

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

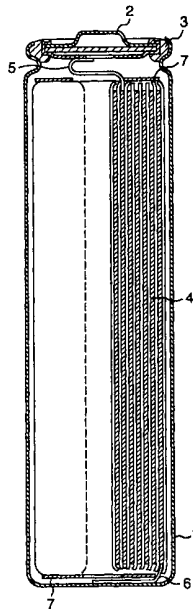
(10) 国際公開番号
WO 01/03227 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04292
- (22) 国際出願日: 2000年6月29日 (29.06.2000)
- (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:
特願平11/184930 1999年6月30日 (30.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊庄一郎 (WATANABE, Shoichiro) [JP/JP]; 〒636-0114 奈良県生駒郡斑鳩町法隆寺西1-3-40 Nara (JP). 岩本和也 (IWAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2-19-20 Osaka (JP). 上田敦史 (UEDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒546-0003 大阪府大阪市東住吉区今川3-8-6 Osaka (JP). 布目 潤 (NUNOME, Jun) [JP/JP]; 〒614-8332 京都府八幡市橋本新石15-2 Kyoto (JP). 越名 秀 (KOSHINA, Hizuru) [JP/JP]; 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell which comprises a positive electrode containing a lithium-containing oxide, a negative electrode containing a material capable of occluding and releasing lithium, and a non-aqueous electrolyte containing at least one acyclic ester, wherein the non-aqueous electrolyte further contains an agent improving the resistance to oxidation, such as triphenylmethane or tetraphenylmethane. The secondary cell exhibits excellent storage stability at a high temperature.

(57) 要約:

リチウム含有酸化物を含む正極; リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を含む負極; および少なくとも1種の非環状エステルを含む非水電解液を含む非水電解液二次電池において、トリフェニルメタンやテトラフェニルメタンなどの耐酸化性向上剤を添加することによって、高温保存性に優れた電池を提供する。



WO 01/03227 A1



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解液二次電池

5 技術分野

本発明は、非水電解液を用いた二次電池に関する。

背景技術

近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。この中でリチウム活物質とする負極を用いた非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

上述の電池では、正極活物質に LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムに対して4V級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物が用いられ、負極にはリチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料等が用いられている。

このような非水電解液電池の電解液としては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの非環状エーテル、炭酸ジメチルやプロピオン酸メチルなどの非環状エステルなどの非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒が用いられている。この中でも非環状エステルは粘度が低く、高い電導度の電解液が得られるためよく使用されている。

近年は、携帯型情報端末機器（例えば携帯電話やノートパソコン）のみならず、電気自動車や電力貯蔵用など期待される用途は多岐にわたりその使用環境も過酷な条件が増えてきている。特に、電気自動車等の電源としての用途を考えた場合、電池は夏期では 80°C 以上の高温環境にさらされることとなり、このような厳しい環境温度においても高い信頼性を有する電池が要望されている。

発明の開示

これらの二次電池では、高い信頼性を有する電池を提供するために高電圧にお

いても電気分解されない非水系の有機溶媒が用いられている。しかし、高温環境下では、放電特性の劣化が見られ、最悪の場合、電池が漏液に至ることがあった。

本発明者らは、高温で保存しても高い信頼性を有する優れた電池を提供することを目的としてその原因を検討した結果、電解液の酸化分解挙動について興味深い現象を見出した。すなわち、高温環境下では、正極活物質であるリチウム含有金属酸化物表面で電解液の酸化分解が生じるが、この分解生成物は低分子化合物が多く、気体として電解液系外に放出されてしまうか、電解液に溶解してしまう。したがって、電解液の酸化分解が起こっても正極活物質の活性点は被毒されることがなく高い活性を持ち続けるので、電解液の酸化分解反応が継続的に進行し、結果として、電解液の枯渇や分解ガスの大量発生による内圧上昇、漏液に至っていることがわかったのである。

特に炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの非環状エステルを電解液の非水溶媒として用いた場合、高温環境化ではエステル交換反応が進行し、その反応過程においてメトキシ基 ($\text{CH}_3\text{O}-$) やエトキシ基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) が生成され、それらが求核試薬として正極の活性な点を攻撃し、電解液の分解反応が一層、進行することがわかったのである。

本発明は、このような電解液の酸化分解挙動に関する新規な知見に基づくものであり、リチウム含有酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極材料とし、少なくとも1種以上の非環状エステルを含む非水溶媒を非水電解液とする非水電解液二次電池において、前記非水電解液に耐酸化性向上剤を添加することを特徴とするものであり、電解液の耐酸化性を向上させることにより、内圧上昇や漏液を有効に防止するものである。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図を示す。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明は、前記のとおり、非水電解液の酸化分解挙動に関する新規な知見に基づくものであり、リチウム含有酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極材料とし、少なくとも1種以上の非環状エステルを含む非水溶媒を非水電解液とする非水電解液二次電池において、前記非水電解液に耐酸化

