

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012284 A1

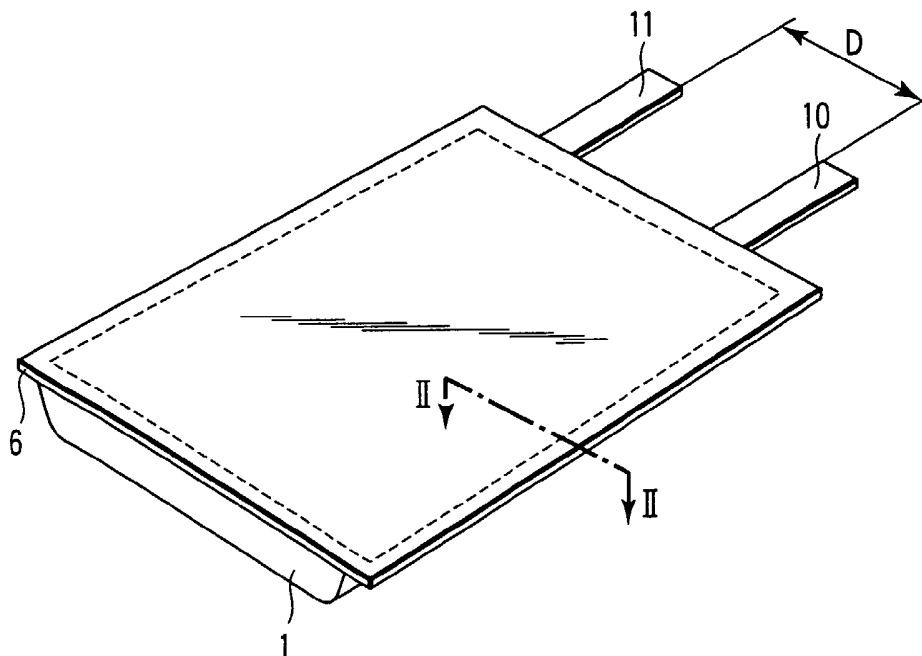
- (51) 国際特許分類: H01M 2/26, 10/40
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009486
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 25 日 (25.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-216957 2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002) JP
特願2002-216958 2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 周介

(INADA, Shusuke) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 関野 正宏 (SEKINO, Masahiro) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 矢嶋 亨 (YAJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 志村 奈緒 (SHIMURA, Nao) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 佐藤 麻子 (SATO, Asako) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 小口 雅之 (OGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 北山 浩 (KITAYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte second battery comprising an electrode group having an anode and a cathode coiled in a flat shape via a separator, an anode tab electrically connected with the anode and projecting from the coiled surface of the electrode group, a cathode tab electrically connected with the cathode and projecting from the coiled surface, and a non-aqueous electrolyte, wherein the non-aqueous electrolyte contains a sultone compound having at least one double bond in a ring, and the shortest distance between the anode tab and the cathode tab ranges from 6 mm to 18 mm.

/ 続葉有 /



(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒 添付公開書類:
100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴 ー 国際調査報告書
榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, 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。

(57) 要約: 本発明によれば、正極及び負極がセパレータを介して扁平形状に捲回された電極群と、前記正極と電氣的に接続され、前記電極群の渦巻面から突き出た正極タブと、前記負極と電氣的に接続され、前記渦巻面から突き出た負極タブと、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含み、前記正極タブと前記負極タブの最短距離を6mm～18mmの範囲にする非水電解質二次電池が提供される。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブルCD（MD）プレーヤー、コードレス電話等の電子機器の小形化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源として、特に小型で大容量の電池が求められている。

これら電子機器の電源として普及している電池としては、アルカリマンガン電池のような一次電池や、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等の二次電池が挙げられる。その中でも、正極にリチウム複合酸化物を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質物（黒鉛質材料または炭素質材料）を用いた非水電解質二次電池が、小型軽量で単電池電圧が高く、高エネルギー密度を得られることから注目されている。

負極においては、炭素質物の代わりに、リチウムやリチウム合金を用いることも可能である。しかしながら、その場合には、二次電池の充放電操作を繰り返すことによって、リチウムの溶解・析出が繰り返され、やがて針状に成長したいわゆるデンドライトが形成され、そのデンドライトがセパレータを貫通することによる内部短絡を生じる恐れがある等の問題がある。一方、炭素質物を含む負極は、リチウムあるいはリチウム合金を含む負極と比較して、デンドライトの形成を

抑えることができる。

ところで、近年は、上述したような正極と負極を含む電極群を収納するための容器として、アルミ等の金属箔と樹脂を貼り合わせたラミネートフィルムを袋状あるいはカップ状等に成型したものが用いられ、これにより、非水電解質二次電池の更なる軽量化と小型化が可能となった。

また、非水電解質としては、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）のような環状カーボネートを主溶媒とする非水電解質が知られている。

しかしながら、PC及びECを含む非水溶媒を備える非水電解質が用いられた非水電解質二次電池は、初充電時に非水溶媒が分解してガスを発生し、このガスによって充放電反応が阻害されるため、初期充放電効率が低いという問題点がある。また、このような非水溶媒を用いる非水電解質二次電池において、柔軟性の高いラミネートフィルム製容器を用いると、初充電時のガス発生によって容器が大きく変形する恐れがある。容器の膨れは、電池が電子機器に納まらなくなったり、電子機器が誤作動する等の不具合を招く恐れがある。

発明の開示

本発明は、初充電時のガス発生が抑制され、初期充放電効率が向上された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

また、本発明は、初充電時のガス発生量が低減され、かつ充電状態での高温長期保存特性が改善された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、充放電サイクルを繰り返した際に電極群が歪むのが抑制された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）を含む環状カーボネートと、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、

前記非水溶媒全体積に対するEC、PC及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ x （体積％）、 y （体積％）、 z （体積％）とした際、前記 x 、前記 y 及び前記 z はそれぞれ $15 \leq x \leq 60$ 、 $35 \leq y \leq 85$ 、 $0 < z \leq 10$ を満たすことを特徴とするものである。

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）を含む環状カーボネートと、γ-ブチロラクトン（GBL）と、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、

前記非水溶媒全体積に対するEC、PC、GBL及び前記

スルトン化合物の割合をそれぞれ a （体積％）、 b （体積％）、 c （体積％）、 d （体積％）とした際、前記 a 、前記 b 、前記 c および前記 d は、それぞれ $15 \leq a \leq 50$ 、 $20 < b \leq 70$ 、 $10 < c \leq 50$ 、 $0 < d \leq 10$ を満たすことを特徴とするものである。

本発明に係る第 3 の非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して扁平形状に捲回された電極群と、前記正極と電氣的に接続され、前記電極群の渦巻面から突き出た正極タブと、前記負極と電氣的に接続され、前記渦巻面から突き出た負極タブと、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含み、

前記正極タブと前記負極タブの最短距離を $6\text{ mm} \sim 18\text{ mm}$ の範囲にすることを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図。

図 2 は、図 1 の薄型非水電解質二次電池を II-II 線に沿って切断した部分断面図。

図 3 は、本発明に係る非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

図 4 は、本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分切欠断面図。

図 5 は、図 1 または図 3 の非水電解質二次電池に用いられ

る電極群の一例を示す横断面図。

図 6 は、図 1 または図 3 の非水電解質二次電池に用いられる電極群の別な例を示す横断面図。

図 7 は、図 1 または図 3 の非水電解質二次電池に用いられる電極群のさらに別な例を示す横断面図。

図 8 は、実施例 28 の非水電解質二次電池の非水電解質に含まれる P R S についての $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示す特性図。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る第 1 の非水電解質二次電池は、容器と、前記容器内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒を含む非水電解質とを具備する。

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート（E C）及びプロピレンカーボネート（P C）を含む環状カーボネートと、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含む。

前記電極群、正極、負極、セパレータ、非水電解質及び容器について説明する。

1) 電極群

この電極群は、例えば、(i) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状または渦巻き状に捲回するか、(ii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、(iii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて 1 回以上折り曲げるか、あるいは (iv) 正極と負極とをその間にセパレータを介在さ

せながら積層する方法により作製される。

電極群には、プレスを施さなくても良いが、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるためにプレスを施しても良い。また、プレス時に加熱を施すことも可能である。

電極群には、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるために、接着性高分子を含有させることができる。前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリレート（PMA）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニル（PVC）、またはポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。

2) 正極

この正極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質を含む正極層とを含む。

前記正極層は、正極活物質、結着剤及び導電剤を含む。

前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 LiNi

0.8 C o 0.2 O₂)、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、L i M n₂ O₄、L i M n O₂）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。なお、正極活物質としては、1種類の酸化物を単独で使用しても、あるいは2種類以上の酸化物を混合して使用しても良い。

前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリエーテルサルフオン、エチレンープロピレンージエン共重合体（E P D M）、スチレンーブタジエンゴム（S B R）等を用いることができる。

前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

3) 負極

前記負極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持

される負極層とを含む。

前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む。

前記炭素質物としては、例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、熱分解気相炭素質物、樹脂焼成体などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料；熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ系炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料；等を挙げることができる。中でも、(002)面の面間隔 d_{002} が0.34nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 d_{002} は、0.337nm以下であることが更に好ましい。

前記結着剤としては、例えば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)、エチレンープロピレンージエン共重合体(EPDM)、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

4) セパレータ

このセパレータとしては、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物等を用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー等を挙げることができる。セパレータの形成材料としては、前述した種類の中から選ばれる1種類または2種類以上を用いることができる。

前記セパレータの厚さは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、厚さの下限値は $5\text{ }\mu\text{m}$ にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は $8\text{ }\mu\text{m}$ である。

前記セパレータは、 120°C 、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

前記セパレータは、多孔度が30～60%の範囲であることが好ましい。多孔度のより好ましい範囲は、35～50%

である。

前記セパレータは、空気透過率が $600 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ 以下であることが好ましい。空気透過率は、 100 cm^3 の空気がセパレータを透過するのに要した時間（秒）を意味する。空気透過率の上限値は $500 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ にすることがより好ましい。また、空気透過率の下限値は $50 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は $80 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ である。

セパレータの幅は、正極と負極の幅に比べて広くすることが望ましい。このような構成にすることにより、正極と負極がセパレータを介さずに直接接触するのを防ぐことができる。

5) 非水電解質

前記非水電解質には、実質的に液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。ゲル状非水電解質は、何らかの外力により容器が破損した場合に、非水電解質が外部へ漏洩する恐れを小さくすることができる。一方、液状非水電解質は、ゲル状非水電解質に比べてイオン伝導度を高くすることができるため、非水電解質二次電池の大電流放電特性と低温放電特性を向上することができる。

前記非水電解質は、例えば、以下の (I) ~ (IV) に説明する方法で調製される。

(I) 非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解させることにより非水電解質を得る（液状非水電解質）。

(II) 有機高分子化合物と、リチウム塩を溶媒に溶解させ、ポリマー溶液を調製する。次いで、このポリマー溶液を電極

(正極及び負極のうちの少なくとも一方) か、セパレータか、または電極とセパレータの両方に塗布または含浸させ、溶媒を蒸発させてキャストする。次いで、正極と負極をその間にセパレータを介在させて電極群を得る。これを容器に収容し、非水電解液を注液し、これをキャストしたポリマー膜に保持させることにより、ゲル状非水電解質を備える二次電池を得る。

(III) 前述した (II) の方法において、有機高分子化合物の代わりに、架橋ポリマーを用いても良い。例えば、(a) 架橋性の官能基を有する化合物とリチウム塩と溶媒とからプレポリマー溶液を調製し、これを電極 (正極及び負極のうちの少なくとも一方) か、セパレータか、または電極とセパレータの両方に塗布または含浸させた後、架橋性の官能基を有する化合物を架橋させる。次いで、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を得る。架橋工程は、溶媒を揮発させる前に行っても後に行ってもよく、加熱により架橋させる場合などは溶媒を揮発させつつ架橋させてもよい。あるいは、(b) プレポリマー溶液を電極 (正極及び負極のうちの少なくとも一方) か、セパレータか、または電極とセパレータの両方に塗布または含浸させた後、正極と負極をその間にセパレータを介在させて電極群を得る。その後、架橋工程を行うことも可能である。

架橋させる方法は特に限定されないが、装置の簡便性およびコスト面から考えて、加熱重合あるいは紫外線による光重合が好ましい。なお、加熱あるいは紫外線照射により架橋を

行う場合には、重合方法に適した重合開始剤をプレポリマー溶液に添加しておく必要がある。また重合開始剤は、1種類に限られるものではなく、2種以上を混合して用いてもよい。

(IV) 有機高分子化合物とリチウム塩とを直接非水電解液に溶解させ、ゲル状電解質を得る。このゲル状電解質を電極（正極及び負極のうちの少なくとも一方）か、セパレータか、または電極とセパレータの両方に塗布または含浸させ、ひきつづき、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を得て、ゲル状非水電解質を備える二次電池を得る。

(V) 前述した (IV) の方法において、有機高分子化合物の代わりに架橋ポリマーを用いることができる。例えば、架橋性の官能基を有する化合物とリチウム塩と電解液とからプレゲル溶液を調製し、これを電極（正極及び負極のうちの少なくとも一方）か、セパレータか、または電極とセパレータの両方に塗布または含浸させたのち、架橋性の官能基を有する化合物を架橋させる。この架橋工程は、電極群を作製する前に行っても作製後に行ってもよい。

架橋させる方法は特に限定されないが、装置の簡便性およびコスト面から考えて、加熱重合あるいは紫外線による光重合が好ましい。なお、加熱あるいは紫外線照射により架橋を行う場合には、重合方法に適した重合開始剤をプレゲル溶液に添加しておく必要がある。また重合開始剤は、1種類に限られるものではなく、2種以上を混合して用いてもよい。

(VI) 正極と負極の間にセパレータを介在させた電極群を、容器に收容する。次いで、前述した (IV) のゲル状非

水電解質を電極群に含浸させた後、容器を密封し、ゲル状非水電解質を備える二次電池を得る。あるいは、(V)のプレゲル溶液を電極群に含浸させた後、容器を封口する前か後にプレゲル溶液を架橋させ、ゲル状非水電解質を備える二次電池を得る。

前述した(II)と(IV)における有機高分子化合物には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドまたはその誘導体を骨格とするポリマー；フッ化ビニリデン、6フッ化プロピレン、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、またはその共重合体；ポリアクリロニトリルまたはポリアクリロニトリルを主成分とし、アクリル酸メチル、ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどとの共重合体を骨格とするポリアクリレート系ポリマー；ポリエーテル系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリアクリロニトリル系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはそれらの誘導体を骨格とし、メタクリル酸エチル、スチレン、酢酸ビニルなどとの共重合体であるポリエステル系ポリマー；フッ素樹脂；ポリオレフィン系樹脂；ポリエーテル系樹脂；およびこれらの2種以上からなる共重合体；等が挙げられる。また、これらの高分子の前駆体となるモノマーやオリゴマーからプレポリマー溶液(III)、プレゲル溶液(V)を作製できる。

次いで、液状非水電解質およびゲル状非水電解質に含まれる非水溶媒および電解質について説明する。

非水溶媒を構成する各種溶媒について説明する。

a. 環状カーボネート

環状カーボネートには、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）が必須成分として含まれている。

EC及びPCは、初充電時のガス発生の要因である反面、PCとECとスルトン化合物との共存下では、負極表面に形成される保護被膜の緻密性を高める役割をなす。

ECの非水溶媒全体積に対する比率（x）は、15～60体積％の範囲内にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。ECの非水溶媒全体積に対する比率（x）を15体積％未満にすると、負極表面に形成される保護被膜の緻密性が低下するため、初充電時のガス発生量の低減と初期充放電効率の向上とを図ることが困難になる。一方、ECの比率（x）が60体積％を超えると、非水電解質の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するため、初期充放電効率と初期容量が低下する。

ECの比率（x）のより好ましい範囲は20～60体積％の範囲内で、さらに好ましい比率（x）は、25～55体積％の範囲内である。

PCの比率（y）は、35～85体積％の範囲内にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。PCの比率（y）を35体積％未満にすると、負極表面に形成される保護被膜の緻密性を十分に高めることができないため、初期充放電効率が低下する。一方、PCの比率（y）を85

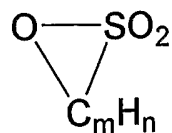
体積%よりも多くすると、初充電時において負極とPCの反応が支配的となるため、ECとスルトン化合物の存在下であっても、ガス発生およびそれに伴う電池容器の膨れと初期充放電効率の低下を抑制することが難しくなる。

