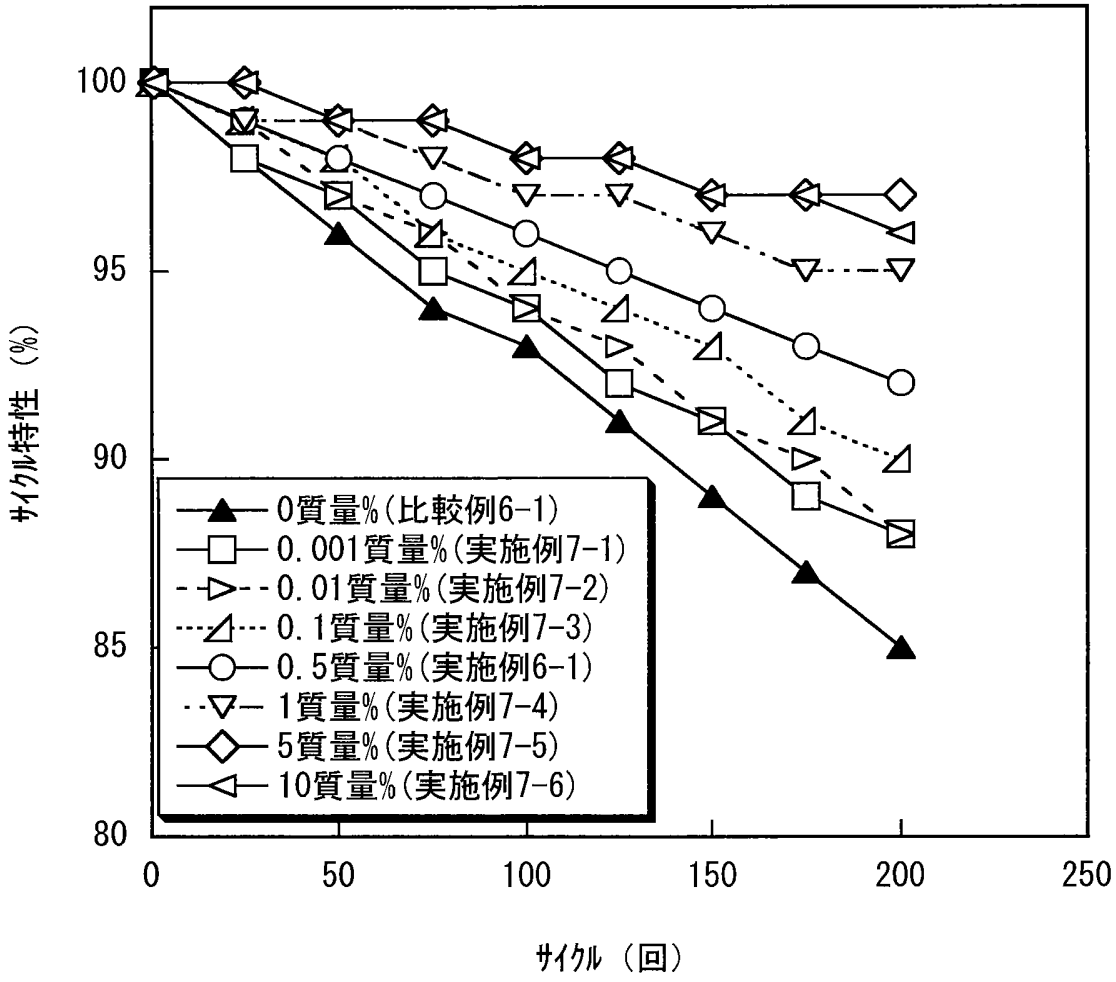
[図3]


ヘキサエチレンテトラミン(実施例6-1)
ヘキサメチレンテトラミン(実施例6-2)
無(比較例6-1)
100
98
96
94
92
90
88
86
84
サイクル特性 (%)
0
50
100
150
200
250
サイクル (回)

[図4]


ヘキサエチレンテトラミン(実施例6-1)
ヘキサメチレンテトラミン(実施例6-2)
無(比較例6-1)
電池厚み(mm)
5.2
5
4.8
4.6
4.4
4.2
4
3.8
3.6
0
100
200
300
400
500
600
保存時間 (h)

[図5]


100
95
90
85
80
0
50
100
150
200
250
サイクル特性（%）
サイクル（回）
0質量%(比較例6-1)
0.001質量%(実施例7-1)
0.01質量%(実施例7-2)
0.1質量%(実施例7-3)
0.5質量%(実施例6-1)
1質量%(実施例7-4)
5質量%(実施例7-5)
10質量%(実施例7-6)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/302490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
***H01M10/40***(2006.01), ***H01M6/16***(2006.01), ***H01M2/02***(2006.01), ***H01M4/02***(2006.01), ***H01M4/58***(2006.01)

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)
H01M2/02, H01M4/02, H01M4/58, H01M6/16, H01M10/40

