

(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
2024年7月11日(11.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/147290 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/64 (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045854

(22) 国際出願日: 2023年12月21日(21.12.2023)

(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 2023-000733 2023年1月5日(05.01.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社GSユアサ (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京

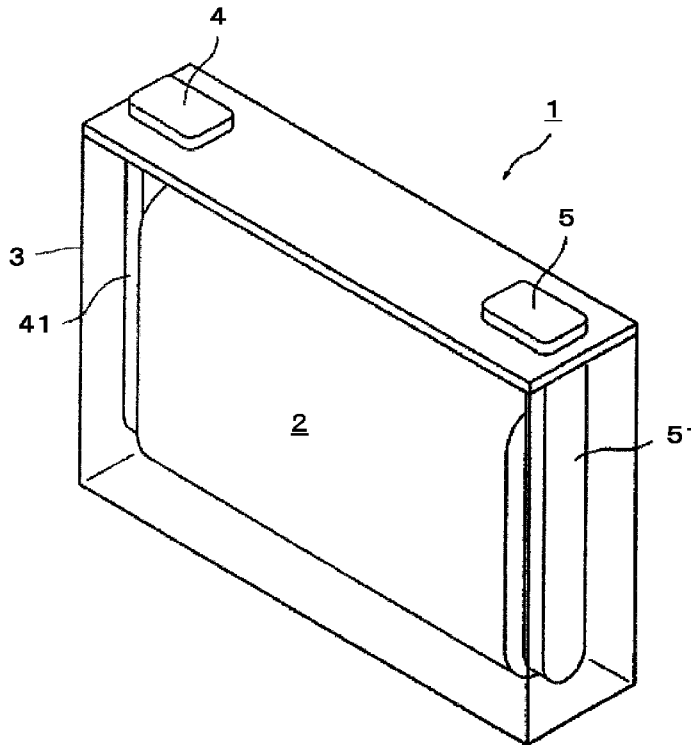
都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 松好翼 (MATSUYOSHI Tsubasa); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 川副雄大(KAWASOE Yudai); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 松本充博(MATSUMOTO Mitsuhiro); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE ELECTRICITY STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水電解質蓄電素子



(57) Abstract: The nonaqueous-electrolyte electricity storage element according to one aspect of the present invention comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte contains: a nonaqueous solvent which contains chain carboxylate ester; and an additive which reductively decomposes on a surface of the negative electrode. Formula 1 is satisfied where V_e is the volume of the nonaqueous electrolyte, V_p is the void volume of the positive electrode, V_n is the void volume of the negative electrode, and V_s is the void volume



WO 2024/147290 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO(BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the separator. Formula 1: $(V_p+V_n+V_s) \times 1.1 \leq V_e$

(57) 要約: 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質を備え、上記非水電解質が、鎖状カルボン酸エステルを含む非水溶媒と、上記負極表面において還元分解する添加剤とを含有し、上記非水電解質の体積を V_e 、上記正極の空隙体積を V_p 、上記負極の空隙体積を V_n 、上記セパレータの空隙体積を V_s とした場合に、下記式1を満たす。 $(V_p+V_n+V_s) \times 1.1 \leq V_e \dots 1$

明 細 書

発明の名称：非水電解質蓄電素子

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電氣的に隔離された一对の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間で電荷輸送イオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。非水電解質二次電池以外の非水電解質蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

[0003] 非水電解質蓄電素子の性能を向上させるために、従来から、非水電解質に種々の添加剤を添加することが検討されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2004-319212号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 添加剤の中には、負極表面において適度に還元分解されると、非水電解質蓄電素子の入力を大きくし得るものがある。しかしながら、このような添加剤を用いた非水電解質蓄電素子においては、負極表面で上記添加剤が過剰に還元分解されることによって初期の入力が小さくなる場合がある。なお、入力とは、非水電解質蓄電素子が充電の際に単位時間あたりに取り入れることができるエネルギー（仕事率：W）をいう。換言すれば、入力とは、充電の際の入力電力であり、効率的に充電を行うことができる性能を表す指標であ

る。

[0006] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、初期の入力が大きい非水電解質蓄電素子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

[0007] 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質を備え、上記非水電解質が、鎖状カルボン酸エステルを含む非水溶媒と、上記負極表面において還元分解する添加剤とを含有し、上記非水電解質の体積を V_e 、上記正極の空隙体積を V_p 、上記負極の空隙体積を V_n 、上記セパレータの空隙体積を V_s とした場合に、下記式 1 を満たす。

$$(V_p + V_n + V_s) \times 1.1 \leq V_e \cdots 1$$

発明の効果

[0008] 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、初期の入力が大きい。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図 1 は、非水電解質蓄電素子の一実施形態を示す透視斜視図である。

[図2]図 2 は、非水電解質蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 初めに、本明細書によって開示される非水電解質蓄電素子の概要について説明する。

[0011] (1) 本発明の一側面に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質を備え、上記非水電解質が、鎖状カルボン酸エステルを含む非水溶媒と、上記負極表面において還元分解する添加剤とを含有し、上記非水電解質の体積を V_e 、上記正極の空隙体積を V_p 、上記負極の空隙体積を V_n 、上記セパレータの空隙体積を V_s とした場合に、下記式 1 を満たす。

$$(V_p + V_n + V_s) \times 1.1 \leq V_e \cdots 1$$

[0012] 上記 (1) に記載の非水電解質蓄電素子は、初期の入力が大きい。この理

由は定かではないが、以下の理由が推測される。上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子においては、非水電解質が負極表面において還元分解する添加剤を含有する。発明者等の知見によれば、従来のこのような非水電解質蓄電素子は、初期充電時に上記添加剤が負極表面において過剰に還元分解されることで、負極表面に厚い被膜が形成される場合がある。かかる厚い被膜は、非水電解質蓄電素子の初期の入力を小さくする要因になり得る。これに対し、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子の非水電解質は、鎖状カルボン酸エステルを含有する。この鎖状カルボン酸エステルは、初期充電時に、上記添加剤に優先して負極表面で還元分解する。これにより、上記添加剤の過剰な還元分解が抑制されるため、負極表面において上記添加剤由来の被膜が適度に形成される。このため、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子は、初期の入力が大きい。

[0013] また、非水電解質蓄電素子中の非水電解質量が小さい場合に、上述のように鎖状カルボン酸エステルの含有により上記添加剤の還元分解が抑制されると、非水電解質中の鎖状カルボン酸エステル量及び上記添加剤量が小さいため、負極表面においてこれらの鎖状カルボン酸エステル及び上記添加剤由来の被膜が十分に形成されず、負極表面において非水電解質中の他の成分（非水溶媒等）が還元分解され、この他の成分由来の被膜が形成されやすい。このような他の成分由来の被膜は、一般に抵抗が高く、非水電解質蓄電素子の初期の入力を小さくする場合がある。この点、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子にあっては、上記式１を満たすことによって、非水電解質蓄電素子中の非水電解質量が大きく保たれている。これにより、上記添加剤の還元分解が過剰に抑制されることがなく、且つ、非水電解質中の他の成分由来の被膜が形成され難い。このため、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子は初期の入力が大きい。

[0014] なお、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子によれば、上述のように鎖状カルボン酸エステルの含有により上記添加剤の過剰な還元分解が抑制されるので、初期充放電後においても非水電解質中に十分な量の上記添加剤が残

存する場合がある。このように残存した上記添加剤は、充放電サイクル中に上記被膜を維持するように徐々に還元分解される。このため、上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の入力が多い場合もある。

[0015] （２）上記（１）に記載の非水電解質蓄電素子において、上記添加剤の還元電位が $0.5\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上であってもよい。

[0016] 上記（２）に記載の非水電解質蓄電素子は、上記添加剤が負極表面においてより還元分解しやすいため、本発明の効果を顕著に奏し得る。

[0017] （３）上記（１）又は（２）に記載の非水電解質蓄電素子において、上記添加剤が、不飽和環状カーボネート、フッ素化環状カーボネート、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩、フッ素元素を含むスルホン酸塩、フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩、サルフェート類及びスルホン酸エステル類からなる群から選択される少なくとも１種であってもよい。

[0018] 上記（３）に記載の非水電解質蓄電素子は、初期の入力を容易に大きくすることができる。

[0019] （４）上記（１）から（３）のいずれかに記載の非水電解質蓄電素子において、上記添加剤は不飽和環状カーボネート、及びリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の少なくとも一方であってもよい。

[0020] 上記（４）に記載の非水電解質蓄電素子は、初期の入力をより大きくすることができる。

[0021] （５）上記（４）に記載の非水電解質蓄電素子において、上記非水電解質における上記不飽和環状カーボネートの含有量 A と上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量 B との合計量に対する上記鎖状カルボン酸エステルの含有量 C の比 $(C / (A + B))$ が、モル基準で、 6.4 以上 14.4 以下であってもよい。

[0022] 上記（５）に記載の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル中においても、上記不飽和環状カーボネート、上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩、及び上記鎖状カルボン酸エステルがバランスよく還元分解されて、負

極表面において上記被膜が適度な厚さで維持されるため、充放電サイクル中における抵抗増加が抑制される。このため、上記（５）に記載の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の入力維持率大きい。

[0023] （６）上記（４）に記載の非水電解質蓄電素子において、上記非水電解質における上記不飽和環状カーボネートの含有量Aと上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量Bとの合計量に対する上記鎖状カルボン酸エステルの含有量Cの比（ $C / (A + B)$ ）が、モル基準で、9.7以上であってもよい。

[0024] 上記（６）に記載の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル中においても、上記不飽和環状カーボネート、上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩、及び上記鎖状カルボン酸エステルがバランスよく還元分解されて、負極表面において上記被膜が適度な厚さで維持されるため、充放電サイクル中における抵抗増加が抑制される。このため、上記（５）に記載の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の入力が大きい。