PCのより好ましい比率（ y ）の範囲は40体積%以上、80体積%以下で、さらに好ましい範囲は40体積%以上、75体積%以下である。

b. 環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物

ここで、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物としては、下記化1に示す一般式で表わされるスルトン化合物Aか、もしくはスルトン化合物Aの少なくとも一つのHが炭化水素基で置換されたスルトン化合物Bを用いることができる。なお、本願では、スルトン化合物Aまたはスルトン化合物Bを単独で用いても、スルトン化合物Aとスルトン化合物Bの双方を使用しても良い。

[化1]



化1において、 C_mH_n は直鎖状の炭化水素基で、 m と n は、 $2m > n$ を満たす2以上の整数である。

環内に二重結合を有するスルトン化合物は、負極との還元反応により二重結合が開いて重合反応が起こり、ガス発生を

伴うことなく負極表面に保護被膜を形成することができる。この際、EC及びPCが存在していると、リチウムイオン透過性に優れる緻密な保護被膜を形成することができる。この保護被膜は、EC及びPCの初充電時の分解反応を抑制することができるため、初充電時のガス発生量を抑えて初期充放電効率を向上することができる。

スルトン化合物の比率（ z ）は、10体積％以下にすることが望ましい。これは、スルトン化合物の比率（ z ）が10％体積を超えると、保護被膜のリチウムイオン透過性が低下して負極のインピーダンスが増大し、十分な容量や充放電効率を得られない可能性がある。更に、電極の設計容量を維持し、初期充放電効率を高く保つためには、スルトン化合物の割合（ z ）は4％体積以下であることが望ましい。また、保護被膜の形成量を十分に確保するためには、スルトン化合物の比率（ z ）を最低でも0.01体積％確保することが望ましい。更に、スルトン化合物の比率（ z ）が0.1体積％以上あれば、保護被膜による初充電時のガス発生を抑制するなどの保護機能を十分なものにすることができる。

スルトン化合物の中でも好ましいのは、スルトン化合物Aのうち $m=3$ 、 $n=4$ である化合物、即ち1,3-プロペンスルトン（PRS）、または、 $m=4$ 、 $n=6$ である化合物、即ち1,4-ブチレンスルトン（BTS）である。これら化合物に由来する保護被膜は、初充電時のPCとECの分解反応を抑制する効果が高いからである。スルトン化合物としては、1,3-プロペンスルトン（PRS）あるいは1,4-

ブチレンスルトン（B T S）を単独で用いても、これら P R S と B T S を併用しても良い。

c. γ-ブチロラクトン（G B L）

前記非水溶媒には G B L が含まれていることが望ましい。G B L を非水溶媒全体積に対する比率（v）が 10 体積％以下で非水溶媒中に含有させると、非水電解質のイオン導電率が高くなるため、初期充放電効率と二次電池の放電レート特性を改善することが可能である。しかしながら、G B L の比率（v）が 10 体積％を超えると、特に高温時における負極と G B L との反応性が高くなるため、放電状態で高温環境下に貯蔵した後の容量回復率が低くなるか、あるいは充放電サイクル寿命が短くなる可能性がある。なお、G B L を添加したことによる効果を十分に得るためには、非水溶媒全体積に対する G B L の比率（v）の下限値を 0.1 体積％にすることが望ましい。G B L の比率（v）のより好ましい範囲は 0.5 ～ 8 体積％の範囲内である。

d. 副成分

非水溶媒中には、E C、P C、前記スルトン化合物および G B L 以外の他の溶媒を含有させることができる。

副成分としては、例えば、ビニレンカーボネート（V C）、ビニルエチレンカーボネート（V E C）、フェニルエチレンカーボネート（p h E C）、ジエチルカーボネート（D E C）、ジメチルカーボネート（D M C）、エチルメチルカーボネート（E M C）、γ-バレロラクトン（V L）、プロピオン酸メチル（M P）、プロピオン酸エチル（E P）、2-

メチルフラン（ $2Me-F$ ）、フラン（ F ）、チオフェン（ $TIOF$ ）、カテコールカーボネート（ $CATC$ ）、エチレンサルファイト（ ES ）、12-クラウン-4（ $Crown$ ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ $Ether$ ）、1,3-プロパンスルトン（ PS ）等を挙げることができる。副成分の種類は、1種類もしくは2種類以上に行うことができる。

中でも、ビニレンカーボネート（ VC ）とジエチルカーボネート（ DEC ）のうち少なくとも一方を含むものが好ましい。DECを含む副成分は、非水電解質のイオン導電率を高めて二次電池の放電レート特性を向上することができる。一方、VCを含む副成分は、負極のリチウムイオン透過性を損なうことなく、負極表面の保護被膜の緻密性を高めることができ、初充電時のガス発生量を大幅に低減させて初期充放電効率をさらに向上することができる。同時に、VCを含む副成分は、二次電池の放電レート特性を向上することができる。

非水溶媒中の副成分の体積比率（ w ）は、10体積％以下の範囲内にすることが望ましい。これは、副成分の体積比率（ w ）を10体積％よりも多くすると、高温環境下において副成分の自己分解反応によってガスが発生する恐れがあるからである。副成分の体積比率（ w ）のさらに好ましい範囲は、0.01～5体積％である。

前記非水溶媒に溶解される電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $LiBF_4$ ）、

六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩を挙げることができる。使用する電解質の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

中でも、 LiPF_6 あるいは LiBF_4 を含むものが好ましい。また、 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のうち少なくとも一方からなるイミド塩と、 LiBF_4 及び LiPF_6 のうち少なくともいずれか一方からなる塩とを含有する混合塩 A か、あるいは LiBF_4 及び LiPF_6 を含有する混合塩 B を用いると、高温でのサイクル寿命をより向上することができる。また、電解質の熱安定性が向上されるため、高温環境下で貯蔵時の自己放電による電圧低下を抑えることができる。

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.5モル/Lとすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、0.8～2モル/Lである。

前記液状非水電解質には、セパレータとの濡れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェート (TOP) のような界面活性剤を含有させることが望ましい。界面活性剤の添加量は、3%以下が好ましく、さらには0.1～1%の範囲内にすることが好ましい。

前記液状非水電解質の量は、電池単位容量100mAh当たり0.2～0.6gにすることが好ましい。液状非水電解

質量のより好ましい範囲は、 $0.25 \sim 0.55 \text{ g} / 100 \text{ mAh}$ である。

6) 容器 (収納容器)

容器の形状は、例えば、有底円筒形、有底矩形筒型、袋状、カップ状等に行うことができる。

この容器は、例えば、樹脂層を含むシート、金属板、金属フィルム等から形成することができる。

前記シートに含まれる樹脂層は、例えば、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)、ポリアミド等から形成することができる。前記シートとしては、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割と容器の形状保持を担う。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解質により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に、容器をヒートシールにより封止するための熱可塑性樹脂を配することができる。

前記金属板及び前記金属フィルムは、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

容器の厚さ（容器の壁の厚さ）は、0.3 mm以下にすることが望ましい。これは、厚さが0.3 mmより厚いと、高い重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を得られ難くなるからである。容器の厚さの好ましい範囲は、0.25 mm以下で、更に好ましい範囲は0.15 mm以下で、最も好ましい範囲は0.12 mm以下である。また、厚さが0.05 mmより薄いと、変形や破損し易くなることから、容器の厚さの下限値は0.05 mmにすることが好ましい。

容器の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、容器の封止部を除く領域において、互いに1 cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を容器の厚さとする。なお、前記容器の表面に異物（例えば、樹脂）が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。例えば、前記容器の表面にPVdFが付着している場合、前記容器の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

前記容器の表面の少なくとも一部に接着層を形成し、前記接着層により前記電極群を前記容器の内面に接着することが望ましい。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記容器を固定することができるため、電解液が電極群と容器の間に浸透するのを抑えることができる。

本発明に係る非水電解質二次電池は、薄型、角形、円筒形、

コイン型等の様々な形態の非水電解質二次電池に適用することができる。このうちの薄型、角形及び円筒形非水電解質二次電池の一例を図 1 ～図 4 に示す。

図 1 は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図、図 2 は図 1 の薄型非水電解質二次電池を II-II 線に沿って切断した部分断面図で、図 3 は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図、図 4 は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図である。

まず、薄型非水電解質二次電池について説明する。

図 1 に示すように、矩形のカップ状をなす容器本体 1 内には、電極群 2 が収納されている。電極群 2 は、正極 3 と、負極 4 と、正極 3 と負極 4 の間に配置されるセパレータ 5 を含む積層物が偏平形状に捲回された構造を有する。非水電解質は、電極群 2 に保持されている。容器本体 1 の縁の一部は幅広になっており、蓋板 6 として機能する。容器本体 1 と蓋板 6 は、それぞれ、ラミネートフィルムから構成される。このラミネートフィルムは、外部保護層 7 と、熱可塑性樹脂を含有する内部保護層 8 と、外部保護層 7 と内部保護層 8 の間に配置される金属層 9 とを含む。容器本体 1 には蓋体 6 が内部保護層 8 の熱可塑性樹脂を用いてヒートシールによって固定され、それにより容器内に電極群 2 が密封される。正極 3 には正極タブ 10 が電氣的に接続され、負極 4 には負極タブ 11 が電氣的に接続され、それぞれ容器の外部に引き出されて、

正極端子及び負極端子の役割を果たす。

なお、図 1，図 2 に例示される薄型非水電解質二次電池では、カップ状の容器を用いる例を説明したが、容器の形状は特に限定されず、例えば袋状等にすることができる。

次いで、角形非水電解質二次電池について説明する。

図 3 に示すように、例えばアルミニウムのような金属製の有底矩形筒状容器 1 2 内には、電極群 2 が収納されている。電極群 2 は、正極 3、セパレータ 5 及び負極 4 がこの順序で積層され、扁平状に捲回されたものである。中央付近に開口部を有するスペーサ 1 3 は、電極群 2 の上方に配置されている。

非水電解質は、電極群 2 に保持されている。防爆機構 1 4 を備え、かつ中央付近に円形孔が開口されている封口板 1 5 は、容器 1 2 の開口部にレーザ溶接されている。負極端子 1 6 は、封口板 1 5 の円形孔にハーメチックシールを介して配置されている。負極 4 から引き出された負極タブ 1 1 は、負極端子 1 6 の下端に溶接されている。一方、正極タブ（図示しない）は、正極端子を兼ねる容器 1 2 に接続されている。

次いで、円筒形非水電解質二次電池について説明する。

ステンレスからなる有底円筒状の容器 2 1 は、底部に絶縁体 2 2 が配置されている。電極群 2 3 は、前記容器 2 1 に収納されている。前記電極群 2 3 は、正極 2 4、セパレータ 2 5、負極 2 6 及びセパレータ 2 5 を積層した带状物を前記セパレータ 2 5 が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。

前記容器 21 内には、非水電解質が収容されている。中央部が開口された絶縁紙 27 は、前記容器 21 内の前記電極群 23 の上方に配置されている。絶縁封口板 28 は、前記容器 21 の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板 28 は前記容器 21 に固定されている。正極端子 29 は、前記絶縁封口板 28 の中央に嵌合されている。正極リード 30 の一端は、前記正極 24 に、他端は前記正極端子 29 にそれぞれ接続されている。前記負極 26 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 21 に接続されている。

以上説明した本発明に係る第 1 の非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）を含む環状カーボネートと、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、

前記非水溶媒全体積に対する EC、PC 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ x （体積％）、 y （体積％）、 z （体積％）とした際、前記 x 、前記 y 及び前記 z はそれぞれ $15 \leq x \leq 60$ 、 $35 \leq y \leq 85$ 、 $0 < z \leq 10$ を満たすことを特徴とするものである。

このような二次電池によれば、ガス発生を伴うことなく、リチウムイオン透過性に優れる緻密な保護被膜を形成するこ

とができる。その結果、初充電時に保護被膜形成と共に起こる環状カーボネートの分解によるガス発生を抑制することができるため、容量劣化することなく高い初期充放電効率を得ることができる。また、高温貯蔵時及び初充電時のガス発生量を少なくすることができるため、電池容器の膨れを抑えることができる。

さらに、この保護被膜は、リチウムイオン透過性が高いものの、他の溶媒分子（環状カーボネートやGBL等）の透過性については低いため、充放電時に起こる負極と他の溶媒（環状カーボネートやGBL等）との反応を抑制することができる。従って、充放電サイクルの進行に伴うインピーダンスの増加や放電電気量の減少を抑制することができるため、充放電サイクル寿命を向上することができる。

ところで、前記スルトン化合物は、負極表面全体を覆うように保護被膜を形成しやすいため、ECとPCとスルトン化合物との相乗効果により形成される保護被膜の界面抵抗が高くなる傾向がある。一方、ビニレンカーボネート（VC）による保護被膜は、負極の端部（エッジ）に選択的に形成されやすいため、リチウムイオン透過性に優れるものの、負極表面の保護という点では不十分である。メソフェーズピッチ系炭素材料または黒鉛材料のような炭素質物を負極に用いる際、ECとPCと前記スルトン化合物とVCとを含む非水溶媒を使用することによって、負極の界面抵抗を増大させることなく、負極表面の保護被膜の緻密性をさらに向上することができるため、二次電池の初期充放電効率と初期容量をさらに向

上することができる。

次いで、本発明に係る第2の非水電解質二次電池について説明する。

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、容器と、前記容器内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒を含む非水電解質とを具備する。

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）を含む環状カーボネートと、γ-ブチロラクトン（GBL）と、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含む。

本発明に係る第2の非水電解質二次電池の電極群、正極、負極、セパレータ及び容器については、前述した本発明に係る第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様なものを挙げることができる。以下、非水電解質について説明する。

前記非水電解質には、実質的に液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。ゲル状非水電解質は、何らかの外力により容器が破損した場合に、非水電解質が外部へ漏洩する恐れを小さくすることができる。一方、液状非水電解質は、ゲル状非水電解質に比べてイオン伝導度を高くすることができるため、非水電解質二次電池を大電流で放電した際の容量と、低温で放電したときの容量を向上することができる。

前記非水電解質は、例えば、前述した（I）～（IV）に説明する方法で調製される。

次いで、液状非水電解質およびゲル状非水電解質に含まれる非水溶媒および電解質について説明する。

非水溶媒を構成する各種溶媒について説明する。

a. γ -ブチロラクトン (GBL)

GBLは、充電状態、すなわち、正極の電位が高い状態での正極との反応性が低いため、充電状態における非水溶媒の分解反応と発熱反応を抑えることができる。GBLの比率(c)は、 $10 < c \leq 50$ 体積%の範囲内にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。GBLの比率(c)を10体積%以下にすると、初充電時と充電状態での高温長期保存におけるガス発生量が多くなる。ガス発生量の増大は、初充放電効率の低下を招く。また、ガス発生量が多いと、非水電解質二次電池の軽量化あるいは薄型化を図るために、容器としてラミネートフィルム製容器を用いるか、あるいは容器の肉厚を薄くした際に、容器が膨れて変形しやすくなる。一方、GBLの比率(c)が50体積%を超えると、特に高温時における負極表面とGBLとの反応性が高くなるため、充電状態で高温環境下に貯蔵した際の残存容量の減少率が大きくなるか、あるいは高温貯蔵後、再充電を施した際の回復容量が低下する。

GBLのより好ましい比率(c)は、 $10 < c \leq 45$ 体積%の範囲内で、さらに好ましい比率(c)は、 $10 < c \leq 40$ 体積%の範囲内である。

b. 環状カーボネート

環状カーボネートには、エチレンカーボネート(EC)と

プロピレンカーボネート（PC）が必須成分として含まれている。ECは、GBLの利点、すなわち、凝固点が低くてリチウムイオン伝導性が高く、かつ安全性に優れるという利点を損なうことなく、炭素質物中に吸蔵されたりリチウムイオンとGBLとの反応を抑えることができる。PCは、負極表面に形成される保護被膜の緻密性を高めることができる反面、量が多くなると初充電時の分解反応によって発生するガスで電池容器が膨れるという問題があるが、後述するような環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とGBLが存在することによって分解反応が抑えられる。この結果、PCによる保護被膜の緻密性を高める効果が有効に作用し、 Li^+ とGBLとの反応並びにPCの初充電時の分解反応を抑えることができる。よって、EC単独の場合よりさらに充電状態での高温長期保存特性を向上させることができる。