性向上剤を添加することを特徴とするものである。

ここで、耐酸化性向上剤とは、非水電解液、特に非環状エステルを含む電解液の耐酸化性を向上させるものであって、非環状エステルのエステル交換反応によって生じたメトキシ基やエトキシ基と選択的に反応することによって、メトキシ基やエトキシ基を消費して、電解液の分解反応を阻止するものをいう。具体的には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとプロピオン酸メチルを30：50：20の体積比に混合した溶媒にLiPF₆を1モル/リットルとなるように添加した標準電解液に対して3重量%加えた場合の添加前と添加後において、80℃の高温下で白金電極を作用極、リチウム金属を参照極と対極に用いてサイクリックボルタンメトリーを行い、このサイクリックボルタンメトリーにより、電解液の分解に起因する酸化電流が10 μA cm⁻²になる電圧を比較し、添加後に電圧が添加前よりも高くなるかどうかを目安として判断することができる。

好ましい耐酸化性向上剤としては、脂肪族炭化水素の基本骨格にアリアル基を3個以上、好ましくは3個-8個、更に好ましくは3個-5個置換したアリアル置換アルキル化合物である耐酸化性向上剤が挙げられる。

アリアル基は、環状エステルのエステル交換反応によって生じたメトキシ基やエトキシ基と選択的に反応し、メトキシ基やエトキシ基を消費することによって、電解液の分解反応を有意に阻止する。

ここでアリアル基とは、1以上の芳香族環を含むか、1以上の芳香族環から構成される基をいう。芳香族環は、S、N、O、Pから選択されるヘテロ原子を含む複素環であってもよく、また、偽芳香族 (pseudoaromatic) であってもよい。偽芳香族とは、正確な意味では芳香族ではないが、電子の非局在化により芳香族と同様にふるまう基、たとえば、フラン、チオフェン、ピロールなどをいう。

芳香族環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、1-ベンジルナフタレン、アントラセン、ジヒドロアントラセン、ピリジン、4-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリミジン、インドール、インドリジン、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キ

ノキサリン、カルバゾールなどが挙げられる。

アリール基は、ハロゲン原子、炭素数 1 - 5 のアルキル基、炭素数 1 - 5 のアルコキシ基などによって置換されていてもよく、これらの置換基の置換位置は特に限定されない。

- 5 好ましくは、アリール基は、置換または無置換のフェニル基であり、更に好ましくは無置換のフェニル基である。

基本骨格となる脂肪族炭化水素は、好ましくは炭素数 1 - 20、更に好ましくは 1 - 10、より好ましくは 1 - 5 の直鎖または分枝鎖のアルキル化合物である。

- さらに好ましい耐酸化性向上剤としては、下記の式 (1) で示される耐酸化性向上剤が挙げられる。



- (式中 A r はアリール基；R 1 は水素原子、アリール基、低級アルキル基から成る群から選択される基である)

上記においてアリール基の定義は先に記載したとおりである。

- 上記において低級アルキル基とは、炭素数が 1 - 10 の直鎖または分枝鎖のアルキル基または炭素数が 3 - 10 の直鎖または分枝鎖のシクロアルキル基をいい、直鎖または分枝鎖のアルキル基が好ましい。好ましくは、低級アルキル基の炭素数は 1 - 5、より好ましくは 1 - 3 である。

低級アルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、炭素数 1 - 5 のアルコキシ基、などによって置換されていてもよく、これらの置換基の置換位置は特に限定されない。置換基としては、特にアリール基が好ましく、アリール基の定義は先に記載したとおりである。

- 25 好ましい式 (1) の化合物には、置換または無置換のトリフェニルメタン、トリフェニルエタン、トリフェニルプロパン、トリフェニルブタン、トリフェニルペンタン、テトラフェニルメタン、テトラフェニルエタン、テトラフェニルプロパン、テトラフェニルブタン、テトラフェニルペンタン、ペンタフェニルエタン、ペンタフェニルプロパン、ペンタフェニルブタン、ペンタフェニルペンタンなど

が挙げられる。フェニル基の置換位置は特に限定されない。これらの中でも特に無置換のトリフェニルメタン、テトラフェニルメタンが好ましい。

耐酸化性向上剤は、非水電解液の総重量に対して0.1～20重量%の範囲で添加することが好ましい。これにより、電解液の耐酸化分解性が向上し、高温で
5 保存しても高い信頼性を有する優れた電池を提供することができる。