[0025] 本発明において、「添加剤」とは、鎖状カルボン酸エステルを除き、初期充放電前の非水電解質における含有量が1種につき10質量%以下である化合物を意味する。

[0026] 本発明において、「非水電解質の体積」とは、25℃1気圧下で測定した非水電解質の体積 [cm^3] である。非水電解質として非水電解液を用いる場合、非水電解質の体積は、以下の方法により測定される。

最初に非水電解質蓄電素子（非水電解液蓄電素子）の質量 W_1 を測定する。非水電解質蓄電素子を解体し、抽出できる非水電解液を取り出した後、全構成部材をジメチルカーボネート（DMC）で洗浄し、室温にて24時間減圧乾燥させる。なお、全構成部材とは、非水電解質蓄電素子を構成する、非水電解液以外の全ての部材をいう。次に、乾燥後の全構成部材の質量 W_2 を測定する。非水電解質蓄電素子の質量 W_1 と乾燥後の全構成部材の質量 W_2 との差（ $W_1 - W_2$ ）から、非水電解液の質量 W_3 が求められる。そして、非水電解液の質量 W_3 と非水電解液の密度とから、非水電解液の体積を算出する。なお、

非水電解液の密度は、25℃における値とし、液体密度計を用いて上記非水電解質蓄電素子を解体した時に取り出した非水電解液を測定することにより求める。

[0027] また、本発明において、「空隙体積」は、以下の方法により測定される。

非水電解質蓄電素子を、0.1Cの電流で、通常使用時の放電終止電圧まで定電流放電し、放電された状態とする。ここで、通常使用時とは、当該非水電解質蓄電素子について推奨され、又は指定される充放電条件を採用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。この放電された状態の非水電解質蓄電素子を解体し、測定対象の正極、負極及びセパレータを取り出して、ジメチルカーボネート（DMC）によりそれぞれ洗浄した後、室温にて24時間減圧乾燥させる。

正極の空隙体積は、正極の見かけの体積と、正極を構成する各材料の実体積の和との差として求めることができる。例えば、正極が、非多孔質の、すなわち空隙を有さない正極基材と、多孔質の、すなわち空隙を有する正極活物質層とからなる場合、正極の空隙体積は、正極活物質層の空隙体積に等しい。正極活物質層の空隙体積は、正極活物質層の見かけの体積（空隙を含む体積） V_1 と、正極活物質層を構成する各材料の実体積の和 V_2 との差（ $V_1 - V_2$ ）から求められる。正極活物質層の見かけの体積は、正極活物質層の長さ、平均厚さ及び幅から算出することができる。平均厚さは、任意の5ヶ所における測定値の平均とする（以下、平均厚さについて同様である）。正極活物質層を構成する各材料の実体積の和 V_2 は、正極活物質層における各材料の含有量と各材料の真密度とから算出することができる。

負極の空隙体積は、負極の見かけの体積と、負極を構成する各材料の実体積の和との差として求めることができる。また、負極が空隙を有さない負極基材と空隙を有する負極活物質層とからなる場合は、負極の空隙体積は、負極活物質層の空隙体積に等しい。負極活物質層の空隙体積は、正極活物質層の空隙体積と同様に求めることができる。

セパレータの空隙体積は、セパレータの見かけの体積と実体積との差から

求められる。セパレータの見かけの体積は、セパレータの長さ、平均厚さ及び幅から算出することができる。また、セパレータの実体積は、セパレータの質量及び真密度から算出することができる。なお、セパレータが複数の部材（層）から構成されている場合、セパレータの空隙体積は、セパレータを構成する各部材の空隙体積の和として求めることができる。例えば、セパレータが、多孔質の基材層と後述する多孔質の耐熱層とからなる場合、セパレータの空隙体積は、基材層の空隙体積と耐熱層の空隙体積との和として求めることができる。

[0028] 本発明において、「還元電位」とは、サイクリックボルタンメトリ（CV）法による測定結果から確認される還元ピーク（1サイクル目において観察される最も貴な電位の還元ピーク）における電位（ $v.s. Li/Li^+$ ）を意味する。なお、CV法は、以下の測定条件で実施するものとする。

[測定条件]

作用極：黒鉛

参照極：金属Li

溶媒組成：EC：EMC＝3：7（体積比）

電解質塩：LiPF₆（1mol/dm³）

温度：室温

走査速度：1mV/秒

走査回数：2サイクル

走査範囲：0V（ $v.s. Li/Li^+$ ）－3.2V（ $v.s. Li/Li^+$ ）

[0029] 本発明において、非水電解質における不飽和環状カーボネートの含有量A、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量B及び鎖状カルボン酸エステルの含有量Cは、上記非水電解質蓄電素子を解体した時に取り出した非水電解液における含有量とする。非水電解質における不飽和環状カーボネートの含有量A及び鎖状カルボン酸エステルの含有量Cは、ガスクロマトグラフ質量分析（Gas Chromatography-Mass spectrometry：GC-MS）を用いて求める。また、リン元

素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量Bは、イオンクロマトグラフィー分析 (Ion Chromatography: IC) を用いて求める。

[0030] 以下、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子、蓄電装置、非水電解質蓄電素子の製造方法、及びその他の実施形態について詳述する。なお、各実施形態に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称は、背景技術に用いられる各構成部材（各構成要素）の名称と異なる場合がある。

[0031] [非水電解質蓄電素子]

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子（以下、単に「蓄電素子」ともいう。）は、正極、負極及びセパレータを有する電極体と、非水電解質と、上記電極体及び非水電解質を収容する容器と、を備える。電極体は、通常、複数の正極及び複数の負極がセパレータを介して積層された積層型、又は、正極及び負極がセパレータを介して積層された状態で巻回された巻回型である。非水電解質は、正極、負極及びセパレータに含まれた状態で存在する。非水電解質蓄電素子の一例として、非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）について説明する。

[0032] <正極>

正極は、正極基材と、当該正極基材に直接又は中間層を介して配される正極活物質層とを有する。

[0033] 正極基材は、導電性を有する。「導電性」を有するか否かは、JIS-H-0505（1975年）に準拠して測定される体積抵抗率が $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ を閾値として判定する。正極基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はこれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ、及びコストの観点からアルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。正極基材としては、箔、蒸着膜、メッシュ、多孔質材料等が挙げられ、コストの観点から箔が好ましい。したがって、正極基材としてはアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金としては、JIS-H-4000（2014年）又はJIS-H-4160（2006年）に規定されるA1085、A

3003、AlN30等が例示できる。

- [0034] 正極基材の平均厚さは、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。正極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、正極基材の強度を高めつつ、非水電解質蓄電素子の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。
- [0035] 中間層は、正極基材と正極活物質層との間に配される層である。中間層は、炭素粒子等の導電剤を含むことで正極基材と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層の構成は特に限定されず、例えば、バインダ及び導電剤を含む。
- [0036] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、必要に応じて、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。
- [0037] 正極活物質としては、公知の正極活物質の中から適宜選択できる。リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。正極活物質としては、例えば、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン化合物、カルコゲン化合物、硫黄等が挙げられる。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < \gamma < 1$ 、 $0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < \gamma < 1$ 、 $0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_\beta\text{Co}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < \gamma$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < \gamma + \beta < 1$ 、 $0 < 1-x-\gamma-\beta$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Co}_\beta\text{Al}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$ 、 $0 < \gamma$ 、 $0 < \beta$ 、 $0.5 < \gamma + \beta < 1$ 、 $0 < 1-x-\gamma-\beta$)等が挙げられる。スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(2-\gamma)}\text{O}_4$ 等が挙げられる。ポリアニオン化合物として、L

LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等が挙げられる。カルコゲン化合物として、二硫化チタン、二硫化モリブデン、二酸化モリブデン等が挙げられる。これらの材料中の原子又はポリアニオンは、他の元素からなる原子又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。これらの材料は表面が他の材料で被覆されていてもよい。正極活物質層においては、これら材料の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。

[0038] 正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、ニッケル元素、コバルト元素及びマンガン元素のうち少なくとも1種を含むリチウム遷移金属複合酸化物がより好ましく、ニッケル元素、コバルト元素及びマンガン元素のうち少なくとも2種を含むリチウム遷移金属複合酸化物がさらに好ましく、ニッケル元素、コバルト元素及びマンガン元素を含むリチウム遷移金属複合酸化物がよりさらに好ましい。このリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有することが好ましい。このようなりチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、エネルギー密度を高くすること等ができる。

[0039] 正極活物質は、通常、粒子（粉体）である。正極活物質の平均粒径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。正極活物質の平均粒径を上記下限以上とすることで、正極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。正極活物質の平均粒径を上記上限以下とすることで、正極活物質層の電子伝導性が向上する。なお、正極活物質と他の材料との複合体を用いる場合、該複合体の平均粒径を正極活物質の平均粒径とする。「平均粒径」とは、JIS-Z-8825（2013年）に準拠し、粒子を溶媒で希釈した希釈液に対しレーザ回折・散乱法により測定した粒径分布に基づき、JIS-Z-8819-2（2001年）に準拠し計算される体積基準積算分布が50%となる値を意味する。

[0040] 粉体を所定の粒径で得るためには粉砕機や分級機等が用いられる。粉砕方法として、例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星

ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル又は篩等を用いる方法が挙げられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、篩や風力分級機等が、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0041] 正極活物質層における正極活物質の含有量は、50質量%以上99質量%以下が好ましく、70質量%以上98質量%以下がより好ましく、80質量%以上95質量%以下がさらに好ましい。正極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、正極活物質層の高エネルギー密度化と製造性を両立できる。

