

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

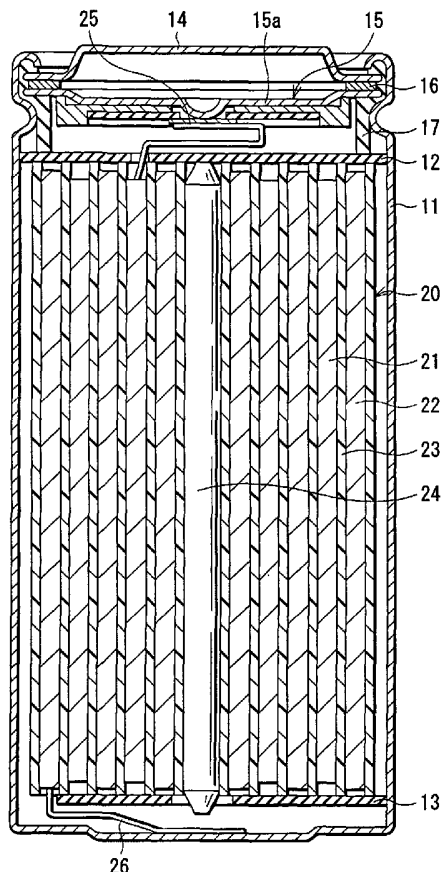
(10) 国際公開番号
WO 03/041207 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11668 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 足立 百恵 (ADACHI, Momoe) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 明石 寛之 (AKASHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 茂 (FUJITA, Shigeru) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002)
(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 2001-345222 2001 年 11 月 9 日 (09.11.2001) JP (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 Tokyo (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]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



(57) Abstract: A battery comprising an electrolyte having an improved chemical stability and exhibiting battery characteristics such as discharging capacity and charging/discharging cycle characteristics. The battery comprises a wound electrode body (20) wound with a strip positive electrode (21) and a negative pole (22), with a separator (23) interposed there between. A light metal precipitates on the negative electrode (22) during charging. The capacitance of the negative electrode (22) includes the capacitance component by the occlusion and desorption of the light metal and a capacitance component by the precipitation and dissolution of the light metal and is represented by the sum of these components. The separator (23) is impregnated with an electrolyte wherein a lithium salt is dissolved in a solvent. The electrolyte contains vinyl ethylene carbonate or divinyl ethylene carbonate, resulting in an improvement in chemical stability.

[続葉有]

WO 03/041207 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

電解質の化学的安定性を改善し、放電容量および充放電サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供する。帯状の正極（21）と負極（22）とがセパレータ（23）を介して巻回された巻回電極体（20）を備える。負極（22）には充電の途中において軽金属が析出するようになっており、負極（22）の容量は軽金属の吸蔵・離脱による容量成分と軽金属の析出・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。セパレータ（23）には溶媒にリチウム塩が溶解された電解質が含まれている。電解質にはビニルエチレンカーボネートまたはジビニルエチレンカーボネートなどが添加されており、化学的安定性が向上されている。

明細書

電池

技術分野

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属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電池に関する。

背景技術

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、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）を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたりリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池では、負極材料中に吸蔵されたリチウムが必ずイオン状態であるように設計されるため、エネルギー密度は負極材料中に吸蔵することが可能なリチウムイオン数に大きく依存する。よって、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵量を高めることによりエネルギー密度を更に向上させることができると考えられる。しかし、現在リチウムイオンを最も効率的に吸蔵および離脱することが可能な材料とされている黒鉛の吸蔵量は、1 g当たりの電気量換算で372 mAhと理論的に限界があり、最近では精力的な開発活動により、その限界値まで高められつつある。

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、また、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応のみを利用したりリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が2054 mAh/cm³と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛の2.5倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー

密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた（例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press, 1983, London, New York）。

ところが、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基づいており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するので、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もいっそう著しくなる。

そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、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二次電池を新たに開発した（国際公開公報 W0 01/22519）。これは、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待できる。

しかしながら、この二次電池を実用化するには、さらなる特性の向上および安定化を図る必要があり、それには電極材料のみならず、電解質に関する研究開発も必要不可欠である。特に、電解質と電極との間に副反応が生じ、その副反応生成物が電極表面に堆積すると電池の内部抵抗が増加してしまい、充放電サイクル特性が著しく劣化してしまう。また、その際にリチウムが消費されてしまうと、容量劣化の原因ともなる。つまり、電解質の化学的安定性は非常に重要な問題である。

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、電解質の化学的安定性を改善し、放電容量および充放電サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供することにある。

発明の開示

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属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、電解質は、化学式 1 または化学式 2 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含有するものである。

本発明による電池では、軽金属の吸蔵・離脱反応において、溶媒の還元分解が抑制される共に、軽金属の析出・溶解反応において、析出した軽金属と溶媒との反応が防止される。よって、電解質の化学的安定性が高く、高い放電容量が得られると共に、サイクル特性などが改善される。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