本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 （米国特許第4302518号明細書）、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ （特開昭63-299056号公報）、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}$ 、 V 、 Mn 、
10 Fe ）、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}$ 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Fe 、 Zr ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ti 、 Zr 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb ）

（ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $f=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$ 、 $0\leq c\leq 1$ ）があげられ
15 る。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

本発明で用いるようなリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質はリチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物とコバルト、マンガンあるいはニッケル等遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物等を所望の組成に応じて粉碎混合し、焼成する方法や溶液反応により合成することができる。特に焼成法が好まし
20 く、焼成温度は、混合された化合物の一部が分解、熔融する温度の250～1500℃であればよい。焼成時間は1～80時間であることが好ましい。焼成ガス雰囲気としては、空气中、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれでもよく特に限定されない。

本発明においては、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。例えば、充
25 放電時の膨張収縮挙動が反対のものを用いることができる。放電時（リチウムイオン挿入時）に膨張し、充電時（リチウムイオン放出時）に収縮する正極活物質の好ましい例はスピネル型リチウム含有マンガン酸化物であり、放電時（リチウムイオン挿入時）に収縮し、充電時（リチウムイオン放出時）に膨張する正極活物質の好ましい例はリチウム含有コバルト酸化物である。スピネル型リチウム含

有マンガン酸化物の好ましい構造式としては、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) であり、リチウム含有コバルト酸化物の好ましい例としては $Li_{1-x}CoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) である。

本発明における正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を
5 起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛
など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラ
ック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブ
ラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ
化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタ
10 ン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あ
るいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合
物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレ
ンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されな
いが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンや
15 グラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポ
リマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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）、テトラフルオロエチ
レン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフル
20 オロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロア
ルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニルデン-ヘキサフルオロ
プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、
エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリ
フルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレ
25 ン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロ
トリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフル
オロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフ
ルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事がで
きる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポ

リテトラフルオロエチレン (PTFE) である。

正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500 μ mのものが用いられる。

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせで用いてもよい。

15 リチウム合金としては、Li-Al (米国特許4002492号公報等)、Li-Al-Mn、Li-Al-Mg、Li-Al-Sn、Li-Al-In、Li-Al-Cd、Li-Al-Te、Li-Ga (特開昭60-257072号)、Li-Cd、Li-In、Li-Pb、Li-Bi、Li-Mg、などが挙げられる。この場合、リチウムの含有量は10%以上であることが好ましい。

20 合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などが挙げられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。

炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維 (ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素、有機物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせで用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。尚、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC、B₄Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0～10重量%が好ましい。

無機化合物としては例えば、スズ化合物、珪素化合物、無機酸化物としては、例えば、チタン酸化物類、タングステン酸化物類、モリブデン酸化物類、ニオブ酸化物類、バナジウム酸化物類、鉄酸化物類等が挙げられる。また、無機カルコゲナイドとしては、例えば、硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等が挙げられ

5 る。有機高分子化合物としては、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物、窒化物としては、コバルト窒化物類、銅窒化物類、ニッケル窒化物類、鉄窒化物類、マンガン窒化物類等を用いることができる。

これらの負極材料を複合して用いても良く、例えば、炭素と合金、炭素と無機化合物などの組み合わせが考えられる。

10 本発明で用いられる炭素材料の平均粒子サイズは0.1～60 μm が好ましい。より好ましくは、0.5～30 μm である。比表面積は1～10 m^2/g であることが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔(d002)が3.35～3.40 \AA でc軸方向の結晶子の大きさ(LC)が100 \AA 以上の黒鉛が好ましい。

15 本発明においては正極活物質にLiが含有されているため、Liを含有しない負極材料(炭素など)を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量(負極材100重量部に対し、0.01～10重量部程度)のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材に含有させたLiで補充することができるので好ましい。上

20 記のように負極材にLiを含有させるには、例えば、負極材を圧着した集電体上に加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーピングさせたりすればよい。

負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤同様、構成させた電池において、

25 化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもしなくてもよい。

負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであって

もよいが、本発明において好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマ

一である。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、

5 フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTF

10 E)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。より好ましくは、ステレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

15 負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、

20 表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力

25 増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

本発明における正極・負極は、正極活物質あるいは負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着や導電性、サイクル特性、充放電効率の改良等の目的で導入する下塗り層や、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を
5 持たない粒子などを含む事ができる。

本発明における非水電解液は、少なくとも1種以上の非環状エステルを含む非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。

非環状エステルとしてはジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類が挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類が好ましい。
10

非水溶媒は、このほかにエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を含んでいてもよく、これらの一種または二種以上を混合して使用してもよい。なかでも環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと非環状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系を主成分とすることが好ましい。
15
20
25