[0042] 導電剤は、導電性を有する材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、例えば、炭素質材料、金属、導電性セラミックス等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛、非黒鉛質炭素、グラフェン系炭素等が挙げられる。非黒鉛質炭素としては、カーボンナノファイバー、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。グラフェン系炭素としては、グラフェン、カーボンナノチューブ（CNT）、フラーレン等が挙げられる。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。導電剤としては、これらの材料の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。また、これらの材料を複合化して用いてもよい。例えば、カーボンブラックとCNTとを複合化した材料を用いてもよい。これらの中でも、電子伝導性及び塗工性の観点よりカーボンブラックが好ましく、中でもアセチレンブラックが好ましい。

[0043] 正極活物質層における導電剤の含有量は、1質量%以上10質量%以下が好ましく、3質量%以上9質量%以下がより好ましい。導電剤の含有量を上記の範囲とすることで、非水電解質蓄電素子のエネルギー密度を高めることができる。

[0044] バインダとしては、例えば、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレンープロ

ピレンーゼンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

[0045] 正極活物質層におけるバインダの含有量は、1質量%以上10質量%以下が好ましく、3質量%以上9質量%以下がより好ましい。バインダの含有量を上記の範囲とすることで、正極活物質を安定して保持することができる。

[0046] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。増粘剤がリチウム等と反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させてもよい。増粘剤を使用する場合、正極活物質層における増粘剤の含有量は、0.1質量%以上8質量%以下とすることができ、通常、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。ここで開示される技術は、正極活物質層が増粘剤を含まない態様で好ましく実施され得る。

[0047] フィラーは、特に限定されない。フィラーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、二酸化ケイ素、アルミナ、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の無機酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等の難溶性のイオン結晶、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。フィラーを使用する場合、正極活物質層におけるフィラーの含有量は、0.1質量%以上8質量%以下とすることができ、通常、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。ここで開示される技術は、正極活物質層がフィラーを含まない態様で好ましく実施され得る。

[0048] 正極活物質層は、B、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba

等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Nb、W等の遷移金属元素を正極活物質、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

[0049] <負極>

負極は、負極基材と、当該負極基材に直接又は中間層を介して配される負極活物質層とを有する。中間層の構成は特に限定されず、例えば上記正極で例示した構成から選択することができる。

[0050] 負極基材は、導電性を有する。負極基材の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム等の金属又はこれらの合金、炭素質材料等が用いられる。これらの中でも銅又は銅合金が好ましい。負極基材としては、箔、蒸着膜、メッシュ、多孔質材料等が挙げられ、コストの観点から箔が好ましい。したがって、負極基材としては銅箔又は銅合金箔が好ましい。銅箔の例としては、圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられる。

[0051] 負極基材の平均厚さは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $35\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。負極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、負極基材の強度を高めつつ、非水電解質蓄電素子の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

[0052] 負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質層は、必要に応じて導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー等の任意成分は、上記正極で例示した材料から選択できる。

[0053] 負極活物質層は、B、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等の遷移金属元素を負極活物質、導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

[0054] 負極活物質としては、公知の負極活物質の中から適宜選択できる。リチウ

ムイオン二次電池用の負極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。負極活物質としては、例えば、金属Li; Si、Sn等の金属又は半金属; Si酸化物、Ti酸化物、Sn酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 TiNb_2O_7 等のチタン含有酸化物; ポリリン酸化合物; 炭化ケイ素; 黒鉛（グラファイト）、非黒鉛質炭素（易黒鉛化性炭素又は難黒鉛化性炭素）等の炭素材料等が挙げられる。これらの材料の中でも、黒鉛及び非黒鉛質炭素が好ましい。負極活物質層においては、これら材料の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。

[0055] 「黒鉛」とは、充放電前又は放電状態において、X線回折法により決定される(002)面の平均格子面間隔(d_{002})が0.33nm以上0.34nm未満の炭素材料をいう。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。安定した物性の材料を入手できるという観点で、人造黒鉛が好ましい。

[0056] 「非黒鉛質炭素」とは、充放電前又は放電状態においてX線回折法により決定される(002)面の平均格子面間隔(d_{002})が0.34nm以上0.42nm以下の炭素材料をいう。非黒鉛質炭素としては、難黒鉛化性炭素や、易黒鉛化性炭素が挙げられる。非黒鉛質炭素としては、例えば、樹脂由来の材料、石油ピッチまたは石油ピッチ由来の材料、石油コークスまたは石油コークス由来の材料、植物由来の材料、アルコール由来の材料等が挙げられる。

[0057] ここで、炭素材料の「放電状態」とは、負極活物質である炭素材料から、充放電に伴い吸蔵放出可能なリチウムイオンが十分に放出されるように放電された状態を意味する。例えば、負極活物質として炭素材料を含む負極を作用極として、金属Liを対極として用いた半電池において、開回路電圧が0.7V以上である状態である。

[0058] 「難黒鉛化性炭素」とは、上記 d_{002} が0.36nm以上0.42nm以下の炭素材料をいう。

[0059] 「易黒鉛化性炭素」とは、上記 d_{002} が0.34nm以上0.36nm未満

の炭素材料をいう。

[0060] 負極活物質は、通常、粒子（粉体）である。負極活物質の平均粒径は、例えば、1 nm以上100 μm以下とすることができる。負極活物質が炭素材料、チタン含有酸化物又はポリリン酸化合物である場合、その平均粒径は、1 μm以上100 μm以下であってもよい。負極活物質が、Si、Sn、Si酸化物、又は、Sn酸化物等である場合、その平均粒径は、1 nm以上1 μm以下であってもよい。負極活物質の平均粒径を上記下限以上とすることで、負極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。負極活物質の平均粒径を上記上限以下とすることで、負極活物質層の電子伝導性が向上する。粉体を所定の粒径で得るためには粉砕機や分級機等が用いられる。粉砕方法及び分級方法は、例えば、上記正極で例示した方法から選択できる。負極活物質が金属Li等の金属である場合、負極活物質層は、箔状であってもよい。

[0061] 負極活物質層における負極活物質の含有量は、60質量%以上99質量%以下が好ましく、90質量%以上98質量%以下がより好ましい。負極活物質の含有量を上記の範囲とすることで、負極活物質層の高エネルギー密度化と製造性を両立できる。負極活物質が金属Liである場合、負極活物質層における負極活物質の含有量は99質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0062] <セパレータ>

セパレータは、公知のセパレータの中から適宜選択できる。セパレータとして、例えば、基材層のみからなるセパレータ、基材層の一方の面又は双方の面に耐熱粒子とバインダとを含む耐熱層が形成されたセパレータ等を使用することができる。セパレータの基材層の形状としては、例えば、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が挙げられる。これらの形状の中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。セパレータの基材層の材料としては、シャットダウン機能の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。

セパレータの基材層として、これらの樹脂を複合した材料を用いてもよい。

[0063] 耐熱層に含まれる耐熱粒子は、1気圧の空気雰囲気下で室温から500℃まで昇温したときの質量減少が5%以下であるものが好ましく、室温から800℃まで昇温したときの質量減少が5%以下であるものがさらに好ましい。質量減少が所定以下である材料として無機化合物が挙げられる。無機化合物として、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物；炭酸カルシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム等の硫酸塩；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、チタン酸バリウム等の難溶性のイオン結晶；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶；タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。無機化合物として、これらの物質の単体又は複合体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。これらの無機化合物の中でも、非水電解質蓄電素子の安全性の観点から、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又はアルミノケイ酸塩が好ましい。

[0064] セパレータの空孔率は、強度の観点から80体積%以下が好ましく、放電性能の観点から20体積%以上が好ましい。ここで、「空孔率」とは、体積基準の値であり、水銀ポロシメータでの測定値を意味する。

[0065] セパレータとして、ポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ポリマーとして、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。ポリマーゲルを用いると、漏液を抑制する効果がある。セパレータとして、上述したような多孔質樹脂フィルム又は不織布等とポリマーゲルを併用してもよい。

[0066] <非水電解質>

本発明の一実施形態における非水電解質は、鎖状カルボン酸エステルを含む非水溶媒と、負極表面において還元分解する添加剤とを含有する。非水電解質は、通常、上記非水溶媒と、上記非水溶媒に溶解されている電解質塩及び上記添加剤とを含む非水電解液である。

[0067] 非水溶媒に含まれる鎖状カルボン酸エステルは、化学式 $[R^1(COO)R^2]$ で表される化合物であってもよい。上記化学式において、 R^1 及び R^2 は炭素数1から5（好ましくは1から3、より好ましくは1又は2）の飽和又は不飽和の炭化水素基である。 R^1 は、 R^2 と同じであってもよく異なってもよい。 R^1 及び R^2 は直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。 R^1 及び R^2 における水素原子はハロゲン（例えば、フッ素（F）原子、塩素（Cl）原子、臭素（Br）原子）等に一部置換されていてもよい。

[0068] 鎖状カルボン酸エステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。これらの中でも、負極表面で還元分解しやすいプロピオン酸エステルが好ましく、プロピオン酸メチルがより好ましい。鎖状カルボン酸エステルは、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。

[0069] 初期充放電前の非水電解液における鎖状カルボン酸エステルの含有量の下限としては、非水溶媒全体に対して、1体積%が好ましく、1.5体積%がより好ましく、2体積%がさらに好ましい。充放電サイクル後の入力を向上する観点から、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量の下限として、3体積%がよりさらに好ましく、5体積%が特に好ましい場合もある。いくつかの態様において、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量は、5体積%超であってもよく、5.5体積%以上であってもよい。一方、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量の上限としては、9質量%が好ましく、8体積%がより好ましく、7体積%がさらに好ましい。充放電サイクル後の入力維持率を高くする観点から、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量の上限として、6体積%