第 2 図は、第 1 図に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

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。

第 1 図は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 11 の内部に、帯状の正極 21 と負極 22 とがセパレータ 23 を介して巻回された巻回電極体 20 を有している。電池缶 11 は、例えばニッケル (Ni) のめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12, 13 がそれぞれ配置されている。

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14 と、この電池蓋 14 の内側に設けられた安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 16 とが、ガスケット 17 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 11 の内部は密閉されている。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、熱感抵抗素子 1

6を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

第2図は第1図に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体21aの両面に正極合剤層21bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21aの片面のみに正極合剤層21bを設けるようにしてもよい。正極集電体21aは、例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層21bは、例えば、厚みが $80\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。なお、正極合剤層21bの厚みは、正極合剤層21bが正極集電体21aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、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、これらの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_xMO_2 で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト(Co)、ニッケル、マンガン(M

n), 鉄 (Fe), アルミニウム, バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも1種が好ましい。xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 、あるいはオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 なども高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

正極合剤層 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、カーボンプラックあるいはケッチェンプラックなどの炭素材料があげられ、そのうちの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、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。例えば、第1図に示したように正極 21 および負極 22 が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22a の両面に負極合剤層 22b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体 22a の片面のみに負極合剤層 22b を設けるようにしてもよい。負極集電体 22a は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体 22a の厚みは、例えば、 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。 $6\mu\text{m}$ よりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体 22a が断裂しやすく、生産効率が低下してしまうからであり、 $40\mu\text{m}$ よりも厚いと電池内における負極集電体

2 2 a の体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

負極合剤層 2 2 b は、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱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、例えば正極合剤層 2 1 b と同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層 2 2 b の厚みは、例えば、 $80\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ である。この厚みは、負極合剤層 2 2 b が負極集電体 2 2 a の両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金への軽金属の吸蔵、あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

リチウムを吸蔵および離脱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、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

黒鉛としては、例えば、真密度が 2.10 g/cm^3 以上のものが好ましく、 2.18 g/cm^3 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(0 0 2) 面の C 軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上であることが必要である。また、(0 0 2) 面の面間隔は 0.340 nm 未満であることが好ましく、 0.335 nm 以上 0.337 nm 以下の範囲内であればより好ましい。

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 (N_2) などの不活性ガス気流中において 30

0℃～700℃で炭化し、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1500℃まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、2000℃以上、好ましくは2500℃以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3，5－ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

なお、粉砕は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉砕・分級することが好ましい。

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型

体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に熔融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度が 1.70 g/cm^3 未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis ; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素(O)を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン（P）と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、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からなるものも含める。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2種以上が共存するものがある。

このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモ

ン (S b), ビスマス (B i), カドミウム (C d), マグネシウム (M g), ホウ素 (B), ガリウム (G a), ゲルマニウム (G e), ヒ素 (A s), 銀 (A g), ジルコニウム (Z r), イットリウム (Y) またはハフニウム (H f) が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $M a_s M b_t L i_u$, あるいは化学式 $M a_p M c_q M d_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、M a はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、M b はリチウムおよび M a 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、M c は非金属元素の少なくとも 1 種を表し、M d は M a 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表す。また、s、t、u、p、q および r の値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

中でも、4 B 族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。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。

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $L i A l$, $A l S b$, $C u M g S b$, $S i B_4$, $S i B_6$, $M g_2 S i$, $M g_2 S n$, $N i_2 S i$, $T i S i_2$, $M o S i_2$, $C o S i_2$, $N i S i_2$, $C a S i_2$, $C r S i_2$, $C u_5 S i$, $F e S i_2$, $M n S i_2$, $N b S i_2$, $T a S i_2$, $V S i_2$, $W S i_2$, $Z n S i_2$, $S i C$, $S i_3 N_4$, $S i_2 N_2 O$, $S i O_v$ ($0 < v \leq 2$), $S n O_w$ ($0 < w \leq 2$), $S n S i O_3$, $L i S i O$ あるいは $L i S n O$ などがある。

リチウムを吸蔵および離脱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が挙げられる。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 $L i N_3$ などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

また、この二次電池では、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。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極 2

2 にリチウム金属が析出しており、負極 2 2 の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とを含み、かつその和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱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・離脱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。

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」（S B A G 1 1 0 1）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。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が 4. 2 V の時に完全充電となり、開回路電圧が 0 V 以上 4. 2 V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

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、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。これは、負極 2 2 にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

第 1 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第 2 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第 3 に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウム

を吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

これらの利点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・離脱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・離脱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・離脱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、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0Vまで定電流・定電圧法で充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まで放電した時の電気量から求められる。

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。

このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の熔融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好

ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物 100 質量部に対して 1 質量部未満となるまで行う。

セパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下であればよい。

このような非水溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、炭酸プロピレンあるいは炭酸エチレンなどの環状炭酸エステル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルあるいは炭酸エチルメチルなどの鎖状エステル、または γ-ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいはジメトキシエタンなどのエーテル類などが挙げられる。特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。