ECの非水溶媒全体積に対する比率（a）は、15～50体積％の範囲内にすることが望ましい。ECの非水溶媒全体積に対する比率（a）を15体積％未満にすると、特に高温環境下での負極とGBLとの反応を抑えられなくなる。一方、ECの比率（a）が50体積％を超えると、非水溶媒の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するため、低温放電特性が低下する。

ECの比率（a）のより好ましい範囲は $15 \leq a \leq 45$ 体積％の範囲内で、さらに好ましい比率（x）は、 $20 \leq a \leq 45$ 体積％の範囲内である。

PCの非水溶媒全体積に対する比率（b）は、 $20 < b \leq$

70体積%の範囲内にすることが望ましい。PCの非水溶媒全体積に対する比率（b）を20体積%以下にすると、負極表面に形成される保護被膜が緻密にならず、 Li^+ とGBLとの反応並びにPCの初充電時の分解反応を抑えることが出来なくなり、充電状態で高温長期保存後の残存容量および回復容量が低下する。一方、PCの比率（b）が70体積%を超えると、初充電時において負極とPCの反応が支配的となるため、初充電時のガス発生およびそれに伴う電池容器の膨れを抑制することが難しくなる。

PCの比率（b）のより好ましい範囲は $25 \leq b \leq 65$ 体積%の範囲内で、さらに好ましい比率（b）は、 $25 \leq b \leq 60$ 体積%の範囲内である。

なお、PCは、初充放電工程中に前記非水溶媒から前記負極の表面へ移動し、前記負極の表面に付着する。従って、初充放電工程が施された二次電池に存在する非水溶媒においては、非水溶媒全体に対するPCの割合が二次電池組立て前より減少する。その減少率は、PCの添加量が少なくなる程、大きくなる。

c. 環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物

ここで、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物としては、前述した化1に示す一般式で表わされるスルトン化合物Aか、もしくはスルトン化合物Aの少なくとも一つのHが炭化水素基で置換されたスルトン化合物Bを用いることができる。なお、本願では、スルトン化合物Aまた

はスルトン化合物 B を単独で用いても、スルトン化合物 A とスルトン化合物 B の双方を使用しても良い。

環内に二重結合を有するスルトン化合物は、負極との還元反応により二重結合が開いて重合反応が起こり、負極表面に緻密な保護被膜を形成することができる。この保護被膜は、リチウムイオン透過性が高いものの、GBL分子の透過性については低いため、負極の炭素質物に吸蔵されたりリチウムイオン (Li^+) と GBL との反応を抑制することができる。同時に、この保護被膜は、EC と PC を含む環状カーボネートの断続的な分解反応を抑制することができる。特に PC の分解反応への抑制効果が大きいいため、充電状態での高温長期保存特性を高めるために PC 添加量 b を $20 < b \leq 70$ 体積%にしても初充電時のガス発生量を少なくすることが可能になる。

スルトン化合物の中でも好ましいのは、スルトン化合物 A のうち $m = 3$ 、 $n = 4$ である化合物、即ち 1, 3-プロペンスルトン (PRS)、または、 $m = 4$ 、 $n = 6$ である化合物、即ち 1, 4-ブチレンスルトン (BTS) である。これら化合物に由来する保護被膜は、 Li^+ と GBL との反応並びに EC および PC を含む環状カーボネートの分解反応を抑制する効果が最も高いからである。スルトン化合物としては、1, 3-プロペンスルトン (PRS) あるいは 1, 4-ブチレンスルトン (BTS) を単独で用いても、これら PRS と BTS を併用しても良い。

スルトン化合物の比率 (d) は、10 体積%以下にするこ

とが望ましい。これは、スルトン化合物の比率（d）が10%体積を超えると、上記の保護被膜が極めて厚くなってリチウムイオン透過性が低下し、放電容量が低下するからである。更には、スルトン化合物が含まれる割合（d）は5%体積以下であることが望ましい。また、保護被膜の形成量を十分に確保するためには、スルトン化合物の比率（d）を最低でも0.01体積%確保することが望ましい。更に、スルトン化合物の比率（d）が0.1体積%以上あれば、高温域での保護被膜による保護機能を十分に示すことができる。

d. 副成分

非水溶媒中には、EC、PC、GBL、スルトン化合物以外の他の溶媒を含有させることができる。

副成分としては、例えば、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）、フェニルエチレンカーボネート（phec）、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）、γ-バレロラクトン（VL）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、2-メチルフラン（2Me-F）、フラン（F）、チオフェン（TIOP）、カテコールカーボネート（CATC）、エチレンサルファイト（ES）、12-クラウン-4（Crown）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（Ether）、1,3-プロパンスルトン（PS）等を挙げることができる。副成分の種類は、1種類もしくは2種類以上にすることができる。

中でも、ビニレンカーボネートを含む副成分は、負極表面の保護被膜の緻密性を高めることができるため、PCやスルホン化合物との相乗効果で、充電状態での長期高温保存特性をさらに改善することが可能になる。

非水溶媒中の副成分の体積比率（w）は、10体積％以下の範囲内にすることが望ましい。これは、副成分の体積比率（w）を10体積％よりも多くすると、余剰な副成分が充電状態での長期保存中に分解し、電池容器の膨れを引き起こす恐れがあるからである。副成分の体積比率（w）のさらに好ましい範囲は、0.01～5体積％である。

前記非水溶媒に溶解される電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化砒素リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム〔 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2))_2$ 〕、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩を挙げることができる。使用する電解質の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

中でも、 LiPF_6 あるいは LiBF_4 を含むものが好ましい。また、 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2))_2$ および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のうち少なくとも一方からなるイミド塩と、 LiBF_4 及び LiPF_6 のうち少なくともいずれか一方からなる塩とを含有する混合塩Aか、あるいは LiBF_4 及び LiPF_6 を含有する混合塩Bを用いると、電解質の熱安定性

が向上されるため、高温環境下で貯蔵時の自己放電による電圧低下を抑えることができる。特に、 LiPF_6 よりも LiBF_4 が好ましい。これは、 LiBF_4 含むリチウム塩は、 LiPF_6 からなるリチウム塩に比較して GBL との反応性を低くすることができるからである。

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5 \sim 2.5$ モル/L とすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、 $1 \sim 2.5$ モル/L である。

前記液状非水電解質には、セパレータとの濡れ性を良くするために、トリオクチルフosphate (TOP) のような界面活性剤を含有させることが望ましい。界面活性剤の添加量は、3% 以下が好ましく、さらには $0.1 \sim 1\%$ の範囲内にすることが好ましい。

前記液状非水電解質の量は、電池単位容量 100 mAh 当たり $0.2 \sim 0.6 \text{ g}$ にすることが好ましい。液状非水電解質量のより好ましい範囲は、 $0.25 \sim 0.55 \text{ g} / 100 \text{ mAh}$ である。

本発明に係る第2の非水電解質二次電池の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、図1，図2に例示される薄型、図3に例示される角形、図4に例示される円筒形、コイン型等に行うことができる。

以上説明した本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、前記非水溶媒は、少なくともエチレンカー

ボネート (E C) 及びプロピレンカーボネート (P C) を含む環状カーボネートと、γ-ブチロラクトン (G B L) と、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、前記非水溶媒全体積に対する E C、P C、G B L 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ a (体積%)、b (体積%)、c (体積%)、d (体積%) とした際、前記 a、前記 b、前記 c および前記 d は、それぞれ $15 \leq a \leq 50$ 、 $20 < b \leq 70$ 、 $10 < c \leq 50$ 、 $0 < d \leq 10$ を満たすことを特徴とするものである。

このような二次電池によれば、E C、P C 及び前記スルトン化合物に由来する保護被膜を負極表面に形成することができる。この保護被膜は、リチウムイオン透過性に優れるものの、G B L 分子の透過性については低いため、二次電池の放電容量を損なうことなく、負極の炭素質物に吸蔵されたリチウムイオン (Li^+) と G B L との反応を抑制することができる。その結果、 65°C のような高温貯蔵時のガス発生による電池膨れと、高温貯蔵時の残存容量の減少とを抑制することができ、同時に高温貯蔵後、再充電時の回復容量を向上することができる。

また、この保護被膜は、E C と P C を含む環状カーボネートの断続的な分解反応を抑制することができるため、初充電時のガス発生量を少なくすることができる。

従って、初充電時のガス発生量が低減され、高容量で、かつ 65°C のような高温貯蔵特性が改善された非水電解質二次電池を実現することができる。

ところで、前記スルトン化合物は、炭素質物表面全体を覆うように被膜を形成しやすい。一方、ビニレンカーボネート（VC）は、炭素質物の端面（エッジ）に被膜を形成し易い。メソフェーズピッチ系炭素材料または黒鉛材料のような炭素質物を負極に用いる際、ECとPCとGBLと前記スルトン化合物とVCとを含む非水溶媒を使用することによって、負極の界面抵抗を増大させることなく、負極表面の保護被膜の緻密性を向上することができ、二次電池の高温貯蔵時の残存容量と回復容量をさらに向上することができる。

以下、本発明に係る第3の非水電解質二次電池について説明する。

この第3の非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して扁平形状に捲回された電極群と、前記正極と電氣的に接続され、前記電極群の渦巻面から突き出た正極タブと、前記負極と電氣的に接続され、前記渦巻面から突き出た負極タブと、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含み、

前記正極タブと前記負極タブの最短距離を6mm～18mmの範囲にすることを特徴とするものである。

本発明に係る第3の非水電解質二次電池の形態は、図1及び図2に例示される薄型、図3に例示される角形等に行うことができる。この二次電池に用いられる扁平形電極群の一例を図5～図7に示す。この図5～図7では、正極と負極の位

置関係をわかりやすくするためにセパレータを省略している。

図 5 は、正極タブ 1 0 及び負極タブ 1 1 の双方が電極群の中心付近に位置する内内タブの例である。電極群 2 は、例えば、正極 3 と負極 4 の間にセパレータを介在させて扁平形状に捲回することにより作製される。この際、負極 4 を正極 3 に先行させて捲回行なう。また、電極群 2 の最外周は、正極 3 とする。負極 4 の負極集電体 3 0 の捲き始め部には、負極層が担持されておらず、内側の面に帯状の負極タブ 1 1 が溶接されている。正極 3 の正極集電体 3 1 の捲き始め部は、負極 4 の捲き始め部とセパレータ（図示しない）を介して対向している。なお、この捲き始め部には正極層が担持されていない。正極タブ 1 0 は、正極集電体 3 1 の捲き始め部の内面に溶接されている。

負極 4 では、捲き始め部から 1 周目までは負極集電体 3 0 の片面のみに負極層 3 2 が形成されており、それ以降は負極集電体 3 0 の両面に負極層 3 2 が形成されている。一方、正極 3 では、電極群 2 の最外周を構成する部分では正極集電体 3 1 の片面のみに正極層 3 3 が形成されており、それより内側では捲き始め部を除いて正極集電体 3 1 の両面に正極層 3 3 が形成されている。

正極タブによる短絡を防止するための保護テープ 3 4 は、正極集電体 3 1 に溶接された正極タブ 1 0 を被覆し、かつこの溶接箇所の裏側に貼り付けられている。電極群 2 の捲き止めテープ 3 5 は、電極群の捲き終わり端部を電極群の最外周に固定している。なお、保護テープ 3 4 と捲き止めテープ 3

5 は、なくとも構わない。

なお、前述した図 5 では、タブを電極の巻き始め部に取りつけた例を説明したが、内内タブの構成にする場合のタブの取付け位置はこれに限らない。正極タブ 1 0 は、巻き始め部よりも外側で、かつ正極 3 の中で最も外側に位置する周よりも内側の周における任意の箇所に配置することができる。一方、負極タブ 1 1 は、巻き始め部よりも外側で、かつ負極 4 の中で最も外側に位置する周よりも内側の周における任意の箇所に配置することができる。

図 6、図 7 は、正極タブ 1 0 が電極群の最外周に配置され、負極タブ 1 1 が電極群の中心付近に位置する内外タブの例である。

図 6 では、負極 4 の巻き始め部とこれと対向する正極 3 の巻き始め部は、それぞれ、電極層が無担持の集電体から形成されている。負極 4 では、巻き始め部から 1 周分を除き、負極集電体 3 0 の両面に負極層 3 2 が形成されている。一方、正極 3 では、正極集電体 3 1 の巻き始め部を除いて正極層が担持されているが、最外周では正極集電体 3 1 の片面のみに正極層 3 3 が形成されており、最外周より内側で正極集電体 3 1 の両面に正極層 3 3 が形成されている。帯状の正極タブ 1 0 は、正極集電体 3 1 の巻き終わり部の内面に溶接されている。一方、帯状の負極タブ 1 1 は、負極集電体 3 0 の巻き始め部の内面に溶接されている。図 6 は、左巻き・偶数層の例であるが、図 6 よりも巻回数を半周多くした左巻き・奇数層の一例が図 7 である。

図 7 においては、正極集電体 3 1 の捲き終わり端部と負極集電体 3 0 の捲き終わり端部が、図 6 よりも半周分だけ後方に位置している。この正極集電体 3 1 の捲き終わり部の内面に帯状の正極タブ 1 0 が溶接されている。一方、負極集電体 3 0 の捲き始め部の内面に帯状の負極タブ 1 1 が溶接されている。

なお、図 6、図 7 においては、電極群の最外周を正極にした例を説明したが、電極群の最外周を負極とし、負極タブ 1 1 を負極 4 の捲き終わり部に配置し、かつ正極タブ 1 0 を正極 3 の捲き始め部に配置しても良い。また、電極群の最外周を正極または負極にする代わりにセパレータとしても良い。

図 6、図 7 においては、一方の電極のタブをその電極の捲き終わり部に配置し、他方の電極のタブをその電極の捲き始め部に配置した例を説明したが、内外タブを構成するためのタブ配置はこれに限定されない。例えば、一方の電極のタブをその電極の中で最も外側に位置する周に配置し、かつ他方の電極のタブをその電極の中で最も外側に位置する周よりも内側の周に配置することができる。

前述した図 5 ～図 7 においては、正極タブ 1 0 及び負極タブ 1 1 を正極集電体 3 1 と負極集電体 3 0 それぞれに溶接する例を説明したが、これに限らず、正極集電体 3 1 の一部を延長したものを正極タブとして使用したり、負極集電体 3 0 の一部を延長したものを負極タブとして使用することができる。

前述した図 5 ～図 7 においては、内内タブ構造と内外タブ

構造について説明したが、本願発明はこれに限定されない。例えば、電極群の最外周を正極とし、正極の巻き終わり部にタブを配置し、この正極とセパレータを介して対向する負極を巻き終わり端部が正極の巻き終わり端部から突出するように延ばし、この負極の巻き終わり端部に負極タブを配置する外外タブ構造にしても良い。また、外外タブ構造においては、電極群の最外周を負極とし、負極の巻き終わり端部に負極タブを配置し、かつ最外周の負極と対向する正極の巻き終わり端部に正極タブを配置することも可能である。

正極タブ 10 は、例えば、アルミニウムから形成することができる。一方、負極タブ 11 は、例えば、ニッケルから形成することができる。

正極タブ 10 と負極タブ 11 との最短距離 D は、6 mm ～ 18 mm の範囲にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。最短距離 D を 6 mm 未満にすると、電極群の中心付近に正極タブと負極タブが寄るため、充放電反応に伴う膨張・収縮で生じた応力が外向きの方向に拡散しようとするが、電極群の外形は容器等により一定形状に規制されていることから応力拡散が不十分になり、電極群の一方の端部と他方の端部が互い違いにずれるような変形を生じる。一方、最短距離 D が 18 mm を超えると、電極群の両端に正極タブと負極タブが寄るため、充放電反応に伴う膨張・収縮で生じた応力が内向きの方向に拡散する。その結果、電極群の中心付近の正極と負極が上下に横滑りを生じ、電極群の中心付近がよれる。最短距離 D のさらに好ましい範囲は 8 mm

～17mmで、最も好ましい範囲は10mm～16mmである。

正極タブ10の幅（短辺側の幅）と、負極タブ11の幅（短辺側の幅）は、それぞれ、2mm～5mmの範囲にすることが望ましい。また、正極タブ10を正極集電体31とは別に設けてこれらを溶接等により一体化する場合、正極タブ10の厚さは50 μ m～150 μ mの範囲にすることができる。正極集電体31の一部を正極タブ10として使用する場合、正極タブ10の厚さは当然のことながら正極集電体31の厚さに等しくなる。正極集電体31の厚さは、例えば、5 μ m～20 μ mの範囲にすることができる。