がよりさらに好ましい場合もある。いくつかの態様において、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量は、5体積%以下（例えば5体積%未満、4.5体積%以下）であってもよい。鎖状カルボン酸エステルの上記含有量が上記下限以上であると、非水電解質蓄電素子の入力を容易に大きくできる。また、鎖状カルボン酸エステルの上記含有量が上記上限以下であると、鎖状カルボン酸エステルの含有量に対する初期の入力を大きくする効果の効率が低い。鎖状カルボン酸エステルの上記含有量としては、1体積%以上9体積%以下が好ましく、1.5体積%以上8体積%以下が好ましく、2体積%以上7体積%以下がさらに好ましい。

[0070] 初期充放電以後の非水電解液における鎖状カルボン酸エステルの含有量C（残存量）の下限としては、 5.0 mol/dm^3 が好ましく、 10.0 mol/dm^3 がより好ましく、 15.0 mol/dm^3 がさらに好ましく、 17.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。鎖状カルボン酸エステルの含有量Cの下限としては、 20.0 mol/dm^3 が特に好ましく、 25.0 mol/dm^3 が特に好ましい場合もある。一方、鎖状カルボン酸エステルの含有量Cの上限としては、 100.0 mol/dm^3 が好ましく、 80.0 mol/dm^3 がより好ましく、 60.0 mol/dm^3 がさらに好ましく、 45.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。さらに、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、鎖状カルボン酸エステルの含有量Cの上限としては 40.0 mol/dm^3 が特に好ましい場合もある。いくつかの態様において、鎖状カルボン酸エステルの含有量Cは、 30.0 mol/dm^3 以下であってもよく、 25.0 mol/dm^3 以下であってもよい。初期充放電以後の鎖状カルボン酸エステルの含有量Cは、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の鎖状カルボン酸エステルの含有量Cが上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力を大きくすることができる。

[0071] 鎖状カルボン酸エステル以外の他の非水溶媒としては、公知の非水溶媒の中から適宜選択できる。上記他の非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖

状カーボネート、環状カルボン酸エステル、リン酸エステル、エーテル、アミド、ニトリル等が挙げられる。非水溶媒として、これらの化合物に含まれる水素原子の一部がハロゲンに置換されたものを用いてもよい。

[0072] 環状カーボネートとしては、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）、クロロエチレンカーボネート、スチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でもECが好ましい。

[0073] 鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジフェニルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ビス（トリフルオロエチル）カーボネート等が挙げられる。これらの中でもEMC、DMCが好ましい。

[0074] 鎖状カルボン酸エステル以外の上記他の非水溶媒として、環状カーボネート又は鎖状カーボネートを用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。環状カーボネートを用いることで、電解質塩の解離を促進して非水電解液のイオン伝導度を向上させることができる。鎖状カーボネートを用いることで、非水電解液の粘度を低く抑えることができる。環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比率（環状カーボネート：鎖状カーボネート）としては、例えば、5：95から50：50の範囲とすることが好ましい。

[0075] 電解質塩としては、公知の電解質塩から適宜選択できる。電解質塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等が挙げられる。これらの中でもリチウム塩が好ましい。

[0076] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等のハロゲン化炭化水素基を有するリチ

ウム塩等が挙げられる。これらの中でも、無機リチウム塩が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

[0077] 非水電解液における電解質塩の含有量は、 25°C 1気圧下において、 0.1 mol/dm^3 以上 2.5 mol/dm^3 以下であると好ましく、 0.3 mol/dm^3 以上 2.0 mol/dm^3 以下であるとより好ましく、 0.5 mol/dm^3 以上 1.7 mol/dm^3 以下であるとさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 以上 1.5 mol/dm^3 以下であると特に好ましい。電解質塩の含有量を上記の範囲とすることで、非水電解液のイオン伝導度を高めることができる。

[0078] 非水電解液は上述の通り負極表面で還元分解する添加剤を含有する。このような添加剤の還元電位の下限としては、 $0.5\text{ V (vs. Li/Li+)}$ が好ましく、 $0.7\text{ V (vs. Li/Li+)}$ が好ましく、 $0.9\text{ V (vs. Li/Li+)}$ がより好ましい。一方、添加剤の還元電位の上限としては、 $2.0\text{ V (vs. Li/Li+)}$ が好ましく、 $1.8\text{ V (vs. Li/Li+)}$ がより好ましく、 $1.6\text{ V (vs. Li/Li+)}$ がさらに好ましい。上記添加剤の還元電位が上記下限以上であると、負極表面において容易に被膜を形成するため、本発明の効果が顕著に奏されやすい。また、上記添加剤の還元電位が上記上限以下であると、負極表面において上記被膜が過剰に厚く形成されることによる入力が小さくなることを抑制できる。また、上記添加剤の還元電位としては、 $0.5\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上 $2.0\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以下が好ましく、 $0.7\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上 $1.8\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以下がより好ましく、 $0.9\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上 $1.6\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以下がさらに好ましい。

[0079] 負極表面で還元分解する添加剤としては、上述した還元電位を示し得、かつ負極表面に良好な被膜を容易に形成する観点から、不飽和環状カーボネート、フッ素化環状カーボネート、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩、フッ素元素を含むスルホン酸塩、フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩、サルフェート類及びスルホン酸エステル類が挙げられる。これらは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。

[0080] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、1-メチルビニレンカーボネート、1-エチルビニレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1,2-ジフェニルビニレンカーボネート等が挙げられる。不飽和環状カーボネートとしては、環構造中に炭素-炭素不飽和結合を有するものが好ましく、ビニレンカーボネートがより好ましい。

[0081] 非水電解液が不飽和環状カーボネートを含有する場合、初期充放電前の非水電解液における不飽和環状カーボネートの含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.01質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましく、0.10質量%がさらに好ましく、0.15質量%がよりさらに好ましい。一方、不飽和環状カーボネートの含有量の上限としては、3.0質量%が好ましく、2.0質量%がより好ましく、1.0質量%がさらに好ましく、0.8質量%がよりさらに好ましい。不飽和環状カーボネートの含有量の上限は、0.5質量%が特に好ましく、0.3質量%が特に好ましい場合もある。初期充放電前の不飽和環状カーボネートの含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。不飽和環状カーボネートの含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0082] 非水電解液が不飽和環状カーボネートを含有する場合、初期充放電以後の非水電解液における不飽和環状カーボネートの含有量A（残存量）の下限としては、0.05 mol/dm³が好ましく、0.1 mol/dm³がより好ましく、0.5 mol/dm³がさらに好ましく、1.0 mol/dm³がよりさらに好ましい。不飽和環状カーボネートの含有量Aの下限としては、1.2 mol/dm³が特に好ましく、1.4 mol/dm³が特に好ましい場合もある。一方、不飽和環状カーボネートの含有量Aの上限としては、5.0 mol/dm³が好ましく、4.0 mol/dm³がより好ましく、3.0 mol/dm³がさらに好ましく、2.0 mol/dm³がよりさらに好まし

い。さらに、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、不飽和環状カーボネートの含有量 A の上限としては、 1.6 mol/dm^3 が特に好ましい場合もある。初期充放電以後の不飽和環状カーボネートの含有量 A は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の不飽和環状カーボネートの含有量 A が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0083] 非水電解液が不飽和環状カーボネートを含有する場合、初期充放電以後の非水電解液における不飽和環状カーボネートのモル基準の含有量 A に対する、鎖状カルボン酸エステルのモル基準の含有量 C の比 (C/A) の下限としては、 8.0 が好ましく、 10.0 がより好ましく、 12.0 がさらに好ましい。上記比 (C/A) の下限は、 15.0 が特に好ましく、 18.0 が特に好ましく、 22.0 が特に好ましい場合もある。一方、上記比 (C/A) の上限としては、 50.0 が好ましく、 40.0 がより好ましく、 30.0 がさらに好ましい。さらに、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、上記比 (C/A) の上限としては、 27.0 がよりさらに好ましい場合もある。初期充放電以後の上記比 (C/A) は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の非水電解液における上記比 (C/A) が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0084] フッ素化環状カーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) 等が挙げられる。これらの中でもフルオロエチレンカーボネートが好ましい。

[0085] 非水電解液がフッ素化環状カーボネートを含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記フッ素化環状カーボネートの含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して 0.1 質量% が好ましく、 0.2 質量% がより好ましく、 0.3 質量% がさらに好ましく、 0.4 質量% がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素化環状カーボネートの含有量の上限としては、 5.0 質量% が好ましく、 3.0 質量% がより好ましく、 2.0 質量% がさ

らに好ましく、1.0質量%がよりさらに好ましい。初期充放電前の上記フッ素化環状カーボネートの含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。フッ素化環状カーボネートの含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0086] 非水電解液がフッ素化環状カーボネートを含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるフッ素化環状カーボネートの含有量（残存量）の下限としては、 $0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$ が好ましく、 $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がより好ましく、 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がさらに好ましく、 $0.7 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素化環状カーボネートの含有量の上限としては、 $5.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ が好ましく、 $4.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がより好ましく、 $3.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がさらに好ましく、 $2.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がよりさらに好ましい。初期充放電以後の上記フッ素化環状カーボネートの含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記フッ素化環状カーボネートの含有量が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0087] リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩としては、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸リチウム塩を用いることができる。リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸リチウム塩の具体例としては、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）、リチウムジフルオロオキサレートボレート（LiFOB）、リチウムビス（オキサレート）ジフルオロホスフェート（LiFOP）等が挙げられる。これらの中でもリチウムビス（オキサレート）ボレート又はリチウムビス（オキサレート）ジフルオロホスフェートが好ましく、リチウムビス（オキサレート）ボレートがより好ましい。

[0088] 非水電解液がリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩を含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記シュウ酸塩の含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.1質量%が好ましく、0.2質量%がより好ましく、0.3質量%がさらに好ましく、0.4質量%がよりさらに好ましい。一方、上記シュウ酸塩の含有量の上限としては、5.0質量%が