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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<br>A | JP 2001-93572 A (Hitachi, Ltd.),<br>06 April, 2001 (06.04.01),<br>Claims 1 to 9; Par. Nos. [0032], [0036], [0038]<br>(Family: none) | 1-4,8-12<br>5-7,13-17 |
| X<br>A | JP 2004-241339 A (NEC Corp.),<br>26 August, 2004 (26.08.04),<br>Claims 1 to 15; Par. Nos. [0033], [0038],<br>[0052], [0056]<br>(Family: none) | 1-4,8-13<br>5-7,14-17 |
| X<br>A | JP 2004-22174 A (Yuasa Corp.),<br>22 January, 2004 (22.01.04),<br>Claims 1 to 11; Par. Nos. [0043], [0045],<br>[0046], [0050]<br>(Family: none) | 1-4,8-13<br>5-7,14-17 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 May, 2006 (08.05.06) | 16 May, 2006 (16.05.06) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2006/302490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 9-296274 A (Nagano-Ken),<br>18 November, 1997 (18.11.97),<br>Par. No. [0015]; examples<br>& WO 97/28296 A1 & EP 818563 A1<br>& US 5902472 A | 5,6 |
| X | JP 9-2962889 A (Nagano-Ken),<br>18 November, 1997 (18.11.97),<br>Par. No. [0015]; examples<br>& WO 97/33015 A1 & EP 829557 A1<br>& US 5948235 A | 5,6 |
| P,X | JP 2005-235734 A (Sony Corp.),<br>02 September, 2005 (02.09.05),<br>Claims 1 to 18; Par. Nos. [0036] to [0040],<br>[0049], [0050]; examples<br>& US 2005-214646 A1 | 1-4,8-11,13 |
| P,X | JP 2005-228565 A (Sony Corp.),<br>25 August, 2005 (25.08.05),<br>Claims 1 to 14; Par. Nos. [0046] to [0049];<br>examples<br>& US 2005-196670 A1 & EP 1564833 A2 | 1-4,8-13 |
| P,X | JP 2005-71678 A (Sony Corp.),<br>17 March, 2005 (17.03.05),<br>Claims 1 to 5; Par. Nos. [0035] to [0041];<br>examples<br>(Family: none) | 1-4,8-13 |
| A | JP 2000-67915 A (Sony Corp.),<br>03 March, 2000 (03.03.00),<br>Claims 1, 2; Detailed Explanation of the<br>Invention as a whole<br>(Family: none) | 1-17 |
| A | JP 2001-266940 A (Tomiyama Pure Chemical<br>Industries, Ltd.),<br>28 September, 2001 (28.09.01),<br>Claims 1 to 3; Detailed Explanation of the<br>Invention as a whole<br>(Family: none) | 1-17 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2006/302490

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The main technical feature of the inventions of claims 1, 8 and their dependent claims is an electrolyte solution containing "4-fluoro-1,3-dioxolane-2-one and a compound having a proton-collecting function", while the main technical feature of the inventions of claims 5, 14 and their dependent claims is an electrolyte solution containing "hexaethylenetetramine". Consequently, these inventions have nothing in common and thus it is obvious that they do not satisfy the requirement of unity of invention. It is therefore considered that claims 1-17 contain at least two inventions even without examining the details.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０２４９０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01M10/40* (2006.01), *H01M6/16* (2006.01), *H01M2/02* (2006.01), *H01M4/02* (2006.01), *H01M4/58* (2006.01)

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.　H01M 2/02, H01M 4/02, H01M 4/58, H01M 6/16, H01M 10/40

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 | １９７１－２００６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００６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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2001-93572 A（株式会社日立製作所）2001.04.06, | 1-4, 8-12 |
| A | 請求項 1-9, 段落 0032, 0036, 0038 など（ファミリーなし） | 5-7, 13-17 |
| X | JP 2004-241339 A（日本電気株式会社）2004.08.26, | 1-4, 8-13 |
| A | 請求項 1-15, 段落 0033, 0038, 0052, 0056 など（ファミリーなし） | 5-7, 14-17 |
| X | JP 2004-22174 A（株式会社ユアサコーポレーション）2004.01.22, | 1-4, 8-13 |
| A | 請求項 1-11, 段落 0043, 0045, 0046, 0050 など（ファミリーなし） | 5-7, 14-17 |

☑ 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０８．０５．２００６ | １６．０５．２００６ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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　９４４５
植前　充司
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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 9-296274 A (長野県) 1997.11.18, 段落 0015, 実施例など<br>& WO 97/28296 A1 & EP 818563 A1 & US 5902472 A | 5,6 |
| X | JP 9-2962889 A (長野県) 1997.11.18, 段落 0015, 実施例など<br>& WO 97/33015 A1 & EP 829557 A1 & US 5948235 A | 5,6 |
| P,X | JP 2005-235734 A (ソニー株式会社) 2005.09.02, 請求項 1-18,<br>段落 0036-0040, 0049, 0050, 実施例など & US 2005-214646 A1 | 1-4,8-11,13 |
| P,X | JP 2005-228565 A (ソニー株式会社) 2005.08.25, 請求項 1-14,<br>段落 0046-0049, 実施例など & US 2005-196670 A1 & EP 1564833 A2 | 1-4,8-13 |
| P,X | JP 2005-71678 A (ソニー株式会社) 2005.03.17,<br>請求項 1-5, 段落 0035-0041, 実施例など (ファミリーなし) | 1-4,8-13 |
| A | JP 2000-67915 A (ソニー株式会社) 2000.03.03,<br>請求項 1,2, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 2001-266940 A (富山薬品工業株式会社) 2001.09.28,<br>請求項 1-3, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし) | 1-17 |

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０２４９０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第１，８項及びその従属項に係る発明は、「４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンと、プロトン補足能を有する化合物を含むこと」が発明の主たる技術的事項であるのに対して、請求の範囲第５，１４項及びその従属項に係る発明は、電解液に「ヘキサエチレンテトラミン」を含むことを発明の主たる技術的事項とするものであって、両者は何ら共通するものではなく、単一性が欠如していることは明らかである。そして、その詳細を検討するまでもなく、請求の範囲第１－１７項には、少なくとも２つの発明が存在するものと認められる。

1．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。