リチウム塩としては、例えば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{S})$

O_2)、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl あるいは LiBr が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

中でも、 LiPF_6 は、高い導電率を得ることができ、酸化安定性にも優れているので好ましく、 LiBF_4 は、熱的安定性および酸化安定性に優れているので好ましい。また、 LiCF_3SO_3 は熱的安定性が高いので好ましく、 LiClO_4 は高い導電率を得られるので好ましい。更に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ は、比較的高い導電率を得ることができ、熱的安定性も高いので好ましい。更に、これらのうちの少なくとも2種を混合して用いれば、それらの効果を合わせて得ることができるのでより好ましい。特に、化学式3に示した分子構造を有する $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などからなる群のうちの少なくとも1種のリチウム塩と、化学式3に示した分子構造を有するリチウム塩以外の1種以上のリチウム塩とを混合して用いれば、高い導電性を得ることができると共に、電解液の化学的安定性を向上させることができるので好ましい。他のリチウム塩としては、特に LiPF_6 が好ましい。

これらリチウム塩の含有量（濃度）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。

この電解液は、また、添加剤として、化学式4または化学式5に示した化合物のうちの少なくとも1種を含有している。これにより、この二次電池では、リチウムの吸蔵・離脱反応において、溶媒の還元分解を抑制することができると共に、リチウムの析出・溶解反応において、析出したリチウム金属と溶媒との反応を防止することができるようになっている。すなわち、電解液の化学的安定性が高くなっており、高い放電容量を得ることができると共に、サイクル特性などを改善できるようになっている。なお、上記化合物は溶媒として機能することもあるが、本明細書では上述した機能に注目し、添加剤として説明している。もちろん、添加された化合物の少なくとも一部が上述したような反応に寄与すればよく、反応に寄与しない化合物は溶媒として機能してもよい。

化学式 4 に示した化合物としては、例えば、化学式 6 に示したビニルエチレンカーボネート、化学式 7 に示したビニルエチレントリチオカーボネートあるいは化学式 8 に示した 1, 3-ブタジエンエチレンカーボネートが挙げられる。また、化学式 5 に示した化合物としては、例えば、化学式 9 に示したジビニルエチレンカーボネートが挙げられる。中でも、化学式 6 に示したビニルエチレンカーボネートまたは化学式 9 に示したジビニルエチレンカーボネートを含有するようにすれば、より高い効果を得られるので好ましい。

これら化合物の含有量は、2 種以上を含む場合にはその合計で、溶媒と電解質塩との合計に対して 0.005 質量%以上 15 質量%以下の範囲内であることが好ましい。0.005 質量%未満では十分な効果が得られず、15 質量%よりも多いと保存時の電池劣化を招く虞があるからである。

なお、電解液に代えて、高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で 1 mS/cm 以上であるものであればよく、組成および高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の溶媒、電解質塩および添加剤）については上述のとおりである。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の 5 質量%～50 質量%に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

また、化学式 4 または化学式 5 に示した化合物の含有量およびリチウム塩の含有量は、電解液の場合と同様である。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒

のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

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。

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、第1図に示した二次電池が形成される。

この二次電池は次のように作用する。

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して、まず、負極合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱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、充電容量がリチウムを吸

蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱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 2 2 にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層 2 2 b の外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として黒鉛を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

次いで、放電を行うと、まず、負極 2 2 に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ 2 3 に含浸された電解質を介して、正極合剤層 2 1 b に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層 2 2 b 中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解質を介して正極合剤層 2 1 b に吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

特に本実施の形態では、化学式 4 または化学式 5 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいるので、負極 2 2 にリチウムが吸蔵される際に、ラジカル活性点で化学式 4 または化学式 5 における不飽和アルキル基 R 1, R 2, R 3 が反応し、これらの化合物が互いに開環重合したり、またはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸着あるいは開環重合して、負極 2 2 の表面に被膜が形成される。これにより、負極 2 2 のラジカル活性点での溶媒の還元分解が抑制される。また、上記反応により生成した化合物は環状カーボネート構造を有し、例えばビニレンカーボネートが開環重合することにより生成する化合物に比べて、リチウムイオンの伝導媒体として機能するオキソ基の自由度が高いので、被膜はリチウムイオン伝導性を有する緻密なものとなると考えられる。よって、リチウム金属の析出はこの被膜の下で行われると考えられ、リチウムの析出・溶解反応では、この被膜により析出したリチウム金属と溶媒との反応が防止される。更に、この被膜はリチウム溶解後も負極 2 2 の表面に安定して残り、その後の充放電でも上述した機能が持続する。

このように本実施の形態によれば、電解質が化学式 4 または化学式 5 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含むようにしたので、負極 2 2 にリチウムが吸蔵される際に、ラジカル活性点で化学式 4 または化学式 5 における不飽和アルキ