好ましく、3.0質量%がより好ましく、2.0質量%がさらに好ましく、1.0質量%がよりさらに好ましい。上記シュウ酸塩の含有量の上限は、0.8質量%が特に好ましく、0.6質量%が特に好ましい場合もある。初期充放電前の上記シュウ酸塩の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0089] 非水電解液がリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量B（残存量）の下限としては、 0.05 mol/dm^3 が好ましく、 0.1 mol/dm^3 がより好ましく、 0.5 mol/dm^3 がさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。上記シュウ酸塩の含有量Bの下限としては、 1.0 mol/dm^3 が特に好ましく、 1.3 mol/dm^3 が特に好ましい場合もある。一方、上記シュウ酸塩の含有量Bの上限としては、 5.0 mol/dm^3 が好ましく、 4.0 mol/dm^3 がより好ましく、 3.0 mol/dm^3 がさらに好ましく、 2.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。さらに、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、上記シュウ酸塩の含有量Bの上限としては 1.5 mol/dm^3 が特に好ましい場合もある。初期充放電以後の上記シュウ酸塩の含有量Bは、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記シュウ酸塩の含有量Bが上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0090] 非水電解液がリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液における上記シュウ酸塩のモル基準の含有量Bに対する、鎖状カルボン酸エステルのモル基準の含有量Cの比（ C/B ）としては、8.5が好ましく、10.5がより好ましく、12.5がさらに好ましい。上記比（ C/B ）の下限は、15.0がよりさらに好ましく、20.0が特に好ましく、25.0が特に好ましい場合もある。一方、上記比（

C/B) の上限としては、55.0が好ましく、45.0がより好ましく、35.0がさらに好ましい。さらに、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、上記比 (C/B) の上限としては、30.0がよりさらに好ましい場合もある。初期充放電以後の上記比 (C/B) は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の非水電解質における上記比 (C/B) が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0091] フッ素元素を含むスルホン酸塩としては、フッ素元素を含むスルホン酸リチウム塩を用いることができる。フッ素元素を含むスルホン酸リチウム塩の具体例としては、フルオロスルホン酸リチウム (LiSO_3F)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiSO_3CF_3) 等が挙げられる。これらの中でもフルオロスルホン酸リチウムが好ましい。

[0092] 非水電解液がフッ素元素を含むスルホン酸塩を含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.2質量%が好ましく、0.4質量%がより好ましく、0.6質量%がさらに好ましく、0.8質量%がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量の上限としては、8.0質量%が好ましく、5.0質量%がより好ましく、2.0質量%がさらに好ましく、1.5質量%がよりさらに好ましい。初期充放電前の上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0093] 非水電解液がフッ素元素を含むスルホン酸塩を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるフッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量 (残存量) の下限としては、 0.05 mol/dm^3 が好ましく、 0.1 mol/dm^3 がより好ましく、 0.5 mol/dm^3 がさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含

有量の上限としては、 5.0 mol/dm^3 が好ましく、 4.0 mol/dm^3 がより好ましく、 3.0 mol/dm^3 がさらに好ましく、 2.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。初期充放電以後の上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記フッ素元素を含むスルホン酸塩の含有量が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0094] フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩としては、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム (LiDFP) 等が挙げられる。これらの中でもジフルオロリン酸リチウムが好ましい。

[0095] 非水電解液がフッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩を含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.2質量%が好ましく、0.4質量%がより好ましく、0.6質量%がさらに好ましく、0.8質量%がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量の上限としては、8.0質量%が好ましく、5.0質量%がより好ましく、2.0質量%がさらに好ましく、1.5質量%がよりさらに好ましい。初期充放電前の上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0096] 非水電解液がフッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるフッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量 (残存量) の下限としては、 0.05 mol/dm^3 が好ましく、 0.1 mol/dm^3 がより好ましく、 0.5 mol/dm^3 がさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。一方、上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量の上限としては、 5.0 mol/dm^3 が好ましく、 4.0 mol/dm^3 がより好ましく、 3.0 mol/dm^3 がさらに

好ましく、 2.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。初期充放電以後の上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩の含有量が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0097] サルフェート類としては、環状サルフェート及び鎖状サルフェートが挙げられる。環状サルフェートの具体例としては、エチレンサルフェート、1,3-プロピレンサルフェート、2,3-プロピレンサルフェート、4,5-ペンテンサルフェート、4,4'-ビス(2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン)、4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン等が挙げられる。鎖状サルフェートの具体例としては、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート等が挙げられる。これらの中でも、環状サルフェートが好ましく、4,4'-ビス(2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン)がより好ましい。

[0098] 非水電解液がサルフェート類を含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記サルフェート類の含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.1質量%が好ましく、0.2質量%がより好ましく、0.3質量%がさらに好ましく、0.4質量%がよりさらに好ましい。一方、上記サルフェート類の含有量の上限としては、5.0質量%が好ましく、3.0質量%がより好ましく、2.0質量%がさらに好ましく、1.0質量%がよりさらに好ましい。初期充放電前の上記サルフェート類の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。サルフェート類の含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0099] 非水電解液がサルフェート類を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるサルフェート類の含有量(残存量)の下限としては、 0.05 mol/dm^3 が好ましく、 0.1 mol/dm^3 がより好ましく、 0.5 mol/dm^3 がさらに好ましく、 0.7 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。

一方、上記サルフェート類の含有量の上限としては、 5.0 mol/dm^3 が好ましく、 4.0 mol/dm^3 がより好ましく、 3.0 mol/dm^3 がさらに好ましく、 2.0 mol/dm^3 がよりさらに好ましい。初期充放電以後の上記サルフェート類の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記サルフェート類を含むリン酸塩の含有量が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0100] スルホン酸エステル類としては、環状スルホン酸エステル及び鎖状スルホン酸エステルが挙げられる。環状スルホン酸エステルの具体例としては、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブテンスルトン、1-メチル-1,3-プロペンスルトン、2-メチル-1,3-プロペンスルトン、3-メチル-1,3-プロペンスルトン等が挙げられる。鎖状スルホン酸エステルの具体例としては、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル等が挙げられる。これらの中でも、環状スルホン酸エステルが好ましく、1,3-プロペンスルトンがより好ましい。

[0101] 非水電解液がスルホン酸エステル類を含有する場合、初期充放電前の非水電解液における上記スルホン酸エステル類の含有量の下限としては、非水電解液全体の質量に対して0.1質量%が好ましく、0.2質量%がより好ましく、0.3質量%がさらに好ましく、0.4質量%がよりさらに好ましい。一方、上記スルホン酸エステル類の含有量の上限としては、5.0質量%が好ましく、3.0質量%がより好ましく、2.0質量%がさらに好ましく、1.0質量%がよりさらに好ましい。初期充放電前の上記スルホン酸エステル類の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。スルホン酸エステル類の含有量が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0102] 非水電解液がスルホン酸エステル類を含有する場合、初期充放電以後の非水電解液におけるスルホン酸エステル類の含有量（残存量）の下限としては

、 $0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$ が好ましく、 $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がより好ましく、 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がさらに好ましく、 $0.7 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がよりさらに好ましい。一方、上記スルホン酸エステル類の含有量の上限としては、 $5.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ が好ましく、 $4.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がより好ましく、 $3.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がさらに好ましく、 $2.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ がよりさらに好ましい。初期充放電以後の上記スルホン酸エステル類の含有量は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。初期充放電以後の上記スルホン酸エステル類を含むリン酸塩の含有量が上記範囲内であると、充放電サイクル後の入力をより大きくすることができる。

[0103] 上述した添加剤の中でも、入力を大きくする観点から、不飽和環状カーボネート、及び、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩が好ましい。好ましい一態様では、非水電解液は、不飽和環状カーボネート、及び、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の双方を含む。非水電解液が不飽和環状カーボネート、及び、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の双方を含有する場合、初期充放電前の非水電解液におけるリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量は、不飽和環状カーボネートの含有量よりも多いことが好ましい。初期充放電前の非水電解液における不飽和環状カーボネートの含有量に対する、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量の比（質量基準）の下限としては、 1.1 が好ましく、 1.5 がより好ましく、 2.0 がさらに好ましく、 2.5 がよりさらに好ましい。上記比の上限としては、 15.0 が好ましく、 10.0 がより好ましく、 8.0 がさらに好ましく、 6.0 が特に好ましい。初期充放電前の上記比は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下であってもよい。不飽和環状カーボネートの含有量に対する、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量の比（質量基準）が上記範囲内であると、前述した効果がより良く発揮され得る。

[0104] 鎖状カルボン酸エステルが負極表面において添加剤の還元分解を適度に抑制する観点から、初期充放電以後の非水電解液における不飽和環状カーボネ

ートのモル基準の含有量A、及びリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩のモル基準の含有量Bの合計量に対する、鎖状カルボン酸エステルのモル基準の含有量Cの比、すなわち上述した化合物の初期充放電以後の非水電解液における含有量のモル比 ($C / (A + B)$) が適切に制御されるとよい。より具体的には、充放電サイクル後の入力維持率を大きくする観点から、上記モル比の下限としては、3.0が好ましく、5.0がより好ましく、6.4がさらに好ましい。また、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、上記モル比の下限としては、7.0がより好ましく、8.0がさらに好ましく、9.7 (例えば12.0) がよりさらに好ましい場合もある。上記モル比の上限としては、25.0が好ましく、20.0がより好ましく、18.0がさらに好ましく、14.4が特に好ましい。また、充放電サイクル後の入力維持率を大きくする観点から、上記モル比の上限としては、14.0がより好ましく、13.0がさらに好ましい場合もある。いくつかの態様において、上記モル比の上限としては、10.0であってもよく、9.0であってもよい。ある一態様において、充放電サイクル後の入力維持率を大きくする観点から、上記モル比は、3.0以上20.0以下であってもよく、6.4以上14.4以下であってもよく、6.4以上10.0以下であってもよく、6.4以上8.0以下であってもよい。他の一態様において、充放電サイクル後の入力を大きくする観点から、上記モル比は、7.0以上25.0以下であってもよく、8.5以上20.0以下であってもよく、9.7以上14.4以下であってもよい。上記モル比は、上記したいずれかの下限以上かつ上記したいずれかの上限以下 (但し、下限は上限より小さい値である) であってもよい。