一方、負極タブ11を負極集電体30とは別に設けてこれらを溶接等により一体化する場合、負極タブ11の厚さは50 μ m～150 μ mの範囲にすることができる。負極集電体30の一部を負極タブ11として使用する場合、負極タブ11の厚さは当然のことながら負極集電体30の厚さに等しくなる。負極集電体30の厚さは、例えば、5 μ m～20 μ mの範囲にすることができる。

この第3の非水電解質二次電池では、正極、負極、セパレータ及び容器として、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。以下、非水電解質について説明する。

前記非水電解質には、実質的に液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。

前記非水電解質は、例えば、前述した（I）～（IV）に

説明する方法で調製される。

次いで、液状非水電解質およびゲル状非水電解質に含まれる非水溶媒および電解質について説明する。

非水溶媒は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含む。

ここで、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物としては、前述した化1に示す一般式で表わされるスルトン化合物Aか、もしくはスルトン化合物Aの少なくとも一つのHが炭化水素基で置換されたスルトン化合物Bを用いることができる。なお、本願では、スルトン化合物Aまたはスルトン化合物Bを単独で用いても、スルトン化合物Aとスルトン化合物Bの双方を使用しても良い。

環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物は、負極との反応により二重結合が開いて重合反応が起こるため、負極表面にリチウムイオン透過性の保護被膜を形成することができる。スルトン化合物の中でも好ましいのは、スルトン化合物Aのうち $m=3$ 、 $n=4$ である化合物、即ち1, 3-プロペンスルトン(PRS)、または、 $m=4$ 、 $n=6$ である化合物、即ち1, 4-ブチレンスルトン(BTS)である。スルトン化合物としては、1, 3-プロペンスルトン(PRS)あるいは1, 4-ブチレンスルトン(BTS)を単独で用いても、これらPRSとBTSを併用しても良い。

スルトン化合物の比率は、10体積%以下にすることが望ましい。これは、スルトン化合物の比率が10%体積を超えると、電極とセパレータの密着力が高い分、充放電に伴う膨

張・収縮で生じた応力の拡散が妨げられるため、電極群のよれが大きくなる恐れがあるからである。更に、長期の充放電サイクルに亘って電極群のよれを防止するためには、スルトン化合物が含まれる割合は4%体積以下であることが望ましい。また、保護被膜の形成量を十分に確保するためには、スルトン化合物の比率を最低でも0.01体積%確保することが望ましい。更に、スルトン化合物の比率が0.1体積%以上あれば、例えば65℃等の更に高い温度でも保護被膜による保護機能を十分に示すことができる。

非水溶媒には、さらにエチレンカーボネート（EC）が含まれていることが望ましい。非水溶媒中のECの含有量は、25体積%～50体積%の範囲内にすることが望ましい。これにより、導電率が高く、かつ適度な粘性を有する非水電解質が得られる。さらに好ましいEC含有量は、25体積%～45体積%の範囲内である。

非水溶媒には、スルトン化合物とECと併せて、他の溶媒を使用することができる。他の溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート {例えば、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）など}、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）、フェニルエチレンカーボネート（phec）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン（GBL）、γ-バレロラクトン（VL）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、2-メチルフラン（2Me-F）、フラン（F）、

チオフェン (T I O P)、カテコールカーボネート (C A T C)、エチレンサルファイト (E S)、1 2 - クラウン - 4 (C r o w n)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (E t h e r)、1, 3 - プロパンスルトン (P S) 等を挙げることができる。他の溶媒の種類は、1 種類もしくは 2 種類以上にすることができる。

前記非水溶媒に溶解される電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)$]、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩を挙げることができる。使用する電解質の種類は、1 種類または 2 種類以上にすることができる。

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0. 5 ~ 2. 5 モル / L とすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、0. 8 ~ 2 モル / L である。

前記液状非水電解質には、セパレータとの濡れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェート (T O P) のような界面活性剤を含有させることが望ましい。界面活性剤の添加量は、3 % 以下が好ましく、さらには 0. 1 ~ 1 % の範囲内にすることが好ましい。

前記液状非水電解質の量は、電池単位容量 1 0 0 m A h 当たり 0. 2 ~ 0. 6 g にすることが好ましい。液状非水電解

質量のより好ましい範囲は、 $0.25 \sim 0.55 \text{ g} / 100 \text{ mAh}$ である。

以上説明した本発明に係る第3の非水電解質二次電池では、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含有する非水電解質を備えているため、電極表面に保護皮膜を形成して正極と負極とセパレータとの密着性を向上することができる。その結果、充放電を繰り返して行っても正極と負極の極間距離が広がらず一定に保つことができるため、充放電斑を少なくすることができる。また、正極タブと負極タブの最短距離を $6 \sim 18 \text{ mm}$ にしているため、充放電に伴う膨張・収縮で生じた応力を電極群に均等に拡散させることができ、電極群に歪が生じるのを抑制することができる。このため、電極群が歪に変形して電池厚みが増加するのを抑えることができる。その結果、本発明によれば、充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することができる。

特に、非水電解質を前述した第1または第2の非水電解質二次電池で用いるものによって、初充電時のガス発生量を少なくすることができるため、電極とセパレータ間に存在するガスによる電極間距離の拡大と電極群の変形とを回避することができる。初充電時の電極群の変形が少なくなった分、充放電サイクルを繰り返した際の電極群の歪みがさらに抑えられるため、充放電サイクル寿命をより向上することができる。

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

(実施例 1)

< 正極の作製 >

まず、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2 ; 但し、 X は $0 < X \leq 1$ である) 粉末 90 重量%に、アセチレンブラック 5 重量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%のジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。なお、正極層の厚さは、片面当り $60 \mu\text{m}$ であった。

< 負極の作製 >

炭素質材料として 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (粉末 X 線回折により求められる (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.336 nm) の粉末を 95 重量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%のジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液とを混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $12 \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。なお、負極層の厚さは、片面当り $55 \mu\text{m}$ であった。

なお、炭素質物の (002) 面の面間隔 d_{002} は、粉末 X 線回折スペクトルから半値幅中点法によりそれぞれ求めた。この際、ローレンツ散乱等の散乱補正は、行わなかった。

< セパレータ >

厚さが $25\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを用意した。

< 非水電解液の調製 >

エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) および 1, 3-プロペンスルホン (PRS) を体積比率 (EC : PC : PRS) が 49 : 49 : 2 になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をその濃度が 1.0 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

< 電極群の作製 >

前記正極の集電体に帯状アルミニウム箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる正極リードを超音波溶接し、前記負極の集電体に帯状ニッケル箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる負極リードを超音波溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

アルミニウム箔の両面をポリエチレンで覆った厚さ $100\ \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを、プレス機により矩形のカップ状に成形し、得られた容器内に前記電極群を収納した。

次いで、容器内の電極群に 80°C で真空乾燥を 12 時間施すことにより電極群及びラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

容器内の電極群に前記液状非水電解質を電池容量 1 Ah 当たりの量が 4.8 g となるように注入し、ヒートシールにより封止することによって、前述した図 1、2 に示す構造を有

し、厚さが 3.6 mm、幅が 35 mm、高さが 62 mm の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 2 ～ 33)

非水溶媒の組成、電解質の種類および電解質濃度を下記表 1 ～ 表 3 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 34)

実施例 1 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) と六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をそれぞれの濃度が 0.2 モル/L (LiBF_4)、1.0 モル/L (LiPF_6) になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 35)

実施例 10 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) と六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をそれぞれの濃度が 0.2 モル/L (LiBF_4)、1.0 モル/L (LiPF_6) になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 36)

実施例 1 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、 LiP

F_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ をそれぞれの濃度が 1.0 モル/L (LiPF_6)、0.2 モル/L $\{\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\}$ になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 37)

実施例 10 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ をそれぞれの濃度が 1.0 モル/L (LiPF_6)、0.2 モル/L $\{\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\}$ になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 1～7)

非水溶媒の組成、電解質の種類および電解質濃度を下記表 4 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 8)

負極活物質として炭素質物の代わりに金属リチウムを用いると共に、非水溶媒の組成、電解質の種類および電解質濃度を下記表 4 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 9)

負極活物質として炭素質物の代わりに金属リチウムを用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

得られた実施例 1 ～ 37 及び比較例 1 ～ 9 の二次電池について、以下に説明する方法で初期充放電効率、初期容量、初充電時の膨れ率を測定し、その結果を下記表 1 ～ 表 4 に示す。

（初期充放電効率と初期容量）

前述した方法で組み立てられた非水電解質二次電池に対し、室温で 0.2 C（130 mA）で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 15 時間行うことにより初充電を施した。この時の初充電容量を X（mA h）とする。その後、室温で 0.2 C で 3.0 V まで放電した。

このような初充放電後、室温で 1 C（650 mA）で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 3 時間行った後、室温で 0.2 C で 3.0 V まで放電し、初期容量 Y（mA h）を得た。得られた初充電容量 X（mA h）と初期容量 Y（mA h）を用いて下記（1）式に従って初期充放電効率を算出し、その結果を下記表 1 ～ 表 4 に併記する。また、表 1 ～ 表 4 には、初期容量 Y（mA h）を併記する。

$$\text{初期充放電効率（\%）} = \left(Y / X \right) \times 100 \quad (1)$$

（初充電時の厚み増加率）

組み立て後の非水電解質二次電池に対し、室温で 0.2 C（130 mA）で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 15 時間行うことにより初充電を施した。初充電工程後、1 時間後の電池容器の厚みを測定し、下記（2）式より初充電時の厚

み増加率を求めた。

$$\text{初充電時の厚み増加率(\%)} = \{(T_1 - T_0) / T_0\} \times 100 \quad (2)$$

但し、 T_0 は充電直前の電池容器厚みで、 T_1 は充電後 1 時間後の電池容器厚みを表わす。

ここで、1 C とは公称容量 (A h) を 1 時間で放電するために必要な電流値である。よって、0.2 C は、公称容量 (A h) を 5 時間で放電するために必要な電流値である。

なお、表 1 ～ 表 4 中、B T S は 1, 4-ブチレンスルトン、V C はビニレンカーボネート、D E C はジエチルカーボネート、G B L はγ-ブチロラクトン、P S はプロパンスルトン、M E C はメチルエチルカーボネートを示す。

表 1

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	容量 (A h)	初期充放電 効率 (%)	初充電時 膨れ (%)	3C 放電 V-I特性 (%)
実施例 1	49%EC、49%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	7 7
実施例 2	49%EC、49%PC、2%PRS	LiBF ₄ / 1.5mol/L	0. 6 5	9 1	9	5 5
実施例 3	32.6%EC、65.4%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 1	7 3
実施例 4	20%EC、78%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 8	1 3	6 7
実施例 5	60%EC、38%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	8 9	9	7 3
実施例 6	47.5%EC、47.5%PC、5%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 8	9	6 5
実施例 7	45%EC、45%PC、10%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 2	8 7	9	5 0
実施例 8	50%EC、49.99%PC、0.01%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 2	8 7	1 4	4 7
実施例 9	49.95%EC、49.95%PC、0.1%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 8	1 3	5 2
実施例 10	49%EC、49%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 0	9	7 5
実施例 11	49%EC、49%PC、2%BTS	LiBF ₄ / 1.5mol/L	0. 6 5	9 0	9	5 3
実施例 12	32.6%EC、65.4%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 1	7 1
実施例 13	20%EC、78%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	8 9	1 3	6 5
実施例 14	60%EC、38%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	9 0	9	7 0
実施例 15	47.5%EC、47.5%PC、5%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 7	9	6 3

表 2

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	容量 (A h)	初期充放電 効率 (%)	初充電時 膨れ (%)	3C 放電 レート特性 (%)
実施例 16	45%EC、45%PC、10%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 2	8 6	9	4 6
実施例 17	49.95%EC、49.95%PC、0.1%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	8 9	1 3	4 3
実施例 18	49%EC、49%PC、1%PRS、1%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	7 9
実施例 19	47.5%EC、47.5%PC、2.5%PRS、2.5%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	9 0	9	6 3
実施例 20	45%EC、45%PC、5%PRS、5%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 8	9	4 8
実施例 21	49.95%EC、49.95%PC、0.05%PRS、0.05%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 1	5 0
実施例 22	47.5%EC、47.5%PC、2%PRS、3%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 7
実施例 23	47.5%EC、47.5%PC、2%BTS、3%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 4
実施例 24	47.5%EC、47.5%PC、2%PRS、3%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	0. 6 5	9 1	9	6 3
実施例 25	48.95%EC、48.95%PC、2%PRS、0.1%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 2
実施例 26	46.5%EC、46.5%PC、2%PRS、5%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 5
実施例 27	44%EC、44%PC、2%PRS、10%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	9 0	9	8 3
実施例 28	48.5%EC、48.5%PC、2%PRS、1%VC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 5
実施例 29	48.5%EC、48.5%PC、2%BTS、1%VC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 1
実施例 30	48%EC、48%PC、2%PRS、2%DEC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 1	8 4

表 3

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	容量 (A h)	初期充放電 効率 (%)	初充電時 膨れ (%)	3C 放電 レート特性 (%)
実施例 31	48%EC、49%PC、2%BTS、2%DEC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 1	7 9
実施例 32	47%EC、47%PC、2%PRS、3%GBL、1%VC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	1 0	8 9
実施例 33	47%EC、47%PC、2%BTS、3%GBL、1%VC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 6
実施例 34	49%EC、49%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L LiBF ₄ / 0.2mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 6
実施例 35	49%EC、49%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L LiBF ₄ / 0.2mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 3
実施例 36	49%EC、49%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ / 0.2mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 7
実施例 37	49%EC、49%PC、2%BTS	LiPF ₆ / 1.0mol/L LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ / 0.2mol/L	0. 6 5	9 1	9	8 5

表 4

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	容量 (A h)	初期充放電 効率 (%)	初充電時 膨れ (%)
比較例 1	50%EC、50%PC、	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 3 5	1 0	2 4 8
比較例 2	42%EC、42%PC、16%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 4 5	6 0	9
比較例 3	48.5%EC、48.5%PC、3%GBL	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 4 2	5 6	2 3
比較例 4	49%EC、49%PC、2%PS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 5 6	8 0	2 3
比較例 5	33.3%EC、66.7%MEC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 5	8 9	3 1
比較例 6	98%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 1 0	5	1 0 0
比較例 7	49%EC、49%PC、2%VC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 4 5	5 0	6 3
比較例 8 (金属Li)	50%EC、50%PC、	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 2 0	1 0	1 4
比較例 9 (金属Li)	49%EC、49%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 3 5	1 8	1 1

表 1 ～ 表 4 から明らかなように、15 ～ 60 体積 % の EC と 35 ～ 85 体積 % の PC と 10 体積 % 以下の PRS とを含む非水溶媒を備えた実施例 1 ～ 9 の二次電池は、スルトン化合物が無添加の比較例 1 に比べて、初充電時の電池容器の膨れ率が小さく、かつ初期充放電効率と初期容量が高いことがわかる。一方、PRS を 16 体積 % 含む比較例 2 によると、初充電時の膨れ率は実施例 1 と同程度であるものの、初期充放電効率と初期容量については低くなる。

また、PRS の添加量については、0.1 ～ 4 体積 % の範囲内にすると、高い初充放電効率を得られることが表 1 ～ 4 からわかる。

さらに、この表 1 ～ 4 から明らかなように、PRS の代わりに BTS を用いるか、あるいは BTS と PRS の混合物を用いる実施例 10 ～ 21 においても、PRS 単独の場合と同様な効果が得られる。

これに対し、EC と PC と GBL または VC との三成分からなる非水溶媒を備えた比較例 3、7 の二次電池は、初期充放電効率が 50 % 前後と低く、初期容量が 0.4 Ah 程度と低く、そのうえ初充電時の膨れが大きい。また、プロパンスルトン (PS) のように二重結合を持たないスルトン化合物を用いる比較例 4 の二次電池と、EC と MEC の二成分からなる非水溶媒を備えた比較例 5 の二次電池は、高い初期充放電効率を得られるものの、初充電時の膨れが大きくなる。さらに、PC と PRS の二成分からなる非水溶媒を備えた比較例 6 の二次電池によると、初期充放電効率が著しく低くなる。