ル基 R 1, R 2, R 3 が反応して、負極 2 2 の表面に被膜を形成することができ、負極 2 2 のラジカル活性点での溶媒の還元分解を抑制することができる。また、リチウムの析出・溶解反応においては、リチウム金属の析出をその被膜の下で行わせることができ、析出したリチウム金属と溶媒との反応を防止することができる。よって、電解質の化学的安定性を向上させることができ、放電容量および充放電サイクル特性などの電池特性を改善することができる。

特に、上記化合物の含有量を、溶媒と電解質塩との合計に対して 0. 0 0 5 質量%以上 1 5 質量%以下とすれば、より高い効果を得ることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について、第 1 図および第 2 図を参照して詳細に説明する。

(実施例 1 ~ 4)

正極 2 1 と負極 2 2 との面積密度比を調製し、負極 2 2 の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、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電池を作製した。

まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0. 5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 9 0 0 °C で 5 時間焼成して、正極材料としてのリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 9 1 質量部と、導電剤であるグラファイト 6 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み 2 0 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 2 1 a の両面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合剤層 2 1 b を形成し正極 2 1 を作製した。そののち、正極集電体 2 1 a の一端にアルミニウム製の正極リード 2 5 を取り付け

た。

また、負極材料として人造黒鉛粉末を用意し、この人造黒鉛粉末 9 0 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとしたのち、厚み 1 0 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 2 2 a の

両面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合剤層 2 2 b を形成し負極 2 2 を作製した。続いて、負極集電体 2 2 a の一端にニッケル製の負極リード 2 6 を取り付けた。

正極 2 1 および負極 2 2 をそれぞれ作製したのち、厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 2 3 を用意し、負極 2 2, セパレータ 2 3, 正極 2 1, セパレータ 2 3 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体 2 0 を作製した。

巻回電極体 2 0 を作製したのち、巻回電極体 2 0 を一対の絶縁板 1 2, 1 3 で挟み、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接して、巻回電極体 2 0 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。そののち、電池缶 1 1 の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、炭酸エチレン 5 0 体積%と炭酸ジエチル 5 0 体積%とを混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 mol/dm^3 の含有量で溶解させたものに、化学式 6 に示したビニルエチレンカーボネートを添加したものをを用いた。その際、溶媒と電解質塩との合計に対するビニルエチレンカーボネートの含有量は、実施例 1 ～ 4 で表 1 に示したように変化させた。

電池缶 1 1 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 1 7 を介して電池蓋 1 4 を電池缶 1 1 にかしめることにより、実施例 1 ～ 4 について直径 14 mm、高さ 65 mm の円筒型二次電池を得た。

また、本実施例に対する比較例 1 として、電解液にビニルエチレンカーボネートを添加しないことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。更に、本実施例に対する比較例 2, 3 として、正極と負極との面積密度比を調製し、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱により表されるようにしたことを除き、他は本実施例と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。その際、比較例 2 では電解液にビニルエチレンカーボネートを溶媒に対して 2 質量%の含有量で添加し、比較例 3 では電解液にビニルエチレンカーボネートを添加しなかった。

得られた実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 3 の二次電池について、充放電試験を行い、1 サイクル目の放電容量、すなわち初回放電容量と、100 サイクル目の放電容量とを求めた。その際、充電は、600 mA の定電流で電池電圧が 4.2

Vに達するまで行ったのち、4.2 Vの定電圧で電流が1 mAに達するまで行い、放電は、400 mAの定電流で電池電圧が3.0 Vに達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。得られた結果を表1に示す。表1において、実施例1～4の初回放電容量は比較例1の初回放電容量を100とした時の相対値であり、実施例1～4の100サイクル目の放電容量は比較例1の100サイクル目の放電容量を100とした時の相対値である。また、比較例2の初回放電容量は比較例3の初回放電容量を100とした時の相対値であり、比較例2の100サイクル目の放電容量は比較例3の100サイクル目の放電容量を100とした時の相対値である。

また、実施例1～4および比較例1～3の二次電池について、上述した条件で1サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および⁷Li核磁気共鳴分光法により、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で2サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様にして、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。

その結果、実施例1～4および比較例1の二次電池では、完全充電状態においては負極合剤層22bにリチウム金属の存在が認められ、完全放電状態においてはリチウム金属の存在が認められなかった。すなわち、負極22の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とを含み、かつその和により表されることが確認された。表1にはその結果としてリチウム金属の析出有りとして記載した。

一方、比較例2, 3の二次電池では、完全充電状態においても完全放電状態においてもリチウム金属の存在は認められず、リチウムイオンの存在が認められたのみであった。また、完全放電状態において認められたリチウムイオンに帰属するピークはごく小さいものであった。すなわち、負極の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分により表されることが確認された。表1にはその結果としてリチウム金属の析出無しと記載した。