[0105] 非水電解液は、上述した添加剤以外の他の添加剤を含んでもよい。上記他の添加剤は、負極で還元分解する添加剤であってもよく、負極で還元分解しない添加剤であってもよい。上記他の添加剤としては、例えば、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニ

ルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分ハロゲン化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等のハロゲン化アニソール化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物；スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルフィド、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド、パーフルオロオクタン、ホウ酸トリストリメチルシリル、リン酸トリストリメチルシリル、チタン酸テトラキストリメチルシリル等が挙げられる。これら添加剤は、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。

[0106] 初期充放電前の非水電解液に含まれるすべての添加剤の合計含有量は、非水電解液全体の質量に対して0.01質量%以上10質量%以下が好ましく、0.1質量%以上8質量%以下がより好ましく、0.2質量%以上5質量%以下がさらに好ましく、0.3質量%以上3質量%以下が特に好ましい。すべての添加剤の合計含有量を上記の範囲とすることで、高温保存後の容量維持性能又は充放電サイクル性能を向上させたり、安全性をより向上させたりすることができる。

[0107] 本発明の一実施形態において、非水電解質の体積を V_e [cm³]、正極の空隙体積を V_p [cm³]、負極の空隙体積を V_n [cm³]、セパレータの空隙体積を V_s [cm³]とした場合に、上記式1を満たす。すなわち、下記式2で算出される係数 α が1.1以上である。

$$\alpha = V_e / (V_p + V_n + V_s) \quad \dots 2$$

[0108] 係数 α の下限としては、上述の通り1.1であり、1.12が好ましく、1.15がより好ましく、1.20がさらに好ましく、1.30がよりさらに好ましい。係数 α が上記下限以上であると、非水電解質中の非水溶媒等の

他の成分由来の被膜が負極に形成されることを抑制できる。これにより、非水電解質蓄電素子の初期の入力を大きくすることができる。一方、係数 α の上限としては、特に限定されないが、非水電解質蓄電素子のエネルギー密度の観点から、例えば2.0又は2.00とすることができる。

[0109] 特に限定されるものでないが、非水電解質の体積 V_e の下限としては、25.6 cm³が好ましく、30.2 cm³がより好ましく、34.9 cm³がさらに好ましい。非水電解質の体積 V_e の上限としては、44.2 cm³が好ましく、39.5 cm³がより好ましい。非水電解質の体積 V_e が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0110] 特に限定されるものでないが、正極の空隙体積 V_p の下限としては、5.0 cm³が好ましく、5.8 cm³がより好ましく、6.6 cm³がさらに好ましい。正極の体積 V_p の上限としては、8.1 cm³が好ましく、7.4 cm³がより好ましい。正極の体積 V_p が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0111] 特に限定されるものでないが、負極の空隙体積 V_n の下限としては、7.7 cm³が好ましく、8.8 cm³がより好ましく、10.0 cm³がさらに好ましい。負極の体積 V_n の上限としては、12.2 cm³が好ましく、11.1 cm³がより好ましい。負極の体積 V_n が上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0112] 特に限定されるものでないが、セパレータの空隙体積 V_s の下限としては、6.7 cm³が好ましく、6.9 cm³がより好ましく、7.0 cm³がさらに好ましい。セパレータの体積 V_s の上限としては、7.6 cm³が好ましく、7.4 cm³がより好ましい。セパレータの体積 V_s 上記範囲内であると、上述した効果がより良く発揮され得る。

[0113] 本実施形態の非水電解質蓄電素子の形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型電池、角型電池、扁平型電池、コイン型電池、ボタン型電池等が挙げられる。

図1に角型電池の一例としての非水電解質蓄電素子1を示す。なお、同図

は、容器内部を透視した図としている。セパレータを挟んで巻回された正極及び負極を有する電極体 2 が角型の容器 3 に収納される。正極は正極リード 4 1 を介して正極端子 4 と電氣的に接続されている。負極は負極リード 5 1 を介して負極端子 5 と電氣的に接続されている。

[0114] [蓄電装置]

本実施形態の非水電解質蓄電素子は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器用電源、又は電力貯蔵用電源等に、複数の非水電解質蓄電素子を集合して構成した蓄電ユニット（バッテリーモジュール）として搭載することができる。この場合、蓄電ユニットに含まれる少なくとも一つの非水電解質蓄電素子に対して、本発明の技術が適用されていけばよい。

図 2 に、電氣的に接続された二以上の非水電解質蓄電素子 1 が集合した蓄電ユニット 20 をさらに集合した蓄電装置 30 の一例を示す。蓄電装置 30 は、二以上の非水電解質蓄電素子 1 を電氣的に接続するバスバ（図示せず）、二以上の蓄電ユニット 20 を電氣的に接続するバスバ（図示せず）等を備えていてもよい。蓄電ユニット 20 又は蓄電装置 30 は、一以上の非水電解質蓄電素子の状態を監視する状態監視装置（図示せず）を備えていてもよい。

[0115] [非水電解質蓄電素子の製造方法]

本実施形態の非水電解質蓄電素子の製造方法は、公知の方法から適宜選択できる。当該製造方法は、例えば、電極体を準備することと、非水電解質を準備することと、電極体及び非水電解質を容器に收容することと、を備える。電極体を準備することは、正極及び負極を準備することと、セパレータを介して正極及び負極を積層又は巻回することにより電極体を形成することとを備える。

[0116] 非水電解質を容器に收容することは、公知の方法から適宜選択できる。例えば、非水電解質に非水電解液を用いる場合、容器に形成された注入口から

非水電解液を注入した後、注入口を封止すればよい。

[0117] [その他の実施形態]

尚、本発明の非水電解質蓄電素子は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加えてもよい。例えば、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を追加することができ、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成又は周知技術に置き換えることができる。さらに、ある実施形態の構成の一部を削除することができる。また、ある実施形態の構成に対して周知技術を付加することができる。

[0118] 上記実施形態では、非水電解質蓄電素子が充放電可能な非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）として用いられる場合について説明したが、非水電解質蓄電素子の種類、形状、寸法、容量等は任意である。本発明は、種々の二次電池、電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ等のキャパシタにも適用できる。

実施例

[0119] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されない。

[0120] <試験例1：非水電解質量と入力との関係>

非水電解質蓄電素子における非水電解質量と入力との関係を評価するため、最初に以下の手順でプロピオン酸メチル（MP）を含有する非水電解質を備える非水電解質蓄電素子（以下、「MP有り蓄電素子」ともいう）、及びMPを含有しない非水電解質を備える非水電解質蓄電素子（以下、「MP無し蓄電素子」ともいう）をそれぞれ作製した。その後、上述の式2で算出される係数 α を指標として非水電解質量の異なる「MP有り蓄電素子」、及び非水電解質量の異なる「MP無し蓄電素子」について、それぞれ初期の入力を評価した。

[0121] [非水電解質蓄電素子の作製]

(正極の作製)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を準備した。次いで、N-メチルピロリドン（NMP）を分散媒とし、上記正極活物質、導電剤であるアセチレンブラック（AB）、及びバインダであるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を固形分換算で90：5：5の質量比率で含有する正極合剤ペーストを作製した。正極基材であるアルミニウム箔の両面に、上記正極合剤ペーストを直接塗布し、乾燥後プレスした。これにより、上記正極基材の両面に正極活物質層が積層された正極を得た。

[0122]（負極の作製）

負極活物質である黒鉛（Gr）、バインダであるスチレン-ブタジエンゴム（SBR）、増粘剤であるカルボキシルメチルセルロース（CMC）及び分散媒である水を混合した負極合剤ペーストを作製した。なお、Gr、SBR及びCMCの質量比率は96：2：2（固形分換算）とした。負極基材である銅箔の両面に、上記負極合剤ペーストを塗布し、乾燥後プレスした。これにより、上記負極基材の両面に負極活物質層が積層された負極を得た。

[0123]（非水電解質の調製）

「MP有り蓄電素子」については、EC、DMC、EMC及びMPを30：35：32：3の体積比（体積％）で混合した非水溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1.2 mol/dm^3 の含有量で溶解させた。また、この溶液に添加剤としてビニレンカーボネート（VC）を0.2質量％の含有量で、リチウムビス（オキサレート）ボレート（LiBOB）を0.5質量％の含有量で溶解させた。なお、VCの還元電位は 0.6 V vs. Li/Li^+ であり、LiBOBの還元電位は 1.6 V vs. Li/Li^+ であった。

「MP無し蓄電素子」については、EC、DMC及びEMCを30：35：35の体積比（体積％）で混合した非水溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1.2 mol/dm^3 の含有量で溶解させた。また、この溶液に「MP有り蓄電素子」と同様に添加剤を溶解させた。

[0124]（非水電解質蓄電素子の作製）

ポリオレフィン製微多孔膜のセパレータを介して、上記正極と上記負極と

を積層することにより電極体を作製した。この電極体を金属樹脂複合フィルム製の容器に収納し、内部に上述の式2で算出される係数 α が目標とする値となるように上記非水電解質を注入した後、熱溶着により封口し、「MP有り蓄電素子」及び「MP無し蓄電素子」をそれぞれ得た。

[0125] [測定及び評価]

(初期充放電)