ところで、金属リチウムからなる負極を用いる比較例 9 の二次電池の非水溶媒には、スルトン化合物が添加されているが、初期充放電効率が 18% と極めて低くなる。これは、金属リチウムからなる負極の方が、炭素質物を含む負極に比べて、GBL に対する反応性が著しく高いため、EC と PC とスルトン化合物由来の保護被膜では負極と PC, EC との反応を十分に抑えることができないためであると推測される。

次いで、実施例 1 ～ 37 の二次電池について、以下に説明する方法で 3C 放電レート特性を測定し、その結果を表 1 ～ 3 に併記する。

実施例 1 ～ 37 の二次電池について、20℃ で 1C (650 mA) で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 3 時間行った後、1C で 3.0 V まで定電流放電した際の放電容量を M (mAh) を測定し、その後、再度 1C で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 3 時間行った後、3C (1950 mA) で 3.0 V まで定電流放電した際の放電容量 N (mAh) を測定した。得られた 1C 放電容量 M (mAh) と 3C 放電容量 N (mAh) とを用いて下記 (3) 式に従って 3C レート容量維持率を算出し、その結果を下記表 1 ～ 表 3 に併記する。

$$3C \text{ レート容量維持率}(\%) = (N/M) \times 100 \quad (3)$$

この結果から、以下のことがわかった。

a) EC、PC および PRS からなる実施例 1 ～ 7 の非水溶媒においては、PRS 添加量が 5 体積% 以下である実施例 1 ～ 6 の方が、PRS 添加量が 10 体積% である実施例 7 に比較して 3C 放電レート特性が高くなる。また、PRS 添加

量が同じ場合、電解質として LiPF_6 を用いる実施例 1 の方が、 LiBF_4 を用いる実施例 2 に比較して 3 C 放電レート特性が高くなる。

b) 実施例 2 の二次電池に比較して実施例 24 の二次電池の方が高い放電レート特性が得られていることから明らかなように、EC と、PC と、PRS または BTS とを含む非水溶媒に、GBL か、VC か、DEC を添加すると、3 C 放電レート特性が高くなる。特に、VC と GBL の双方を添加した実施例 32 の二次電池は、VC または GBL を添加した実施例 22、28 に比較して高い 3 C 放電レート特性が得られる。実施例 33 と実施例 23、29 とを比較しても、同様の傾向が見られる。また、放電レート特性を向上させるためには、電解質として LiPF_6 を用い、また、スルトン化合物として PRS を用いることが望ましい。

c) 前述した混合塩 A または混合塩 B を用いる実施例 34 ~ 37 によると、80% 以上の 3 C 放電レート特性が得られる。

(実施例 38)

ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量 1000）と、前述した実施例 1 で説明したのと同様な液状非水電解質とを重量比 1 : 10 の割合で混合し、さらにこれに熱重合開始剤として t -ヘキシルパーオキシピバレート を 5000 ppm 添加することにより、プレゲル溶液を調製した。

前述した実施例 1 で説明したのと同様にして電極群を作製し、この電極群を容器内に収納し、真空乾燥を施した後、プ

レゲル溶液を電池容量 1 A h あたり 5 . 2 g の量で注液した。次いで、ヒートシールにより封止した後、60℃で3時間加熱することによりプレゲル溶液を重合・架橋してゲル状非水電解質とし、薄型非水電解質二次電池を得た。

(実施例 39)

実施例 1 で説明したのと同様な液状非水電解質の代わりに実施例 3 で説明したのと同様な液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 38 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を得た。

(比較例 10、11)

プレゲル溶液中に 1, 3-プロペンスルトンを添加しないこと以外は前述した実施例 38、39 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

得られた実施例 38、39 及び比較例 10、11 の二次電池について、初期容量、初期充放電効率および初充電時の膨れを前述した実施例 1 で説明したのと同様な条件で評価し、その結果を下記表 5 に示す。

表 5

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	容量 (A h)	初期充放電 効率 (%)	初充電時 膨れ (%)
実施例 38	49%EC、49%PC、2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 4	8 9	8
比較例 10	50%EC、50%PC、	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 3 9	2 5	2 5
実施例 39	32.6%EC、65.4%PC、 2%PRS	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 6 3	8 8	9
比較例 11	33.3%EC、66.7%EC	LiPF ₆ / 1.0mol/L	0. 3 0	2 0	3 0

表 5 から明らかなように、実施例 38 と比較例 10 では、実施例 1 と比較例 1 で見られたような特性差が生じており、P R S のような二重結合を有するスルトン化合物の添加効果はゲル状非水電解質でも現れることがわかる。同様のことが、実施例 39 と比較例 11 についても言える。

(P R S と V C の検出方法)

また、実施例 28 の二次電池について、前記初充放電工程後、5 時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、A r 濃度が 99.9 % 以上、かつ露点が -50°C 以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド (D M S O) - d ₆ を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記 D M S O - d ₆ の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を 5 m m ϕ の N M R 用試料管に 0.5 m l 程度入れ、N M R 測定を行った。前記 N M R 測定に用いた装置は日本電子株式会社製 J N M - L A 4 0 0 W B であり、観測核は ^1H 、観測周波数は 400 M H z、ジメチルスルホキシド (D M S O) - d ₆ 中に僅かに含まれる残余プロトン信号を内部基準として利用した (2.5 p p m)。測定温度は 25°C とした。 ^1H N M R スペクトルでは E C に対応するピークが 4.5 p p m 付近、V C に対応するピークが 7.7 p p m 付近に観測された。一方、P R S に対応するピークが、図 8 に示すスペクトルのように 5.1 p p m 付近 (P ₁)、7.05 p p m 付近 (P ₂) 及び 7.2 p p m 付近 (P ₃) に

観測された。これらの結果から、初充放電工程後の実施例 28 の二次電池に存在する非水溶媒中に VC と PRS が含まれていることを確認できた。

また、観測周波数を 100 MHz とし、ジメチルスルホキシド (DMSO) - d_6 (39.5 ppm) を内部基準物質として ^{13}C NMR 測定を行ったところ、EC に対応するピークが 66 ppm 付近、VC に対応するピークが 133 ppm 付近、PRS に対応するピークが 74 ppm 付近と 124 ppm 付近と 140 ppm 付近に観測され、この結果からも、初充放電工程後の実施例 28 の二次電池に存在する非水溶媒中に VC と PRS が含まれていることを確認できた。

さらに、 ^1H NMR スペクトルにおいて、EC の NMR 積分強度に対する VC の NMR 積分強度の比と、EC の NMR 積分強度に対する PRS の NMR 積分強度の比を求めたところ、非水溶媒全体に対する VC の割合、PRS の割合がいずれも二次電池組立て前より減少していることを確認することができた。

(実施例 40)

< 正極の作製 >

まず、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2 ; 但し、 X は $0 < X \leq 1$ である) 粉末 90 重量%に、アセチレンブラック 5 重量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%のジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プ

レスすることにより、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。なお、正極層の厚さは、片面当り $60\ \mu\text{m}$ であった。

< 負極の作製 >

炭素質材料として $3000\ ^\circ\text{C}$ で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（粉末 X 線回折により求められる (002) 面の面間隔 (d_{002}) が $0.336\ \text{nm}$ ）の粉末を 95 重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）5 重量%のジメチルフォルムアミド（DMF）溶液とを混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $12\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。なお、負極層の厚さは、片面当り $55\ \mu\text{m}$ であった。

なお、炭素質物の (002) 面の面間隔 d_{002} は、粉末 X 線回折スペクトルから半値幅中点法によりそれぞれ求めた。この際、ローレンツ散乱等の散乱補正は、行わなかった。

< セパレータ >

厚さが $25\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを用意した。

< 非水電解液の調製 >

エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン（GBL）および 1, 3-プロペンスルクトン（PRS）を体積比率（EC : PC : GBL : PRS）が 33 : 33 : 33 : 1 になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リ

チウム (LiBF_4) をその濃度が 1.5 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

< 電極群の作製 >

前記正極の集電体に帯状アルミニウム箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる正極リードを超音波溶接し、前記負極の集電体に帯状ニッケル箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる負極リードを超音波溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

アルミニウム箔の両面をポリエチレンで覆った厚さ $100\ \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを、プレス機により矩形のカップ状に成形し、得られた容器内に前記電極群を収納した。

次いで、容器内の電極群に 80°C で真空乾燥を 12 時間施すことにより電極群及びラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

容器内の電極群に前記液状非水電解質を電池容量 1 Ah 当たりの量が 4.8 g となるように注入し、ヒートシールにより封止した後、前述した図 1、2 に示す構造を有し、厚さが 3.6 mm、幅が 35 mm、高さが 62 mm の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

この非水電解質二次電池に対し、初充放電工程として以下の処置を施した。まず、室温で 108 mA で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 15 時間行った。その後、室温で 108 mA で 3.0 V まで放電し、非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 41 ~ 44)

非水溶媒中の E C 含有量、P C 含有量および G B L 含有量を下記表 6 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 4 5 ～ 4 9)

非水溶媒中の E C 含有量、P C 含有量、G B L 含有量および P R S 含有量を下記表 6 に示すように変更する以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 5 0 ～ 5 3)

P R S の代わりに、1, 4-ブチレンスルトン (B T S) を用い、非水溶媒中の E C 含有量、P C 含有量、G B L 含有量および B T S 含有量を下記表 6 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 5 4 ～ 5 7)

スルトン化合物として P R S と B T S を用い、非水溶媒中の E C 含有量、P C 含有量、G B L 含有量、P R S 含有量および B T S 含有量を下記表 6 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 5 8 ～ 5 9)

エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、γ-ブチロラクトン (G B L)、ビニレンカーボネート (V C)、及び 1, 3-プロペンスルトン (P R S) を体積比率が表 6 に示すような比率になるように混合して非

水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) をその濃度が 1.5 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 60)

エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (GBL)、ビニレンカーボネート (VC)、及び 1,4-ブチレンスルホン (BTS) を体積比率が表 6 に示すような比率になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) をその濃度が 1.5 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 61 ~ 62)

エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、及び 1,3-プロペンスルホン (PRS) を体積比率が表 6 に示すような比率になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) をその濃度が 1.5 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 6 3)

エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、及び 1, 4-ブチレンスルトン (BTS) を体積比率が表 6 に示すような比率になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) をその濃度が 1.5 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 6 4)

実施例 40 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) と六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をそれぞれの濃度が 1.5 モル/L (LiBF_4)、0.1 モル/L (LiPF_6) になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 6 5)

実施例 40 で説明したのと同様な組成の非水溶媒に、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ をそれぞれの濃度が 1.5 モル/L (LiBF_4)、0.1 モル/L $\{\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\}$ になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

かかる液状非水電解質を用いること以外は、前述した実施

例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 12)

非水溶媒にスルトン化合物を添加しないこと以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 13)

非水溶媒中の P R S の体積比率を下記表 7 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 14 ～ 17)

非水溶媒中のエチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、γ-ブチロラクトン (G B L)、及び 1, 3-プロペンスルトン (P R S) の体積比を下記表 7 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 40 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 18)

非水溶媒中に P R S の代わりに下記表 7 に示す体積比率で 1, 4-ブチレンスルトン (B T S) を添加すること以外は、前述した比較例 13 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 19)

非水溶媒中に P R S の代わりに下記表 7 に示す体積比率で P R S と B T S を添加すること以外は、前述した比較例 13 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 20)

負極として金属リチウムを用いること以外は、前述した比

較例 1 2 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 2 1)

負極として金属リチウムを用いること以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

(比較例 2 2)

P R S の代わりに、プロパンスルトン (P S) を用いること以外は、前述した実施例 4 0 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

得られた実施例 4 0 ～ 6 5 および比較例 1 2 ～ 2 2 の二次電池について、初充電時の厚み増加率、高温保存特性を下記に説明する条件で評価し、その結果を下記表 6 ～ 7 に示す。

(初充電時の厚み増加率)

各二次電池において、実施例 4 0 でも説明したように室温で 1 0 8 m A の電流値で 4 . 2 V まで定電流・定電圧充電を 1 5 時間行なった。充電後 1 時間後の電池容器の厚みを測定し、(4) 式より初充電時の厚み増加率 (%) を求めた。

$$\{ (T_1 - T_0) / T_0 \} \times 100 (\%) \quad (4)$$

但し、前記 T_0 は、充電直前の電池容器厚さで、前記 T_1 は、充電後 1 時間後の電池容器厚さを示す。

(高温保存前容量)

各二次電池において、実施例 4 0 で説明した初充放電工程後、5 4 0 m A の電流値で 4 . 2 V まで定電流・定電圧充電を 3 時間行なった後に、5 4 0 m A の電流値で 3 . 0 V まで放電した時の放電容量を測定し、これを高温保存前容量とした。

(高温保存特性)

各二次電池について、540 mAの電流値で4.2 Vまで定電流・定電圧充電を3時間行なった後、充電状態で温度65℃の環境中に30日間保存した。保管後1時間後の電池容器の厚みを測定し、(5)式より保存中の電池容器の厚み変化率を求めた。

$$\{ (t_1 - t_0) / t_0 \} \times 100 (\%) \quad (5)$$

但し、前記 t_0 は、保存直前の電池容器厚さで、前記 t_1 は、保存1時間後の電池容器厚さを示す。

その後、540 mAの電流値で終止電圧3.0 Vまでの放電を行ない、残存容量を求め、高温保存直前の540 mA放電での容量を100%として前記残存容量を表わし、その結果を65℃保存時の容量維持率として下記表6～7に示す。

残存容量確認後、540 mAの電流値で4.2 Vまで定電流・定電圧充電を3時間行った後、540 mAの電流値で終止電圧3.0 Vまで放電したときの容量を測定した。得られた高温保存後の540 mAでの放電容量を、高温保存直前の540 mA放電での容量を100%として表わし、その結果を65℃保存後の容量回復率とした。

表 6

実施例	EC 比率 (vol%)	PC 比率 (vol%)	GBL 比率 (vol%)	副成分 (%は vol%)	スルトン 化合物種 (%は vol%を示す)	電解質 種類	電解質 濃度 (mol/L)	初充電時の 厚み増加率 (%)	高温保存前 容量 (mAh)	充電状態にて 65℃、30 日保存後 電池容器の厚 み変化率(%)	容量維持 率(%)	容量回 復率(%)
40	33	33	33	—	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.0	539	1.4	83	90
41	19	51	29	—	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	537	1.7	82	89
42	40	23	36	—	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.3	535	1.7	82	90
43	26	27	46	—	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	537	1.6	81	90
44	33	50	16	—	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.1	536	1.6	83	89
45	33	32	33	—	PRS 2%	LiBF ₄	1.5	8.1	535	1.5	89	94
46	31	32	32	—	PRS 5%	LiBF ₄	1.5	8.0	533	1.3	87	93
47	30	30	30	—	PRS 10%	LiBF ₄	1.5	8.0	531	1.3	85	83
48	34	33	32.99	—	PRS 0.01%	LiBF ₄	1.5	8.4	537	1.6	80	87
49	33	32.9	34	—	PRS 0.1%	LiBF ₄	1.5	8.3	537	1.6	82	88
50	33	32.9	34	—	BTS 0.1%	LiBF ₄	1.5	8.3	534	1.7	81	87
51	33	33	33	—	BTS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	538	1.6	83	89
52	31	32	32	—	BTS 5%	LiBF ₄	1.5	8.1	533	1.5	88	86
53	30	30	30	—	BTS 10%	LiBF ₄	1.5	8.1	532	1.3	84	81
54	33	32.9	34	—	PRS 0.05%+BTS 0.05%	LiBF ₄	1.5	8.3	538	1.6	83	88
55	33	33	33	—	PRS 0.5%+BTS 0.5%	LiBF ₄	1.5	8.2	538	1.7	85	90
56	31	32	32	—	PRS 2.5%+BTS 2.5%	LiBF ₄	1.5	8.1	536	1.4	87	92
57	30	30	30	—	PRS 5%+BTS 5%	LiBF ₄	1.5	8.1	532	1.4	84	82
58	33	33	32.5	VC 0.5%	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.1	534	1.9	92	96
59	33	32	30	VC5%	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.4	532	1.9	90	94
60	33	33	32.5	VC 0.5%	BTS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	536	1.9	92	95
61	33	33	32	EMC 1%	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	537	1.8	88	93
62	33	32	30	EMC5%	PRS 1%	LiBF ₄	1.5	8.5	531	1.9	84	90
63	33	33	32	EMC 1%	BTS 1%	LiBF ₄	1.5	8.2	535	1.7	88	93
64	33	33	33	—	PRS 1%	LiBF ₄ LiPF ₆	1.5 0.1	8.1	534	1.6	85	89
65	33	33	33	—	PRS 1%	LiBF ₄ LIN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	1.5 0.1	8.2	535	1.6	84	91