表1から分かるように、ビニルエチレンカーボネートを添加した実施例1～4によれば、初回放電容量および100サイクル目の放電容量の両方について、ビ

ニルエチレンカーボネートを添加しなかった比較例 1 と同等かそれ以上の値を得ることができ、特に 100 サイクル目の放電容量については比較例 1 よりも向上させることができた。これに対して、リチウムイオン二次電池である比較例 2, 3 ではビニルエチレンカーボネートを添加した比較例 2 の方が、添加しなかった比較例 3 よりも、初回放電容量および 100 サイクル目の放電容量の両方について若干高い値が得られたものの、ビニルエチレンカーボネートを同じ含有量で添加した実施例 2 に比べて、その効果は小さかった。すなわち、負極 22 の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属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二次電池において、電解液にビニルエチレンカーボネートを含有するようにすれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

また、実施例 1～4 の結果から、初回放電容量および 100 サイクル目の放電容量は、ビニルエチレンカーボネートの含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、電解液におけるビニルエチレンカーボネートの含有量を溶媒と電解質塩との合計に対して 0.005 質量%以上 15 質量%以下とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

(実施例 5～7)

ビニルエチレンカーボネートに代えて、化学式 7 に示したビニルエチレントリチオカーボネート、化学式 8 に示した 1, 3-ブタジエンエチレンカーボネートまたは化学式 9 に示したジビニルエチレンカーボネートを電解液に添加したことを除き、他は実施例 2 と同様にして二次電池を作製した。実施例 5～7 についても実施例 2 と同様にして充放電試験を行い、初回容量および 100 サイクル目の放電容量完全充電状態と完全放電状態とにおけるリチウム金属の析出の有無を調べた。表 2 にそれらの結果を実施例 2 および比較例 1 の結果と合わせて示す。表 2 において、初回放電容量は比較例 1 の初回放電容量を 100 とした時の相対値であり、100 サイクル目の放電容量は比較例 1 の 100 サイクル目の放電容量を 100 とした時の相対値である。

表 2 から分かるように、実施例 5～7 によれば、実施例 2 と同様に、比較例 1 に比べて初回容量および 100 サイクル目の放電容量の両方について高い値が得

られた。すなわち、電解液に化学式 4 または化学式 5 に示した化合物を含有するようにすれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

なお、上記実施例では、化学式 4 または化学式 5 に示した化合物について具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果は化学式 4 または化学式 5 に示した分子構造に起因するものと考えられる。よって、化学式 4 または化学式 5 に示した他の化合物を用いても同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、電解液を用いる場合について説明したが、ゲル状の電解質を用いても同様の結果を得ることができる。

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においては、軽金属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) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、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、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよい。

また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質の 1 種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、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、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有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、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、または

これらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

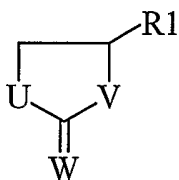
更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型、角型あるいは大型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

以上説明したように本発明の電池によれば、電解質が化学式 1 または化学式 2 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含有するようにしたので、負極に軽金属が吸蔵される際に、ラジカル活性点で不飽和アルキル基 R 1, R 2, R 3 が反応して、負極の表面に被膜を形成することができ、負極のラジカル活性点での溶媒の還元分解を抑制することができる。また、軽金属の析出・溶解反応においては、軽金属の析出をその被膜の下で行わせることができ、析出した軽金属と溶媒との反応を防止することができる。よって、電解質の化学的安定性を向上させることができ、放電容量および充放電サイクル特性などの電池特性を改善することができる。

特に、本発明の一局面に係る電池によれば、化学式 1 または化学式 2 に示した化合物の含有量を合計で、溶媒と電解質塩との合計に対して 0.005 質量%以上 15 質量%以下とするようにしたので、より高い効果を得ることができる。

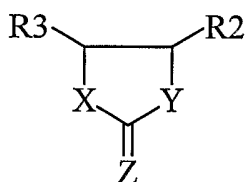
以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。

(化学式 1)



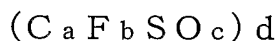
(式中、U、VおよびWは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R1は不飽和アルキル基を表す。)

(化学式 2)



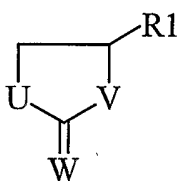
(式中、X、YおよびZは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R2およびR3は不飽和アルキル基をそれぞれ表す。)

(化学式 3)



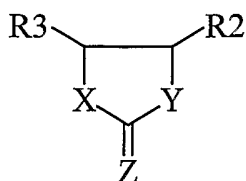
(式中、a、b、cおよびdは、0以外の任意の数をそれぞれ表す。)

(化学式 4)



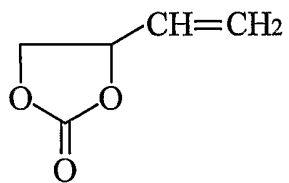
(式中、U、VおよびWは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R1は不飽和アルキル基を表す。)

(化学式 5)

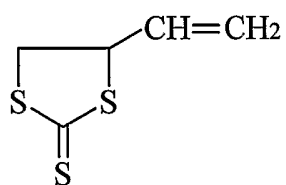


(式中、X、YおよびZは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R2およびR3は不飽和アルキル基をそれぞれ表す。)