得られた「MP有り蓄電素子」及び「MP無し蓄電素子」について、それぞれ以下の条件にて初期充放電を行った。

25℃の恒温槽内において、充電電流1.0C、充電終止電圧4.10Vとして定電流充電を行った後、4.10Vにて定電圧充電した。充電の終了条件は、総充電時間が3時間となるまでとした。その後、10分間の休止期間を設けた。放電電流1.0C、放電終止電圧3.0Vとして定電流放電した。このときの放電容量を、初期の放電容量とした。

[0126] (初期の入力の測定)

上記初期充放電後、「MP有り蓄電素子」及び「MP無し蓄電素子」について、それぞれ以下の要領で初期の入力を測定した。

25℃の恒温槽内において、1.0Cの充電電流で定電流充電を行い、SOC50%に調整し、-30℃の恒温槽に4時間保管した後、4.0V、4.1V、4.2V又は4.3Vの定電圧でそれぞれ10秒間充電した。「SOC」(State of Charge)とは、非水電解質蓄電素子が通常使用される電圧範囲で測定される、定格容量を基準とする、当該非水電解質蓄電素子の充電状態をいう。本実施例において、定格容量は上記初期の放電容量とした。各放電終了後には、0.2Cの電流で定電流放電を行い、SOCを50%にした。各充電における電圧と充電開始後1秒後の電流との傾きから抵抗値を算出し、「{充電前の電圧と上限電圧(4.3V)との差} / 抵抗値 × 上限電圧(4.3V)」を求め、「初期入力」とした。係数 α が1.55の時の初期入力に対する各初期入力の比を求め、「初期入力比」とした。非水電解質量と非水電解質蓄電素子の初期の入力との関係として、係

数 α と初期入力比の関係を表1に示す。

[0127] [表1]

	鎖状カルボン酸 エステル		係数 α	初期 入力比
	種類	含有量 [体積%]		
MP有り 蓄電素子	MP	3	1.55	1.00
	MP	3	1.48	0.99
	MP	3	1.40	1.00
	MP	3	1.29	0.98
	MP	3	1.24	0.98
	MP	3	1.09	0.98
	MP	3	0.98	0.89
	MP	3	0.88	0.76
MP無し 蓄電素子	-	-	1.55	1.00
	-	-	1.48	1.00
	-	-	1.39	1.00
	-	-	1.33	0.99
	-	-	1.26	0.99
	-	-	1.08	0.99
	-	-	0.98	1.01

[0128] (評価)

表1に示す通り、「MP無し蓄電素子」は、係数 α の値が変化した場合も初期入力比が1.00前後を維持している。一方、「MP有り蓄電素子」は

、係数 α が1.1以上の場合には初期入力比が1.00前後を維持しているが、係数 α が1.1よりも小さい場合は初期入力比が低下している。このことから、非水電解質質量が少ない場合に、プロピオン酸メチル（MP）による添加剤の還元分解を抑制する効果が過剰に発揮された結果、負極表面の被膜の抵抗が増大したことが推察される。

[0129] <試験例2：MP含有量と入力との関係>

非水電解質蓄電素子におけるプロピオン酸メチル（MP）の含有量と入力との関係进行评估するため、最初に以下の手順で非水電解質蓄電素子を作製した。その後、MP含有量の異なる非水電解質蓄電素子について入力を評価した。

[0130] [非水電解質蓄電素子の作製]

初期充放電前の非水溶媒におけるプロピオン酸メチル（MP）の含有量を表2に記載の通りに変更したこと、及び係数 α が1.55となるように上記非水電解質を容器に注入したことを除き、上述した「MP有り蓄電素子」と同様の手順で例1から例4の非水電解質蓄電素子を作製した。なお、各例の非水溶媒におけるEMCの含有量は、EMC及びMPの合計含有量が35体積%となるように調整した。

[0131] [測定及び評価]

各非水電解質蓄電素子について、上記初期充放電と同様の条件によって、初期充放電を行った。初期充放電後の非水電解質におけるMP、VC及びLiBOBの含有量（以下、残存量ともいう）を表2に示す。また、VCの残存量（A）とLiBOBの残存量（B）との合計残存量に対するMPの残存量（C）のモル比（ $C / (A + B)$ ）を表2に示す。

[0132] 上記初期充放電後、各非水電解質蓄電素子について、上記初期の入力の測定と同様の手順によって、初期の入力を測定した。得られた初期入力を表2に示す。

[0133] (充放電サイクル試験)

初期の入力の測定後、以下の要領で55℃の下で充放電サイクル試験を行

った。充電電流10C、充電終止電圧3.9Vとして定電流充電を行った。その後、放電電流10C、放電終止電圧3.6Vとして定電流放電を行った。充電後及び放電後は、それぞれ10分間の休止時間を設けた。この充放電を1000時間繰り返した。

上記充放電サイクル後の入力を、上記初期の入力の測定と同様の手順で測定した。さらに、入力維持率 [%] として上記初期入力に対する上記充放電サイクル後の入力の百分率を算出した。得られた入力及び入力維持率を表2に示す。

[0134]

[表2]

	鎖状カルボン酸エステル			添加剤		モル比 (C/(A+B))	評価		
	種類	含有量 [体積%]	残存量C [mol/dm ³]	VC	LiBOB		初期入力 [W]	入力 [W]	入力維持率[%]
				残存量A [mol/dm ³]	残存量B [mol/dm ³]				
例1	MP	0	0.0	1.1	0.8	0.0	167	163	97.6
例2	MP	3	17.2	1.4	1.3	6.4	184	187	101.6
例3	MP	5	28.0	1.5	1.4	9.7	194	196	101.0
例4	MP	7	40.2	1.5	1.3	14.4	195	195	100.0

[0135] 表2に示す通り、初期充放電前の非水溶媒におけるMP含有量が3体積%（例2）、5体積%（例3）、7体積%（例4）の非水電解質蓄電素子は、いずれもMP含有量が0体積%（例1）の非水電解質蓄電素子に比べて初期入力が大きいの。また、例3の非水電解質蓄電素子は、初期充放電前の非水溶媒におけるMP含有量が5体積%であり、モル比（ $C / (A + B)$ ）が9.7である。例3の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の入力が最も大きかった。このため充放電サイクル後の入力を高める観点から、モル比（ $C / (A + B)$ ）は9.7以上が好ましい。また、例2の非水電解質蓄電素子は、初期充放電前の非水溶媒におけるMP含有量が3体積%であり、モル比（ $C / (A + B)$ ）が6.4である。例2の非水電解質蓄電素子は、充放電サイクル後の入力維持率が最も大きかった。このため、充放電サイクル後の入力維持率を高める観点から、モル比（ $C / (A + B)$ ）は6.4以上が好ましい。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される非水電解質蓄電素子などに適用できる。

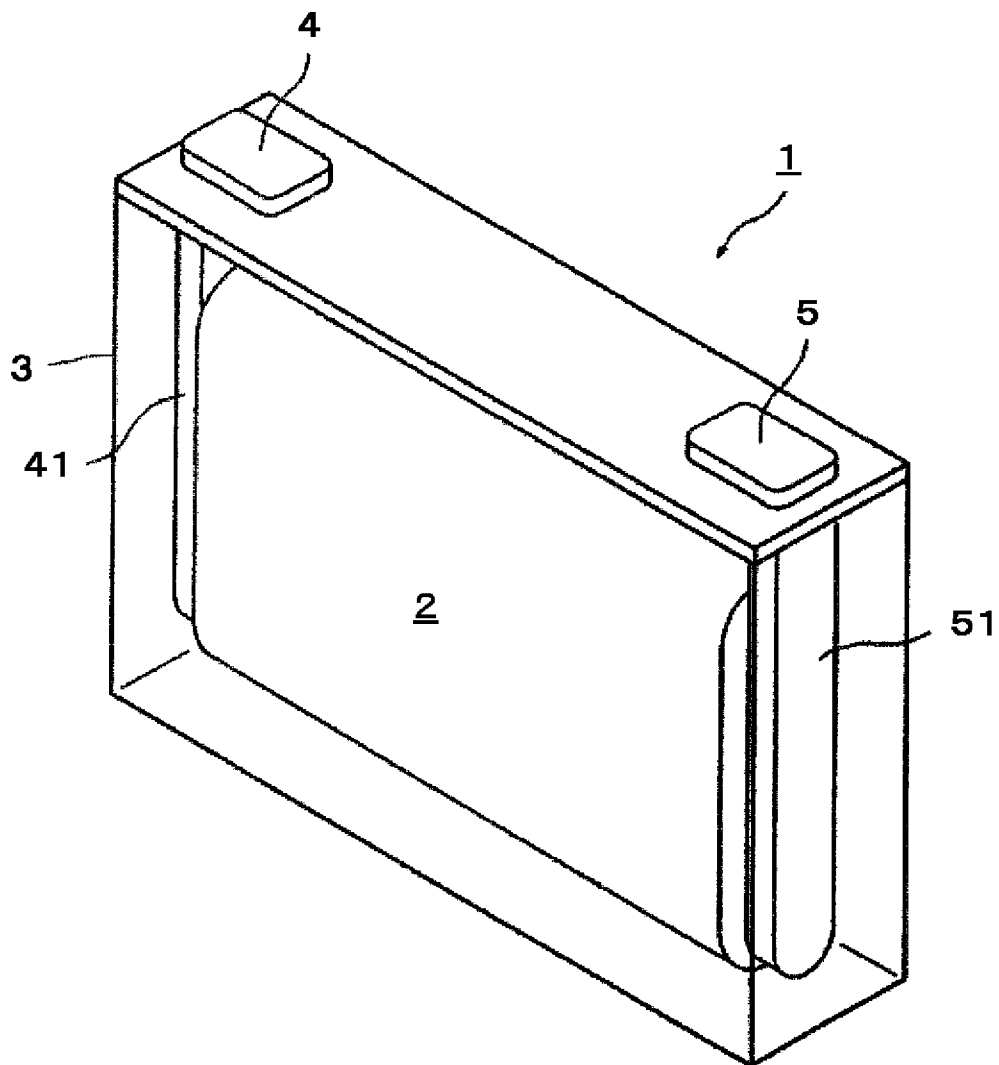
符号の説明

- [0137] 1 非水電解質蓄電素子
2 電極体
3 容器
4 正極端子
4 1 正極リード
5 負極端子
5 1 負極リード
2 0 蓄電ユニット
3 0 蓄電装置