表 7

	EC 比率 (vol%)	PC 比率 (vol%)	GBL 比率 (vol%)	スルホン 化合物種 (vol%)	電解質 種類	電解質 濃度 (mol/L)	初充電時 の厚み 増加率 (%)	高温保存前 容量 (mAh)	充電状態にて 65°C、30 日保存後		
									電池容器 の厚み 変化率(%)	容量 維持率 (%)	容量 回復率 (%)
比較例 12	33.3	33.4	33.3	無	LiBF ₄	1.5	11.4	523	10.1	54	70
比較例 13	28.3	28.3	28.4	PRS15vol%	LiBF ₄	1.5	8.3	505	2.0	81	60
比較例 14	11	55	33	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	8.7	520	8.9	71	74
比較例 15	45	10	44	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	8.9	524	6.4	68	73
比較例 16	21	23	55	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	9	520	8.5	61	70
比較例 17	13	82	4	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	51.6	423	評価不可	評価不可	評価不可
比較例 18	28.3	28.3	28.4	BTS15vol%	LiBF ₄	1.5	8.5	506	2.1	80	61
比較例 19	28.3	28.3	28.4	PRS 7.5vol%+ BTS 7.5vol%	LiBF ₄	1.5	8.4	507	2.1	79	63
比較例 20 (金属 Li)	33.3	33.4	33.3	無	LiBF ₄	1.5	13.5	510	21.9	49	64
比較例 21 (金属 Li)	33	33	33	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	11.4	506	19.8	56	69
比較例 22	33	33	33	PS 1vol%	LiBF ₄	1.5	9.6	529	20.2	50	62

表 6 および表 7 の実施例 40 ～ 65 と比較例 12 ～ 22 から、以下のことがわかる。

実施例 40 に対して P R S が無添加の比較例 12 では、負極で緻密な保護被膜が形成されないため、充電状態にて 65℃で 30 日間保存した際の容量維持率ならびに容量回復率が低下する。P R S 添加量が 10 体積%を超えている比較例 13 では、保護皮膜が強固になり過ぎるため、充電状態にて 65℃で 30 日間保存中に抵抗が増大し、保存後の容量回復率が低下する。

実施例 40 ～ 49 は、E C、P C、G B L、P R S の体積比率が規定範囲内にあるため、初充電時の電池容器の厚み変化が抑えられ、さらに充電状態にて 65℃で 30 日間保存した際の特性が携帯機器の電源として用いるのにふさわしいものになっている。一方、E C、P C、G B L いずれかが規定範囲外にある比較例 14 ～ 16 では、P R S が添加されていても形成される保護被膜が十分な特性を持たないため、充電状態にて 65℃で 30 日間保存した時の特性が低下する。また、E C、P C、G B L 全てが規定範囲外にある比較例 17 では、P R S が添加されていても初充電時の P C と負極の反応を抑えることが困難になり、ガス発生が起こり電池容器が大きく膨れてしまう。

実施例 50 ～ 57 は、スルトン化合物として B T S、または P R S と B T S の両方を用いているが、実施例 40、46、47、49 と比較しても同等の特性を示しており、スルトン化合物として、P R S および B T S を単独または同時に用い

ても同等の効果が得られることがわかる。一方、B T S または P R S と B T S の体積比率が 10 体積 % を超える比較例 18, 19 では、比較例 13 と同様にスルトン化合物による保護皮膜が強固になり過ぎるため、充電状態にて 65℃ で 30 日間保存中に抵抗が増大し、保存後の容量回復率が低下する。

実施例 58 ~ 63 は、E C、P C、P R S (または B T S) および G B L の他にビニレンカーボネート (V C) またはエチルメチルカーボネート (E M C) を副成分として 10 体積 % 以下の割合で含んでいるため、P C や P R S、B T S といったスルトン化合物との相乗効果で負極の保護被膜の緻密性を高めることができる。このため、充電状態にて 65℃ で 30 日間保存後の容量維持率ならびに容量回復率が改善される。但し、V C または E M C の添加量を増加させると、充電状態にて 65℃ で保存中に、余分な V C または E M C の分解によるガス発生量が多くなる傾向が見られた。

実施例 64 は、電解質として四フッ化ホウ酸リチウム (L i B F₄) と六フッ化リン酸リチウム (L i P F₆) を、実施例 65 は電解質として L i B F₄ と {L i N (C₂F₅S O₂)₂} を用いているが、L i B F₄ を単独で用いている実施例 40 の評価結果と同等の特性を有している。

比較例 20, 21 では金属リチウムからなる負極を用いているが、金属リチウムからなる負極を用いる場合には、非水溶媒中のスルトン化合物の添加の有無の関わらず、充電状態にて 65℃ で保存中に電池容器が膨れ、保存後の容量維持率ならびに容量回復率に大きな差が見られず、また実施例 40

に示したような炭素質物を含む負極を用いた場合より特性が大きく低下していることがわかる。これは、金属リチウムからなる負極の方が、炭素質物を含む負極に比べて、GBLに対する反応性が著しく高いため、スルトン化合物由来の保護被膜では負極とGBLとの反応を十分に抑えることができないためであると推測される。

比較例22では、プロパンスルトン(P S)を用いているが、同量のPRSを用いる実施例40と比較して充電状態にて65℃で保存中に電池容器が膨れ、保存後の容量維持率ならびに容量回復率も大きく低下している。PSは、二重結合を持たないため、二重結合を有し、負極との反応時に二重結合を開いて重合反応を起こすPRSに比較して、負極上に形成される保護被膜の緻密性や強度が低くなるためである。

(実施例66)

まず、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)および1,3-プロパンスルトン(PRS)を体積比率(EC:PC:GBL:PRS)が33:33:33:1になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)をその濃度が1.5モル/Lになるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量1000)と、液状非水電解質とを重量比1:10の割合で混合し、さらにこれに熱重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシピバレートを5000ppm添加することにより、プレゲル溶

液を調製した。

前述した実施例 40 で説明したのと同様にして電極群を作製し、この電極群を容器内に収納し、真空乾燥を施した後、プレゲル溶液を電池容量 1 A h あたり 5.2 g の量で注液した。次いで、ヒートシールにより封止した後、60℃で1時間加熱することによりプレゲル溶液を重合・架橋してゲル状非水電解質とし、薄型非水電解質二次電池を得た。

(比較例 23)

プレゲル溶液中に 1,3-プロペンスルホンを添加しないこと以外は前述した実施例 66 と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

得られた実施例 66 および比較例 23 の二次電池について、初充電時の厚み増加率、高温保存特性を前述した実施例 40 で説明したのと同様な条件で評価し、その結果を下記表 8 に示す。

表 8 (ゲル状非水電解質)

	EC 比率 (vol%)	PC 比率 (vol%)	GBL 比率 (vol%)	スルトン 化合物種 (vol%)	電解質 種類	電解質 濃度 (mol/L)	初充電時の厚 み増加率(%)	高温保存前 容量 (mAh)	充電状態にて 65℃、30 日 保存後 電池容量の厚 み変化率(%)	容量 維持率(%)	容量 回復率(%)
実施例 66	33	33	33	PRS 1vol%	LiBF ₄	1.5	8.6	530	1.5	84	90
比較例 23	33.3	33.4	33.3	無	LiBF ₄	1.5	8.8	520	7.5	55	68

表 8 から明らかなように、実施例 6 6 と比較例 2 3 では、実施例 4 0 と比較例 1 2 で見られたような特性差が生じており、P R S のような二重結合を有するスルトン化合物の添加効果はゲル状非水電解質でも現れることがわかる。

(P R S と V C の検出方法)

また、実施例 5 8 の二次電池について、前記初充放電工程後、5 時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、A r 濃度が 9 9 . 9 % 以上、かつ露点が -50°C 以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド (D M S O) - d ₆ を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記 D M S O - d ₆ の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を 5 m m ϕ の N M R 用試料管に 0 . 5 m l 程度入れ、N M R 測定を行った。前記 N M R 測定に用いた装置は日本電子株式会社製 J N M - L A 4 0 0 W B であり、観測核は ^1H 、観測周波数は 4 0 0 M H z 、ジメチルスルホキシド (D M S O) - d ₆ 中に僅かに含まれる残余プロトン信号を内部基準として利用した (2 . 5 p p m) 。測定温度は 25°C とした。 ^1H N M R スペクトルでは E C に対応するピークが 4 . 5 p p m 付近、V C に対応するピークが 7 . 7 p p m 付近に観測された。一方、P R S に対応するピークが、前述した図 8 に示すスペクトルのように 5 . 1 p p m 付近 (P ₁) 、 7 . 0 5 p p m 付近 (P ₂) 及び 7 . 2 p p m 付近 (P ₃) に観測された。これらの結果から、初充放電工程後

の実施例 58 の二次電池に存在する非水溶媒中に VC と PRS が含まれていることを確認できた。

また、観測周波数を 100 MHz とし、ジメチルスルホキシド (DMSO) - d_6 (39.5 ppm) を内部基準物質として ^{13}C NMR 測定を行ったところ、EC に対応するピークが 66 ppm 付近、VC に対応するピークが 133 ppm 付近、PRS に対応するピークが 74 ppm 付近と 124 ppm 付近と 140 ppm 付近に観測され、この結果からも、初充放電工程後の実施例 58 の二次電池に存在する非水溶媒中に VC と PRS が含まれていることを確認できた。

さらに、 ^1H NMR スペクトルにおいて、EC の NMR 積分強度に対する VC の NMR 積分強度の比と、EC の NMR 積分強度に対する PRS の NMR 積分強度の比を求めたところ、非水溶媒全体に対する VC の割合、PRS の割合がいずれも二次電池組立て前より減少していることを確認することができた。

(実施例 67)

< 正極の作製 >

まず、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2 ; 但し、 X は $0 < X \leq 1$ である) 粉末 90 重量% に、アセチレンブラック 5 重量% と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量% のジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に正極タブ溶接箇所を除いて塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、正極層が集

電体の両面に担持された構造の正極を作製した。なお、正極層の厚さは、片面当り $60\ \mu\text{m}$ であった。

< 負極の作製 >

炭素質材料として 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（粉末 X 線回折により求められる (002) 面の面間隔 (d_{002}) が $0.336\ \text{nm}$ ）の粉末を 95 重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）5 重量%のジメチルフォルムアミド（DMF）溶液とを混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $12\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に負極タブ溶接箇所を除いて塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。なお、負極層の厚さは、片面当り $55\ \mu\text{m}$ であった。

なお、炭素質物の (002) 面の面間隔 d_{002} は、粉末 X 線回折スペクトルから半値幅中点法によりそれぞれ求めた。この際、ローレンツ散乱等の散乱補正は、行わなかった。

< セパレータ >

厚さが $25\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを用意した。

< 非水電解液の調製 >

エチレンカーボネート（EC）、メチルエチルカーボネート（MEC）および 1, 3-プロペンスルトン（PRS）を体積比率（EC : MEC : PRS）が 33 : 66 : 1 になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）をその濃度が 1 モル

／Lになるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

<電極群の作製>

前記正極の集電体の未塗工部に帯状アルミニウム箔（厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、短辺側の幅 $4\ \text{mm}$ ）からなる正極タブを超音波溶接し、前記負極の集電体の未塗工部に帯状ニッケル箔（厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、短辺側の幅 $4\ \text{mm}$ ）からなる負極タブを超音波溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦捲き状に捲回した後、偏平状に成形し、前述した図5に示すような内内タブ構造を有する電極群を作製した。得られた電極群において、正極タブと負極タブの最短距離 D は $14\ \text{mm}$ であった。

アルミニウム箔の両面をポリエチレンで覆った厚さ $100\ \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを、プレス機により矩形のカップ状に成形し、得られた容器内に前記電極群を収納した。

次いで、容器内の電極群に $80\ ^\circ\text{C}$ で真空乾燥を 12 時間施すことにより電極群及びラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

容器内の電極群に前記液状非水電解質を電池容量 $1\ \text{Ah}$ 当たりの量が $4.8\ \text{g}$ となるように注入し、ヒートシールにより封止することによって、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが $3.6\ \text{mm}$ 、幅が $35\ \text{mm}$ 、高さが $62\ \text{mm}$ の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

（実施例68～86）

非水溶媒の組成と、電解質の種類及び濃度と、スルトン化合物の種類及び配合比と、正極タブと負極タブの最短距離 D

とを下記表 9 ～ 10 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 67 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 87)

前述した図 6 に示すように、正極タブを正極の捲き終わり部に配置し、かつ負極タブを負極の捲き始め部に配置すること以外は、前述した実施例 70 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 88)

前述した図 7 に示すように、正極タブを正極の捲き終わり部に配置し、負極タブを負極の捲き始め部に配置し、かつ捲回数を実施例 87 よりも半周分多くすること以外は、前述した実施例 70 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 89)

実施例 40 で使用したのと同様な種類の非水電解液を使用すること以外は、前述した実施例 67 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 90)

実施例 58 で使用したのと同様な種類の非水電解液を使用すること以外は、前述した実施例 67 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 91)

実施例 22 で使用したのと同様な種類の非水電解液を使用すること以外は、前述した実施例 67 で説明したのと同様に

して薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 9 2)

実施例 2 8 で使用したのと同様な種類の非水電解液を使用すること以外は、前述した実施例 6 7 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 9 3)

実施例 3 2 で使用したのと同様な種類の非水電解液を使用すること以外は、前述した実施例 6 7 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(実施例 9 4)

厚さが 3 0 0 μ m のアルミニウムシートを厚さが 5 m m、幅が 3 0 m m、高さが 4 8 m m の直方体の缶に成形した。前述した実施例 6 7 で説明したのと同様な種類の電極群を得られた容器内に収納した。

次いで、容器内の電極群に 8 0 $^{\circ}$ C で真空乾燥を 1 2 時間施すことにより電極群及びアルミニウム缶に吸着している水分を除去した。

容器内の電極群に前述した実施例 6 7 で説明したのと同様な種類の液状非水電解質を電池容量 1 A h 当たりの量が 3 . 4 g となるように注入し、封止することによって、前述した図 3 に示す構造を有し、厚さが 5 m m、幅が 3 0 m m、高さが 4 8 m m の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

(比較例 2 4 ~ 3 0)

非水溶媒の組成と、電解質の種類及び濃度と、スルホン化合物の種類及び配合比と、正極タブと負極タブの最短距離 D

とを下記表 10 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 67 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

(比較例 31)

正極タブと負極タブの最短距離を 5 mm にすること以外は、前述した実施例 94 で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

得られた実施例 67 ～ 94 及び比較例 24 ～ 31 の二次電池について、500 サイクル後の電池容器の膨れと 500 サイクル時の容量維持率を以下に説明する方法で測定し、その結果を下記表 9 ～ 10 に示す。

(500 サイクル後の電池容器の膨れと容量維持率)

各二次電池について、初充放電工程として、室温で 0.2 C (130 mA) で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 15 時間行い、その後、室温で 0.2 C で 3.0 V まで放電した。

次に、室温で 1.0 C (650 mA) で 4.2 V まで定電流・定電圧充電を 3 時間行い、その後、室温で 1.0 C で 3.0 V まで放電した。その後、電池容器の厚み t_0 を測定した。

次に前述の充放電レート 1 C、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 3.0 V の充放電を 500 回繰り返した後、放電状態で電池容器の厚み t_1 を測定し、下記 (6) 式よりサイクル後の電池容器の厚み変化率を求めた。また、500 サイクル時の放電容量を測定し、1 サイクル目の放電容量を 100 % として 500 サイクル時の容量維持率を算出し、その結果を下記表 9 ～ 10 に示す。

$$\left((t_1 - t_0) / t_0 \right) \times 100 (\%) \quad (6)$$

ただし、前記 t_0 はサイクル試験前の電池容器の厚さで、前記 t_1 は、500サイクル後の電池容器の厚さを示す。

なお、表9～表10中、BTSは1,4-ブチレンスルホン、DECはジエチルカーボネート、GBLはγ-ブチロラクトン、PCはプロピレンカーボネート、VCはビニレンカーボネートを示す。