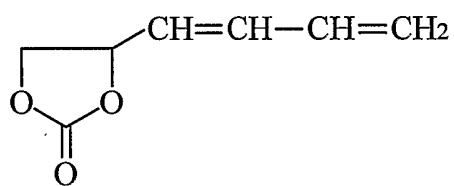
(化学式 6)



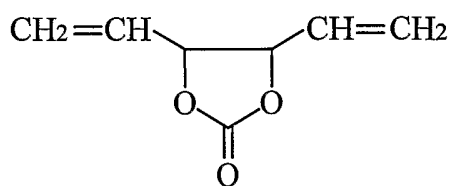
(化学式 7)



(化学式 8)



(化学式 9)



(表 1)

	ビニルエチレンカーボネート (質量%)	初回 放電容量 (mAh)	100サイクル目 の放電容量 (mAh)	Liの析出
実施例1	0.005	101	101	有
実施例2	2	111	115	有
実施例3	10	105	105	有
実施例4	15	99	102	有
比較例1	0	100	100	有
比較例2	2	102	103	無
比較例3	0	100	100	無

(表 2)

	添加剤の種類	初回 放電容量 (mAh)	100サイクル目 の放電容量 (mAh)	Liの析出
実施例2	ビニルエチレンカーボネート	111	115	有
実施例5	ビニルエチレン トリチオカーボネート	106	110	有
実施例6	1,3-ブタジエン エチレンカーボネート	104	108	有
実施例7	ジビニルエチレンカーボネート	108	113	有
比較例1	—	100	100	有

請求の範囲

1. 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属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、

前記電解質は、化学式 10 または化学式 11 に示した化合物のうちの少なくとも 1 種を含有する

ことを特徴とする電池。

2. 前記電解質は更に溶媒および電解質塩を含み、化学式 10 および化学式 11 に示した化合物の含有量は合計で、前記溶媒と前記電解質塩との合計に対して 0.005 質量%以上 15 質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

3. 前記電解質はビニルエチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

4. 前記電解質はジビニルエチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

5. 前記電解質は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群のうちの少なくとも 1 種のリチウム塩と、他の 1 種以上のリチウム塩とを混合して含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

6. 前記負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

7. 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の電池。

8. 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素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の範囲第 7 項記載の電池。

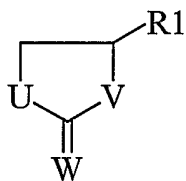
9. 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の電池。

10. 前記負極は、前記軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および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の範囲第 6 項記載の電池。

1 1. 前記負極は、スズ (S n)、鉛 (P b)、アルミニウム (A l)、インジウム (I n)、ケイ素 (S i)、亜鉛 (Z n)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i)、カドミウム (C d)、マグネシウム (M g)、ホウ素 (B)、ガリウム (G a)、ゲルマニウム (G e)、ヒ素 (A s)、銀 (A g)、ジルコニウム (Z r)、イットリウム (Y) またはハフニウム (H f) の単体、合金および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の範囲第 1 0 項記載の電池。

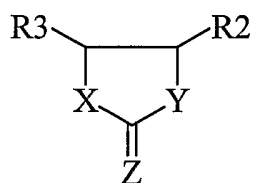
1 2. 電解質は高分子化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の電池。

(化学式 1 0)



(式中、U、VおよびWは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R 1は不飽和アルキル基を表す。)