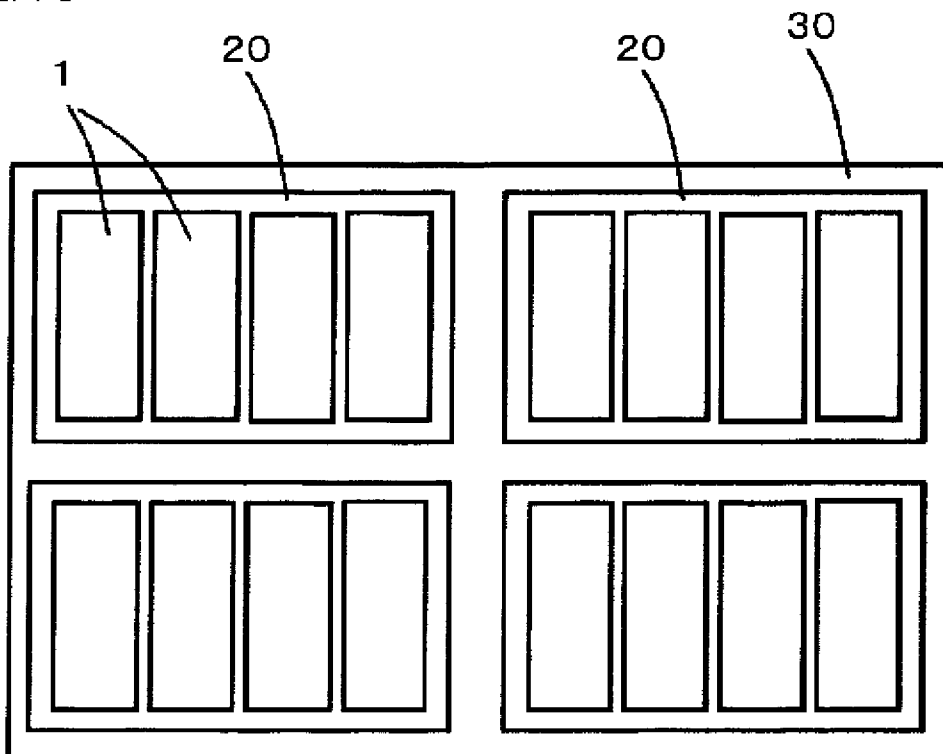
請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、セパレータ及び非水電解質を備え、
上記非水電解質が、鎖状カルボン酸エステルを含む非水溶媒と、上記負極表面において還元分解する添加剤とを含有し、
上記非水電解質の体積を V_e 、上記正極の空隙体積を V_p 、上記負極の空隙体積を V_n 、上記セパレータの空隙体積を V_s とした場合に、下記式 1 を満たす非水電解質蓄電素子。
$$(V_p + V_n + V_s) \times 1.1 \leq V_e \quad \dots 1$$
- [請求項2] 上記添加剤の還元電位が $0.5\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上である請求項 1 に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項3] 上記添加剤が、不飽和環状カーボネート、フッ素化環状カーボネート、リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩、フッ素元素を含むスルホン酸塩、フッ素元素及び酸素元素を含むリン酸塩、サルフェート類及びスルホン酸エステル類からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項4] 上記添加剤が、不飽和環状カーボネート、及びリン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の少なくとも一方である請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項5] 上記非水電解質における上記不飽和環状カーボネートの含有量 A と上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量 B との合計量に対する上記鎖状カルボン酸エステルの含有量 C の比 ($C / (A + B)$) が、モル基準で、 6.4 以上 14.4 以下である請求項 4 に記載の非水電解質蓄電素子。
- [請求項6] 上記非水電解質における上記不飽和環状カーボネートの含有量 A と上記リン元素又はホウ素元素を含むシュウ酸塩の含有量 B との合計量に対する上記鎖状カルボン酸エステルの含有量 C の比 ($C / (A + B)$) が、モル基準で、 9.7 以上である請求項 4 に記載の非水電解質蓄電素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0569</i> (2010.01)i; <i>H01G 11/06</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/26</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/52</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/60</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/64</i> (2013.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i FI: H01M10/0569; H01M10/0567; H01G11/06; H01G11/60; H01G11/64; H01G11/26; H01G11/52; H01M10/052		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/0569; H01G11/06; H01G11/26; H01G11/52; H01G11/60; H01G11/64; H01M10/052; H01M10/0567		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	US 2022/0252498 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 11 August 2022 (2022-08-11) claims, examples	1
Y	JP 2008-135273 A (SONY CORPORATION) 12 June 2008 (2008-06-12) claims, paragraphs [0017], [0023], [0042], examples	1-6
Y	WO 2021/166663 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 26 August 2021 (2021-08-26) claims, paragraphs [0028], [0035], [0041]-[0050], examples	1-6
Y	JP 2014-199775 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 23 October 2014 (2014-10-23) claims, paragraphs [0062]-[0067], examples	1-6
Y	JP 2015-069810 A (AUTOMOTIVE ENERGY SUPPLY CORP.) 13 April 2015 (2015-04-13) claims, paragraph [0025], examples	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 March 2024		Date of mailing of the international search report 26 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045854

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/060414 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) claims, paragraph [0016], examples	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/045854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2022/0252498	A1	11 August 2022	WO 2022/165754 A1 claims, examples	
				EP 4207481 A1	
				CN 113366688 A	

JP	2008-135273	A	12 June 2008	(Family: none)	

WO	2021/166663	A1	26 August 2021	US 2023/0097126 A1 claims, paragraphs [0046], [0054], [0065]-[0078], examples	
				CN 115136377 A	

JP	2014-199775	A	23 October 2014	US 2014/0295245 A1 claims, paragraphs [0087]- [0093], examples	
				EP 2784866 A1	
				CN 104078701 A	
				KR 10-2014-0118818 A	

JP	2015-069810	A	13 April 2015	US 2016/0218398 A1 claims, paragraph [0029], examples	
				EP 3051621 A1	
				CN 105580194 A	
				KR 10-2016-0048982 A	

WO	2021/060414	A1	01 April 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0569(2010.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/26(2013.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01G 11/60(2013.01)i; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M10/0569; H01M10/0567; H01G11/06; H01G11/60; H01G11/64; H01G11/26; H01G11/52; H01M10/052</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0569; H01G11/06; H01G11/26; H01G11/52; H01G11/60; H01G11/64; H01M10/052; H01M10/0567</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2022/0252498 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-135273 A (ソニー株式会社) 12.06.2008 (2008 - 06 - 12) クレーム、段落0017、0023、0042、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/166663 A1 (株式会社豊田自動織機) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) クレーム、段落0028、0035、0041~0050、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-199775 A (株式会社GSユアサ) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) クレーム、段落0062~0067、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-069810 A (オートモーティブエナジーサプライ株式会社) 13.04.2015 (2015 - 04 - 13) クレーム、段落0025、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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</p>			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	US 2022/0252498 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例	1	Y	JP 2008-135273 A (ソニー株式会社) 12.06.2008 (2008 - 06 - 12) クレーム、段落0017、0023、0042、実施例	1-6	Y	WO 2021/166663 A1 (株式会社豊田自動織機) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) クレーム、段落0028、0035、0041~0050、実施例	1-6	Y	JP 2014-199775 A (株式会社GSユアサ) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) クレーム、段落0062~0067、実施例	1-6	Y	JP 2015-069810 A (オートモーティブエナジーサプライ株式会社) 13.04.2015 (2015 - 04 - 13) クレーム、段落0025、実施例	1-6
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	US 2022/0252498 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例	1																		
Y	JP 2008-135273 A (ソニー株式会社) 12.06.2008 (2008 - 06 - 12) クレーム、段落0017、0023、0042、実施例	1-6																		
Y	WO 2021/166663 A1 (株式会社豊田自動織機) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26) クレーム、段落0028、0035、0041~0050、実施例	1-6																		
Y	JP 2014-199775 A (株式会社GSユアサ) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) クレーム、段落0062~0067、実施例	1-6																		
Y	JP 2015-069810 A (オートモーティブエナジーサプライ株式会社) 13.04.2015 (2015 - 04 - 13) クレーム、段落0025、実施例	1-6																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14. 03. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26. 03. 2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐宗 千春 4X 5578</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2021/060414 A1 (積水化学工業株式会社) 01.04.2021 (2021 - 04 - 01) クレーム、段落 0 0 1 6、実施例	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/045854

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2022/0252498 A1	11.08.2022	WO 2022/165754 A1 クレーム、実施例 EP 4207481 A1 CN 113366688 A	
JP 2008-135273 A	12.06.2008	(ファミリーなし)	
WO 2021/166663 A1	26.08.2021	US 2023/0097126 A1 クレーム、段落 0046、 0054、0065～00 78、実施例 CN 115136377 A	
JP 2014-199775 A	23.10.2014	US 2014/0295245 A1 クレーム、段落 0087～ 0093、実施例 EP 2784866 A1 CN 104078701 A KR 10-2014-0118818 A	
JP 2015-069810 A	13.04.2015	US 2016/0218398 A1 クレーム、段落 0029、 実施例 EP 3051621 A1 CN 105580194 A KR 10-2016-0048982 A	
WO 2021/060414 A1	01.04.2021	(ファミリーなし)	