表 9

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	スルホン化合物の 種類と配合比	タブ最短距離 (mm)	電池容器の 厚み変化率 (%)	500 サイクル時 容量維持率 (%)
実施例 67	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	10	80
実施例 68	33%EC、33%MEC、33%DEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	8	83
実施例 69	49.5%EC、49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	PRS-1 体積%	14	9	85
実施例 70	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	8	83
実施例 71	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	BTS-1 体積%	14	11	78
実施例 72	33%EC、33%MEC、33%DEC	LiPF ₆ / 1mol/L	BTS-1 体積%	14	8	81
実施例 73	49.5%EC、49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	BTS-1 体積%	14	10	80
実施例 74	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	BTS-1 体積%	14	9	82
実施例 75	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	6	14	75
実施例 76	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	6	13	77
実施例 77	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	8	13	78
実施例 78	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	8	11	79
実施例 79	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	10	11	79
実施例 80	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	10	9	82
実施例 81	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	16	12	80
実施例 82	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	16	10	80
実施例 83	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	17	14	78
実施例 84	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	17	13	77

表 10

	非水溶媒の組成 (%は体積%を示す)	電解質／電解質濃度	スルホン化合物の 種類と配合比	タブ最短距離 (mm)	電池容器の 厚み変化率 (%)	500 サイクル時 容量維持率 (%)
実施例 85	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	18	15	77
実施例 86	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	18	15	75
実施例 87	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	9	82
実施例 88	49.5%EC、49.5%PC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	9	81
実施例 89	33%EC、33%PC、33%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	PRS-1 体積%	14	12	85
実施例 90	33%EC、33%PC、32.5%GBL、0.5%VC	LiBF ₄ / 1.5mol/L	PRS-1 体積%	14	11	86
実施例 91	47.5%EC、47.5%PC、3%GBL	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-2 体積%	14	9	86
実施例 92	48.5%EC、48.5%PC、1%VC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-2 体積%	14	10	88
実施例 93	47%EC、47%PC、3%GBL、1%VC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-2 体積%	14	8	87
実施例 94	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	14	6	81
比較例 24	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	5	21	67
比較例 25	33%EC、33%MEC、33%DEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	5	20	69
比較例 26	49.5%EC、49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	PRS-1 体積%	5	22	65
比較例 27	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	19	24	68
比較例 28	33%EC、33%MEC、33%DEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	19	23	69
比較例 29	49.5%EC、49.5%GBL	LiBF ₄ / 1.5mol/L	PRS-1 体積%	19	24	60
比較例 30	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	無添加	14	35	40
比較例 31	33%EC、66%MEC	LiPF ₆ / 1mol/L	PRS-1 体積%	5	18	67

表 9 ～ 1 0 から明らかなように、正極タブと負極タブの最短距離が 6 ～ 1 8 m m である実施例 6 7 ～ 9 4 の二次電池は、5 0 0 サイクル時の電池厚さ変化率が、最短距離が前記範囲を外れる比較例 2 4 ～ 2 9 , 3 1 の二次電池と、P R S が無添加の比較例 3 0 の二次電池に比較して小さいことが理解できる。

実施例 6 7 , 7 0 , 7 5 ～ 8 6 を比較することによって、電池厚さ変化率を小さくするには最短距離を 8 ～ 1 7 m m 、より好ましくは 1 0 ～ 1 6 m m にすることが望ましいことがわかる。

また、実施例 6 7 , 8 7 , 8 8 の結果から、内内タブの時だけでなく内外タブの場合にも正極タブと負極タブの最短距離が 6 ～ 1 8 m m であれば、5 0 0 サイクル時の電池厚さ変化率を小さくできることがわかる。

さらに、実施例 8 9 ～ 9 3 の結果から、1 5 ～ 5 0 体積 % の E C と 2 0 体積 % より多く 7 0 体積 % 以下の P C と 1 0 体積 % より多く 5 0 体積 % 以下の G B L と 1 0 体積 % 以下のスルトン化合物とを含む非水電解質を備えた実施例 8 9 ～ 9 0 の二次電池と、1 5 ～ 6 0 体積 % の E C と 3 5 ～ 8 5 体積 % の P C と 1 0 体積 % 以下の G B L と 1 0 体積 % 以下のスルトン化合物を含む非水電解質を備えた実施例 9 1 ～ 9 3 の二次電池は、5 0 0 サイクル時の容量維持率を高くできることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、初充電時のガス発生量が低減され、初期

充放電効率が向上された非水電解質二次電池を提供することができる。また、本発明によれば、初充電時のガス発生量が少なく、かつ充電状態における高温長期保存特性が改善された非水電解質二次電池を提供することができる。さらに、本発明によれば、充放電サイクルを繰り返した際の電極群の歪みが低減された非水電解質二次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極及び負極がセパレータを介して扁平形状に捲回された電極群と、前記正極と電氣的に接続され、前記電極群の渦巻面から突き出た正極タブと、前記負極と電氣的に接続され、前記渦巻面から突き出た負極タブと、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含み、

前記正極タブと前記負極タブの最短距離を6 mm～18 mmの範囲にする非水電解質二次電池。

2. 前記最短距離は、8 mm～17 mmの範囲である請求項1記載の非水電解質二次電池。

3. 前記正極タブは、最外周よりも内側の周の前記正極に電氣的に接続され、かつ前記負極タブは、最外周よりも内側の周の前記負極に電氣的に接続されている請求項1記載の非水電解質二次電池。

4. 前記正極タブは、最外周の前記正極に電氣的に接続され、かつ前記負極タブは、最外周よりも内側の周の前記負極に電氣的に接続されている請求項1記載の非水電解質二次電池。

5. 前記正極タブは、最外周よりも内側の周の前記正極に電氣的に接続され、かつ前記負極タブは、最外周の前記負極に電氣的に接続されている請求項1記載の非水電解質二次電池。

6. 前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート

(EC) 及びプロピレンカーボネート (PC) を含む環状カーボネートをさらに含有し、

前記非水溶媒全体積に対する EC、PC 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ x (体積%)、 y (体積%)、 z (体積%) とした際、前記 x 、前記 y 及び前記 z はそれぞれ $15 \leq x \leq 60$ 、 $35 \leq y \leq 85$ 、 $0 < z \leq 10$ を満たす請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

7. 前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート (EC) 及びプロピレンカーボネート (PC) を含む環状カーボネートと、γ-ブチロラクトン (GBL) とをさらに含み、

前記非水溶媒全体積に対する EC、PC、GBL 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ a (体積%)、 b (体積%)、 c (体積%)、 d (体積%) とした際、前記 a 、前記 b 、前記 c および前記 d は、それぞれ $15 \leq a \leq 50$ 、 $20 < b \leq 70$ 、 $10 < c \leq 50$ 、 $0 < d \leq 10$ を満たす請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

8. 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート (EC) 及びプロピレンカーボネート (PC) を含む環状カーボネートと、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、

前記非水溶媒全体積に対する EC、PC 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ x (体積%)、 y (体積%)、 z

(体積%)とした際、前記 x 、前記 y 及び前記 z はそれぞれ $15 \leq x \leq 60$ 、 $35 \leq y \leq 85$ 、 $0 < z \leq 10$ を満たす非水電解質二次電池。

9. 前記非水溶媒にはさらに γ -ブチロラクトン (GBL) が含まれ、前記非水溶媒全体積に対する GBL の割合 v (体積%) は $0 < v \leq 10$ を満たす請求項 8 記載の非水電解質二次電池。

10. 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であり、

前記非水溶媒は、少なくともエチレンカーボネート (EC) 及びプロピレンカーボネート (PC) を含む環状カーボネートと、 γ -ブチロラクトン (GBL) と、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物とを含み、

前記非水溶媒全体積に対する EC、PC、GBL 及び前記スルトン化合物の割合をそれぞれ a (体積%)、 b (体積%)、 c (体積%)、 d (体積%) とした際、前記 a 、前記 b 、前記 c および前記 d は、それぞれ $15 \leq a \leq 50$ 、 $20 < b \leq 70$ 、 $10 < c \leq 50$ 、 $0 < d \leq 10$ を満たす非水電解質二次電池。

11. 前記非水溶媒には、ビニレンカーボネート (VC) を含有する副成分がさらに含まれ、前記非水溶媒全体積に対する前記副成分の割合を w (体積%) とした際、前記 w は $0 < w \leq 10$ を満たす請求項 8 ~ 10 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

12. 前記スルトン化合物は、1,3-プロペンスルトン及び1,4-ブチレンスルトンのうちの少なくとも1種からなる請求項8～10いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

1/6

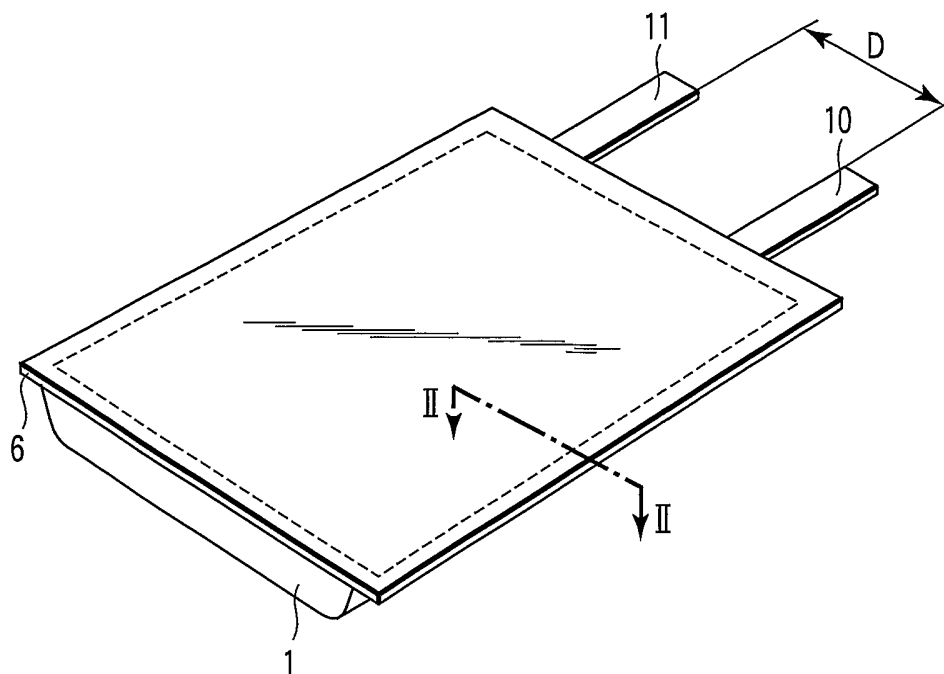


FIG. 1

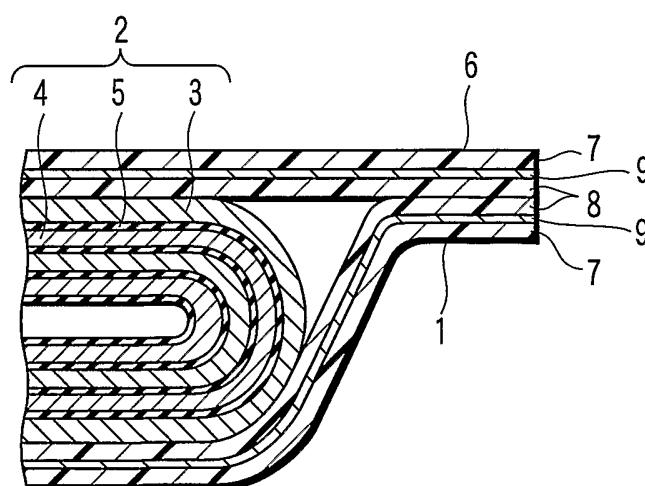


FIG. 2

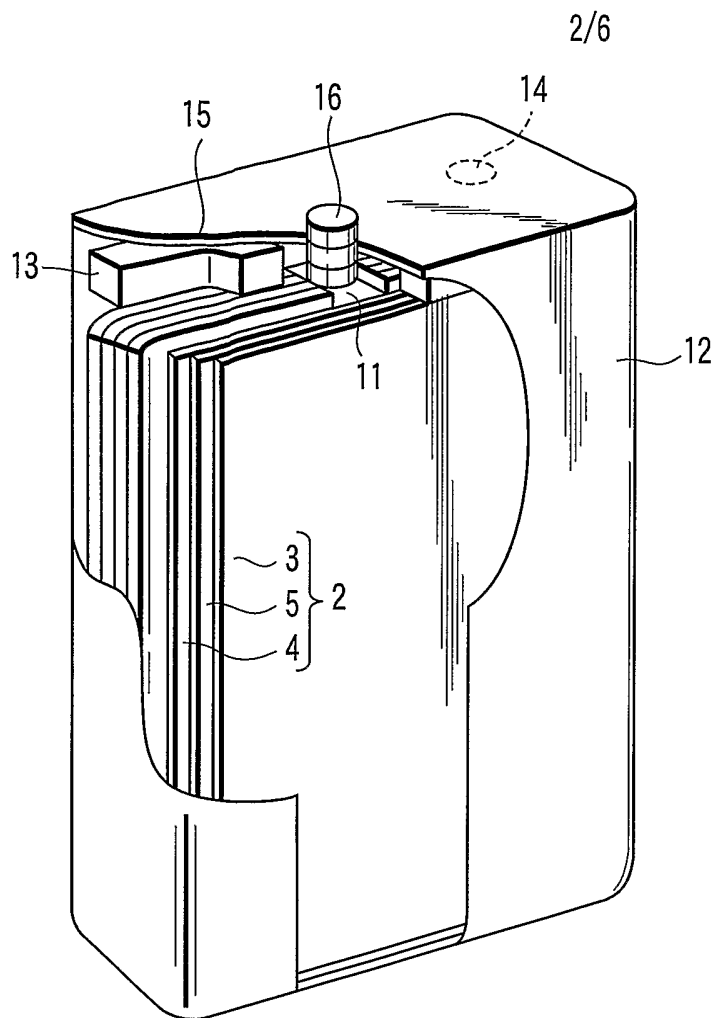
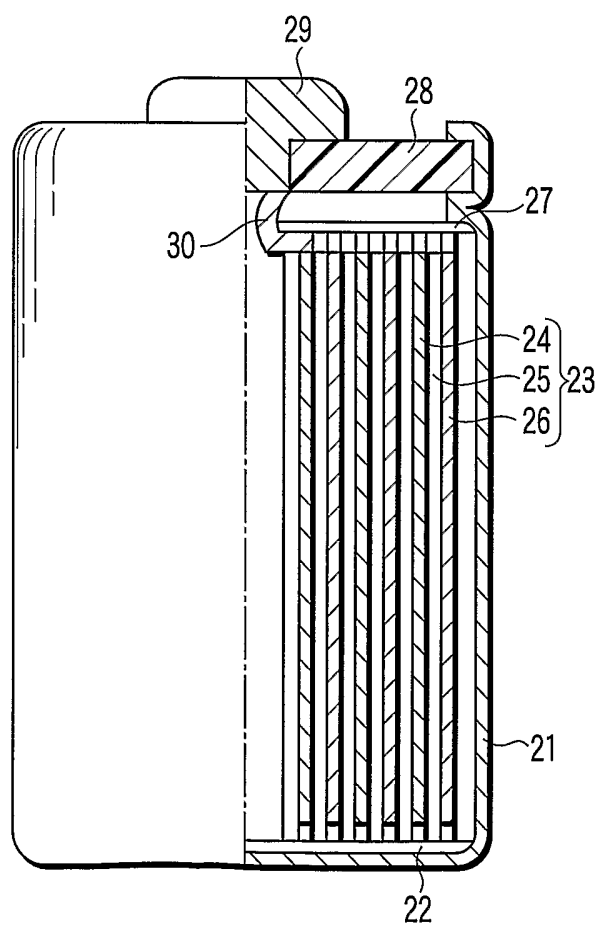