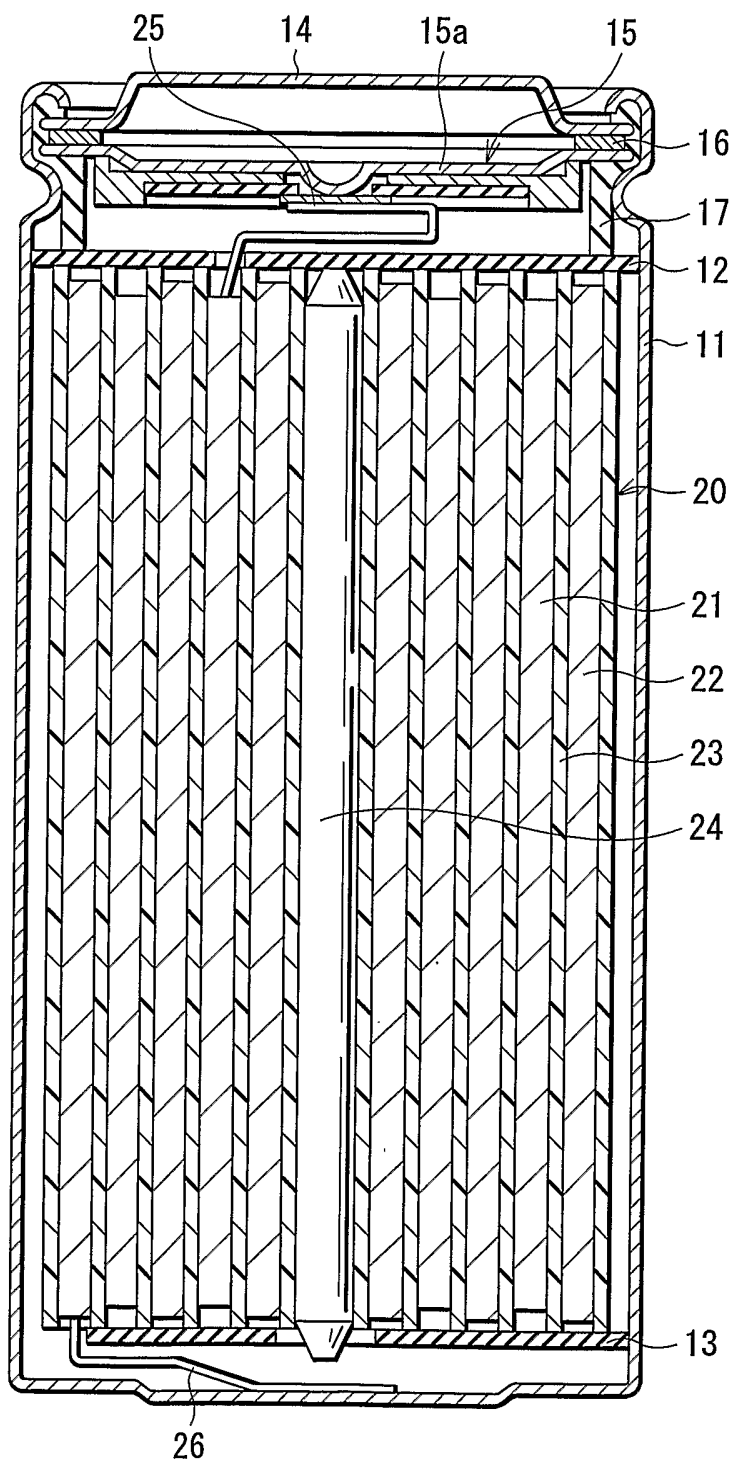
(化学式 1 1)



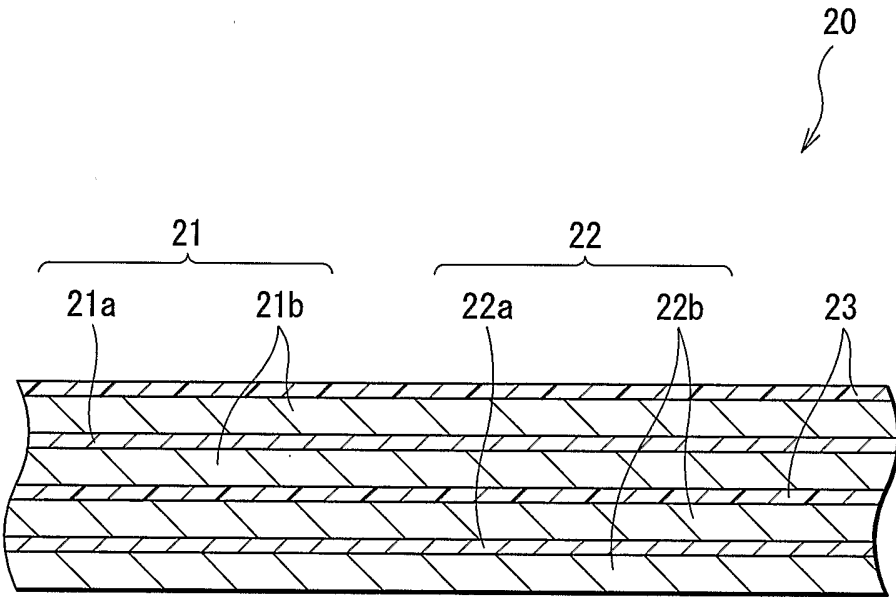
(式中、X、YおよびZは6 B族元素のうちのいずれか1種をそれぞれ表し、R 2およびR 3は不飽和アルキル基をそれぞれ表す。)

1/2

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

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)

Int.Cl⁷ H01M10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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 2001-6729 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0018], [0021], [0026] & EP 1205996 A	1
X	JP 2001-57234 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0022], [0038] (Family: none)	1

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

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2003 (07.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11668

Box I 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 II 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:

(See extra sheet)

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.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

In order that a group of inventions of claims satisfy the requirement of unity of invention, there must exist a "special technical feature" so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept.

A. [claim 1] and paragraph [0021] of the prior-art document JP 2001-6729 A (Mitsubishi Chemical Ltd.) 2001.01.12. teaches a technical matter of this international application of when the compound represented by formula 10 is selected. [claim 2] of the document teaches a technical matter of claims 6, 7 of the application. [Example] teaches the technical subject matter of claims 8, 9, the use of artificial graphite. Of claims 8, 9 of the application. [0018] teaches the technical matter of claim 5 of the application. [0021] teaches the use of a carbonaceous material and a mixture of tin oxide and silicon oxide. Considering that not all the lithium is completely occluded in the negative electrode material as metal during charging in use of the battery, but a part of the lithium precipitates as metal, particularly when the user overcharges the battery, much of the lithium precipitates as metal, the technical matter of claims 10, 11 of the application is perceived to be also taught.

From the above-mentioned viewpoint, any of the technical matter of selecting compound 10 stated in claims 1-3, 5-11 cannot be a "special technical feature".

B. Considering that not all the lithium is completely occluded in the negative electrode material as metal during charging in use of the battery, but a part of the lithium precipitates as metal, particularly when the user overcharges the battery, much of the lithium precipitates as metal, [Claim 3] and [claim 4] of the prior art document JP 2001-57234 A (Mitsui Chemicals, Ltd.) are perceived to teach the technical matter of claims 1, 2, and 4 of the application of when the compound represented by formula 11 is selected. [claim 5] teaches the technical matter of claims 6, 7 of the application. [0047] concerning [Example] teaches the technical matter of claims 8, 9 of the application because of the use of natural graphite. [0022] teaches the technical matter of claim 5 of the application. [0038] teach the technical matter of claim 12.

From the above-mentioned viewpoint, any of the technical subject matters of selecting compound 11 stated in claims 1, 2; 4-9; 12 cannot be "special technical features".

C. Consequently, the international application contains a group of inventions of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, and 11 relating to selection of compound 10 and a group of inventions of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, and 12 relating to selection of compound 11. The electrolytic salts enumerated, for example, in claim 5, are disclosed in the above-mentioned prior art documents and cannot be considered as special technical features. Therefore though the inventions can be considered to be different ones, it appears that there are at least 12 inventions in this international application, even not considering them.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40

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. Cl⁷ H01M10/40

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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	J P 2001-6729 A (三菱化学株式会社) 2001.01.12, 【請求項1】、【請求項2】、【0018】、【0021】及び 【0026】 & E P 1205996 A	1
X	J P 2001-57234 A (三井化学株式会社) 2001.02.27, 【請求項1】乃至【請求項5】、【0022】及び【0038】 (ファミリーなし)	1

☐ 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

07.02.03

国際調査報告の発送日

25.02.03

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)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

A. 先行技術文献である JP 2001-6729 A (三菱化学株式会社) 2001. 01. 12 の【請求項 1】及び【0021】には、本願の請求の範囲 1、2 及び 3 において化学式 10 で示される化合物を選択した場合の技術事項が教示されている。また、【請求項 2】には、本願の請求の範囲 6 及び 7 の技術事項が教示され、【実施例】では人造黒鉛を用いているから本願の請求の範囲 8 及び 9 の技術事項が教示され、【0018】には、本願の請求の範囲 5 の技術事項が教示されている。また、【0021】には炭素材料とともに酸化錫や酸化珪素等を混合して用いることも教示されており、電池の使用において充電時に全てのリチウムが負極材料に完全に吸蔵されるわけではなく一部は金属として析出するものであるし、特に使用者が過充電を行った場合には多くのリチウムが金属として析出する事情を考慮すると、本願の請求の範囲 10 及び 11 の技術事項も教示されているものと認められる。

以上のとおりであるから、請求の範囲 1-3 及び 5-11 における化合物 10 を選択する技術事項はいずれも「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

B. 電池の使用において充電時に全てのリチウムが負極材料に完全に吸蔵されるわけではなく一部は金属として析出するものであるし、特に使用者が過充電を行った場合には多くのリチウムが金属として析出する事情を考慮すると、先行技術文献である JP 2001-57234 A (三井化学株式会社) 2001. 02. 27 の【請求項 3】及び【請求項 4】には、本願の請求の範囲 1、2 及び 4 において化合物 11 で示される化合物を選択した場合の技術事項が教示されているものと認められる。また、【請求項 5】には、本願の請求の範囲 6 及び 7 の技術事項が教示され、実施例に関する【0047】では、天然黒鉛を用いているから本願の請求の範囲 8 及び 9 の技術事項が教示され、【0022】には、本願の請求の範囲 5 の技術事項が教示され、【0038】には、本願の請求の範囲 12 の技術事項が教示されているものと認められる。

以上のとおりであるから、請求の範囲 1-2 及び 4-9 及び 12 における化合物 11 を選択する技術事項はいずれも「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

C. そうすると、本願の請求の範囲には、化合物 10 を選択する請求の範囲 1、2、3、5、6、7、8、9、10 及び 11 に区分される発明と、化合物 11 を選択する請求の範囲 1、2、4、5、6、7、8、9 及び 12 に区分される発明が記載され、さらに、例えば請求の範囲 5 に列記された電解質塩はいずれも先に挙げた先行技術文献に教示されたものであって特別な技術的特徴を構成しないものであるから各々が別発明となり得るが、それらを考慮しないまでも本願の請求の範囲には少なくとも 12 個の発明が記載されていると認める。

第Ⅰ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Ⅱ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ろの国際調査機関は認めた。

特別ページに続く

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。

請求の範囲 1

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なかった。