FIG. 4



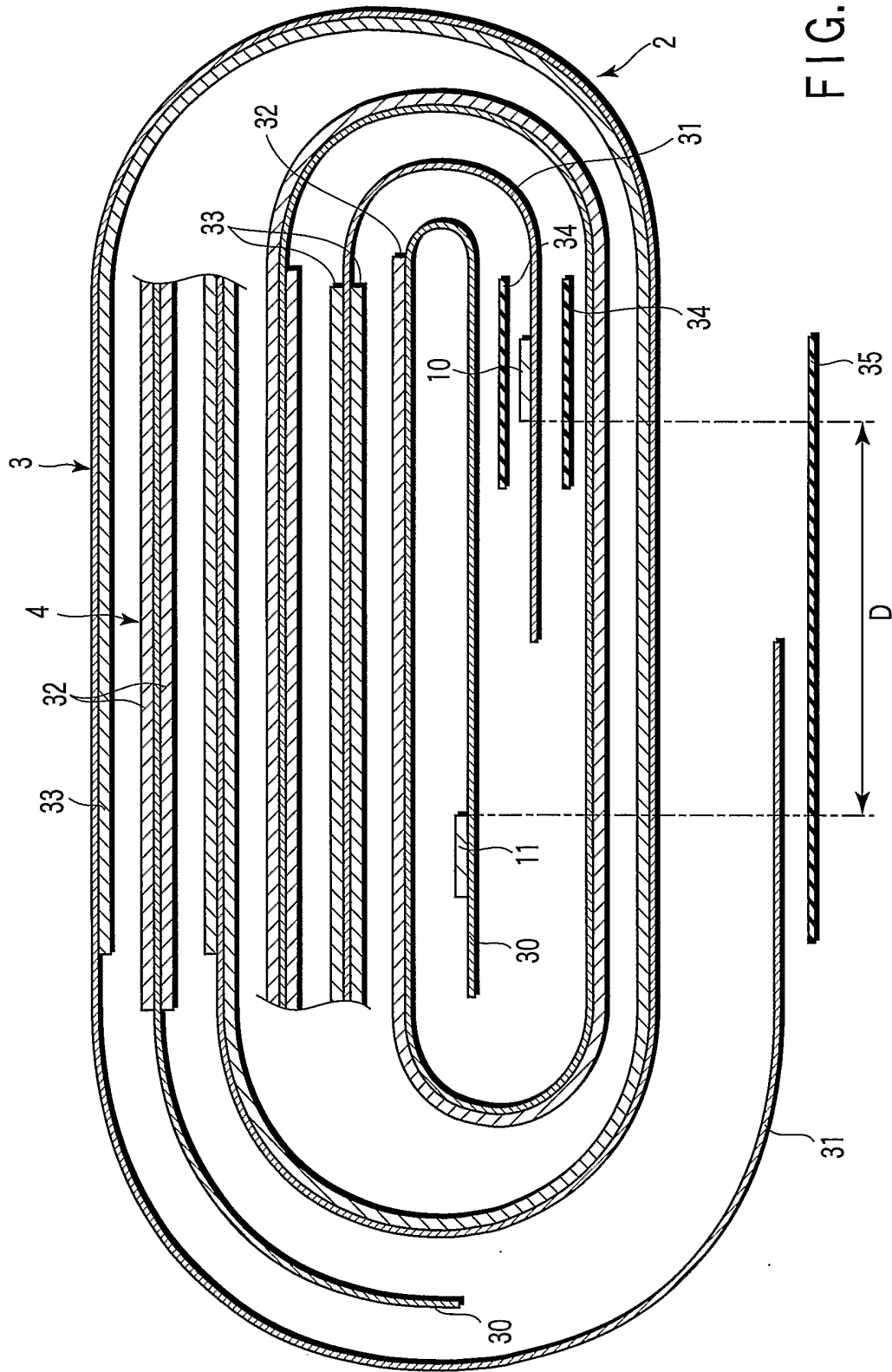


FIG. 5

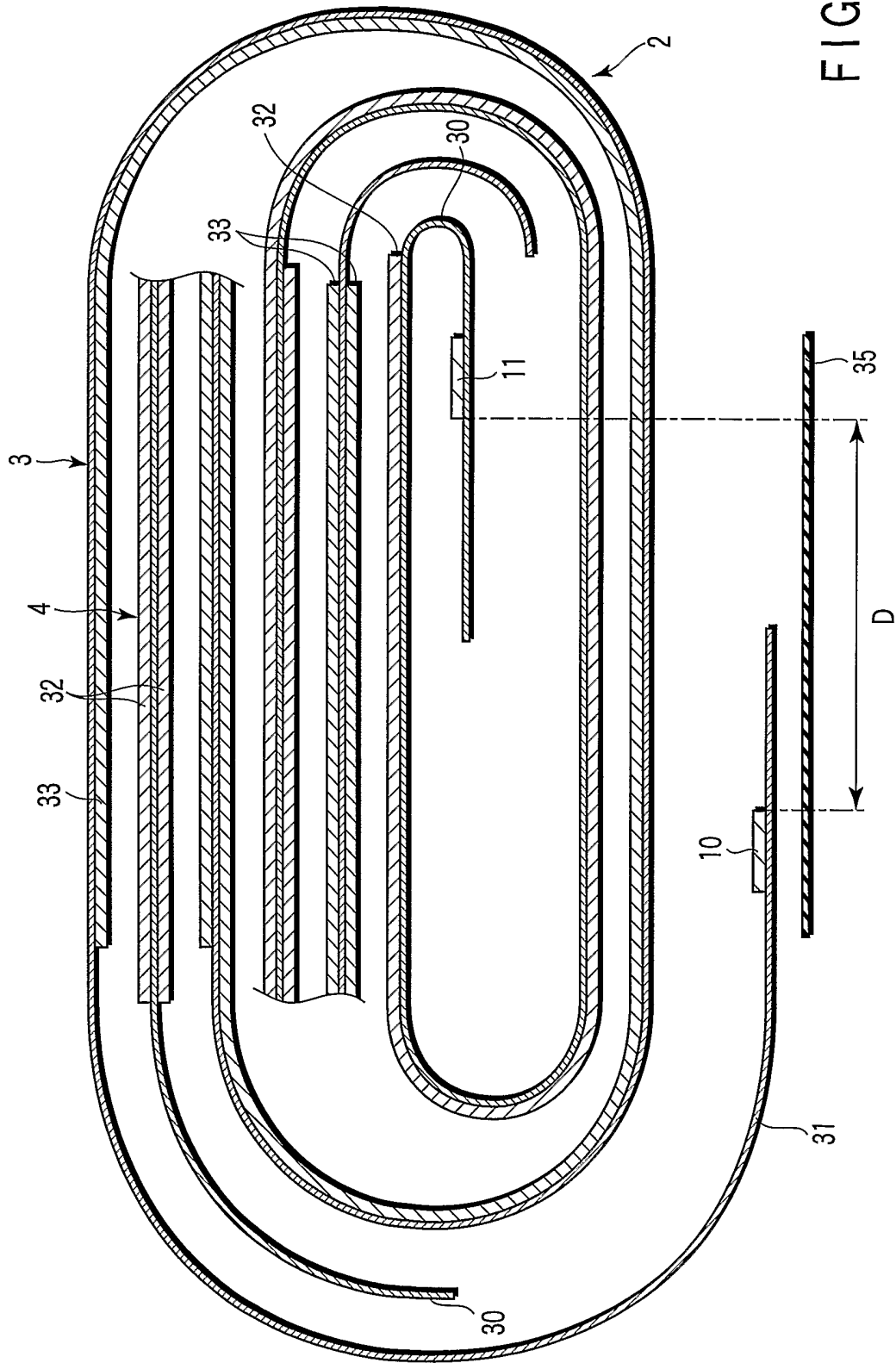


FIG. 6

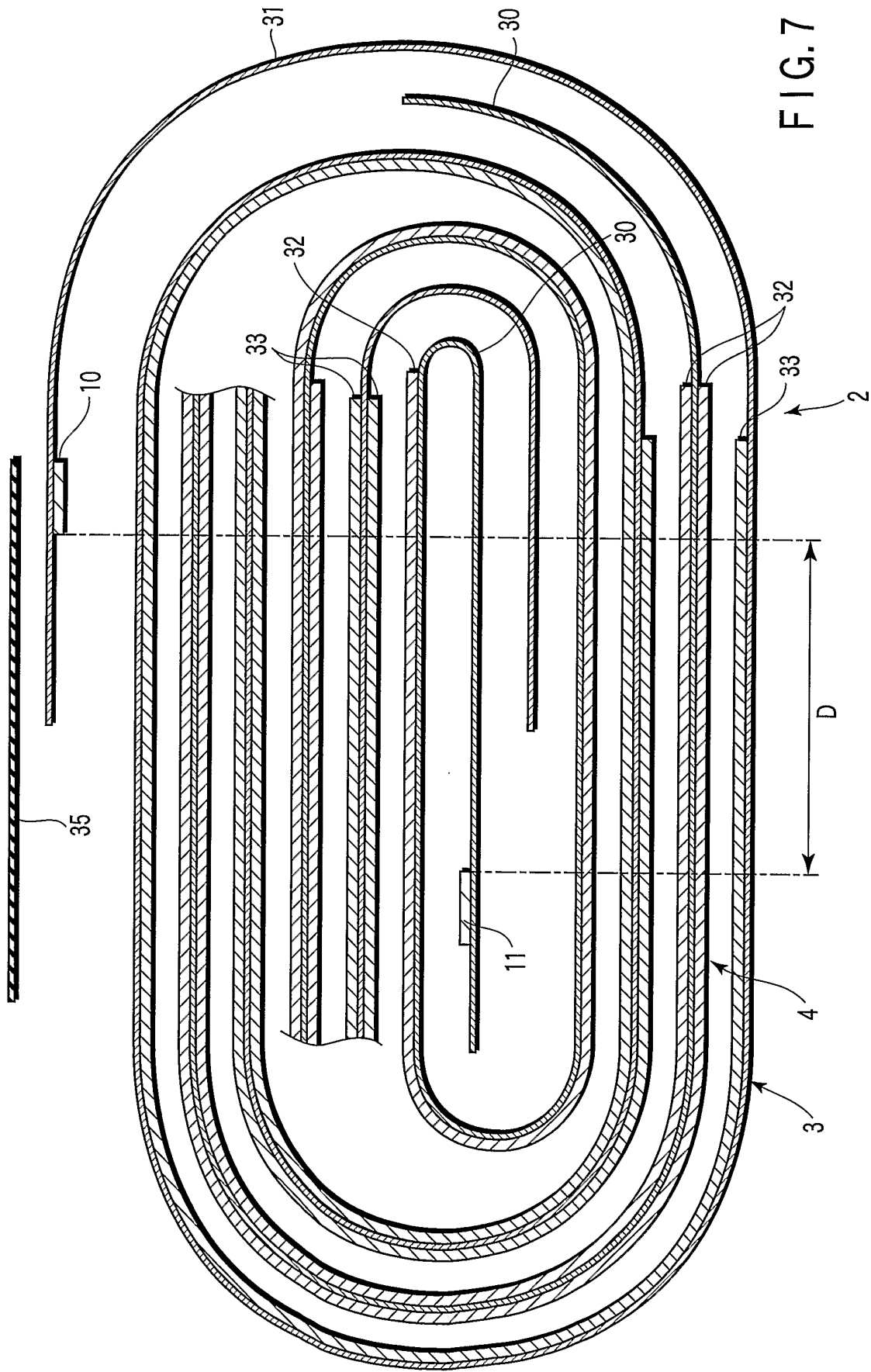


FIG. 7

6/6

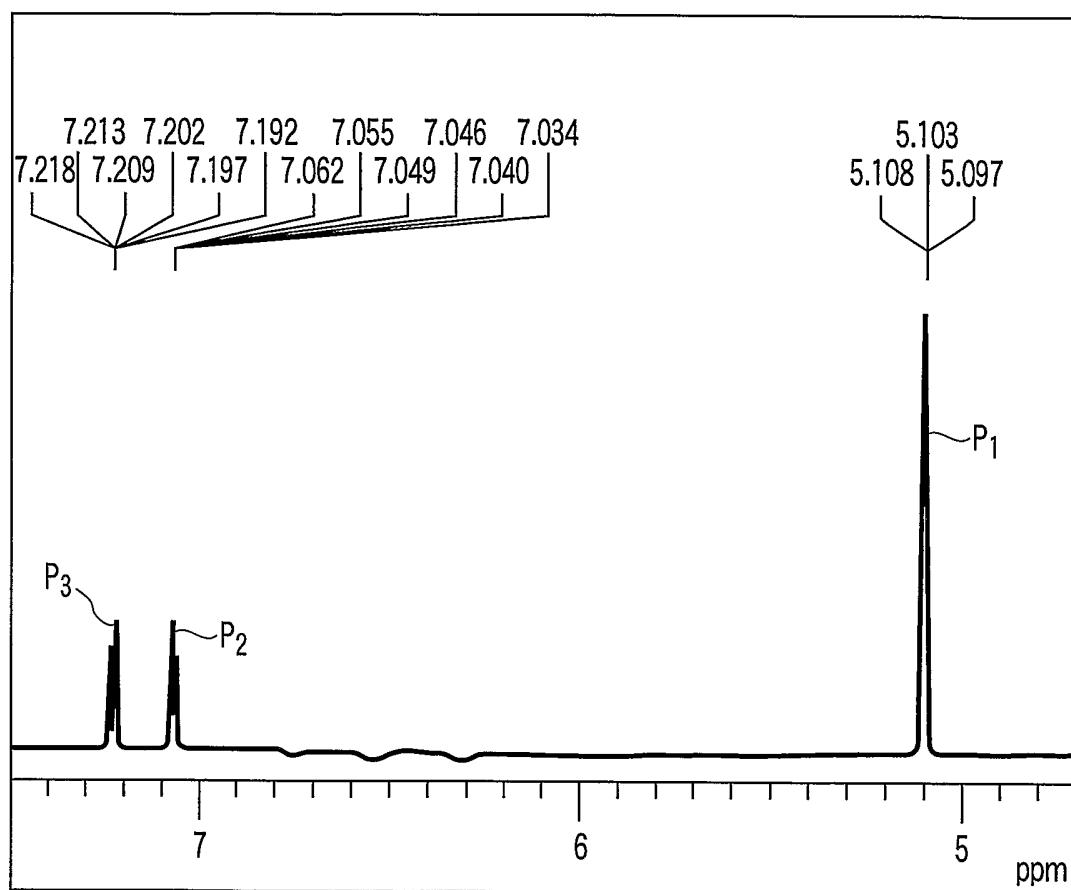


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M2/26, 10/40

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.Cl.⁷ H01M2/26, 10/40

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.
P,X P,A	JP 2002-329528 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 November, 2002 (15.11.02), Claims 1 to 27; Par. Nos. [0094] to [0096] (Family: none)	1-5 6-12
P,X P,A	JP 2003-132946 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims 1 to 23; Par. Nos. [0108] to [0110] (Family: none)	1-5 6-12
P,X P,A	JP 2003-203673 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims 1 to 15; Par. No. [0101] (Family: none)	1-5 6-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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
02 October, 2003 (02.10.03)Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X E,A	JP 2003-257479 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claims 1 to 7; Par. No. [0095] (Family: none)	1-5 6-12
P,A	JP 2003-142152 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2002-63941 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 5; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2002-63937 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 5; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2002-170567 A (Sony Corp.), 14 June, 2002 (14.06.02), Claims 1 to 4; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-12
A	JP 2001-210381 A (NEC Mobile Energy Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Claim 1; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2001-273881 A (Yuasa Corp.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims 1 to 4; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl ⁷ . H01M 2/26, 10/40			
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.Cl ⁷ . H01M 2/26, 10/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 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	
P, X P, A	JP 2002-329528 A, (三井化学株式会社), 2002. 11. 15 請求項1-27、段落0094-0096 (ファミリーなし)	1-5 6-12	
P, X P, A	JP 2003-132946 A, (三井化学株式会社), 2003. 05. 09 請求項1-23、段落0108-0110 (ファミリーなし)	1-5 6-12	
P, X P, A	JP 2003-203673 A, (三井化学株式会社), 2003. 07. 18 請求項1-15、段落0101 (ファミリーなし)	1-5 6-12	
☒ 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 02. 10. 03		国際調査報告の発送日 14.10.03	
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) 植 前 充 司  4 X 9 4 4 5 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X E, A	JP 2003-257479 A, (三井化学株式会社), 2003. 09. 12 請求項1-7、段落0095 (ファミリーなし)	1-5 6-12
P, A	JP 2003-142152 A, (日本電池株式会社), 2003. 05. 16 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-63941 A, (三菱電線工業株式会社), 2002. 02. 28 請求項1-5、図1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-63937 A, (三菱電線工業株式会社), 2002. 02. 28 請求項1-5、図1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-170567 A, (ソニー株式会社), 2002. 06. 14 請求項1-4、図1-4 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-210381 A, (エヌイーシーモバイルエネルギー株式会社), 2001. 08. 03, 請求項1、図1-3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-273881 A, (株式会社ユアサコーポレーション), 2001. 10. 05, 請求項1-4、図1-5 (ファミリーなし)	1-12