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、
 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、
 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、
 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (特開昭57-7
5 4974号公報)、低級脂肪族カルボン酸リチウム (特開昭60-41, 733
号公報)、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (特開昭60-247265号公報)、
クロロランリチウム (特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸
リチウム (特開昭61-214376号公報) 等を挙げることができ、これら
使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、
10 特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメ
チルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液
である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物
質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。リチウム
15 塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が
好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

また、上記電解液には必要に応じて、良好な充放電特性を得る目的で、2-メ
チルフラン、チオフェン (特開昭61-161673号公報)、ピロール (特開
平3-59963号公報)、アニリン (特開昭60-79677号公報)、クラ
20 ウンエーテル、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、
環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニ
トロベンゼン誘導体、含窒素芳香族複素環化合物 (特開平9-204932号公
報) などの有機添加物を溶解させてもよい。この電解液は、通常、多孔性ポリマ
ー、ガラスフィルタ、不織布などのようなセパレータに含浸あるいは充填させて
25 使用される。

また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三
弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をも
たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いること

もできる。上記有機固体電解質とは、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、ポリホスファゼン、ポロアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機会的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01~1 μmであるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10~300 μmが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャスト法、ディップ法及びスキーズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布層を集電

体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されていても良い。合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入放出に係わる物質の他に、結着剤の導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。

また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

- 10 ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で 2000 ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ
- 15 00 ppm 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ が好ましい。プレス温度は、室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。負極シートに対する正極
- 20 シートの幅の比率は、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましい。特に、 $0.95 \sim 1.0$ が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

尚、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

本発明の好ましい組み合わせは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $0 \leq x \leq 1$ ）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作

られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料としてはリチウム金属単独ではなく、合金、炭素質材料等少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに

5 用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さら

10 に、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいはそれらに酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどの脂肪族カルボン酸エステル化合物を加えた組み合わせ、リチウム塩として、 $LiPF_6$ を含むことが好ましい。さらに、セパレータとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組み合わせが好ましい。電池

15 の形状は、円筒形、扁平形、薄形、角形など、どのような形状でもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレータ）を備えることが好ましい。

実施例

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

20 (実施例1)

図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極

25 からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板等について詳しく説明する。

正極は Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 $900^\circ C$ で10時間焼成して合

成した LiCoO_2 の粉末の重量に対して、アセチレンブラック 3%、フッ素樹脂系結着剤 7% を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。厚さ $30\ \mu\text{m}$ のアルミ箔に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ $0.18\ \text{mm}$ 、幅 $37\ \text{mm}$ 、長さ $390\ \text{mm}$ の正極板とした。

- 5 負極はメソフェーズ小球体を 2800°C の高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチレン／ブタジエンゴム 5% を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ $0.02\ \text{mm}$ の Cu 箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ $0.20\ \text{mm}$ 、幅 $39\ \text{mm}$ 、長さ $420\ \text{mm}$ の負極板とした。

そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ $0.025\ \text{mm}$ 、幅 $45\ \text{mm}$ 、長さ $950\ \text{mm}$ のポリプロピレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径 $17.0\ \text{mm}$ 、高さ $50.0\ \text{mm}$ の電池ケースに納入した。

- 15 電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとプロピオン酸メチルとを $30:50:20$ の体積比で混合した溶媒に $1\ \text{mol/l}$ の LiPF_6 を溶解し、これにトリフェニルメタン、テトラフェニルメタンをそれぞれ電解液の総重量の 2 重量% 添加し、これを注液した後封口し、本発明の電池 1 及び 2 とした。

20 (比較例)

上記のトリフェニルメタン又はテトラフェニルメタンを加えていない電解液を用いた以外は、(実施例 1) と同様の電池を構成し、これを比較の電池 3 とした。

- 次に本発明の電池 1 及び 2 と比較の電池 3 を各 5 セルずつ用意して、環境温度 20°C で、充電電圧 $4.2\ \text{V}$ 、充電時間 2 時間の制限電流 $500\ \text{mA}$ の定電圧充電を行った充電状態の電池の $1\ \text{A}$ での放電特性を調べた後、充電状態で 80°C の恒温槽に 15 日間保存し、保存後の電池についても同様の条件で充電、放電を行い保存後の容量回復率（保存後の容量／保存前の容量 $\times 100$ (%)）を求めた結果を (表 1) に示す。

表 1

No.	添加有機化合物	保存後回復率
1	トリフェニルメタン	90.8
2	テトラフェニルメタン	89.9
3	なし	65.2

(表 1) から、本発明の電池 1 及び 2 の保存後の容量維持率は添加剤を加えない電池 3 の 65.2% に比べて 85% 以上と非常に良いことがわかった。

- 5 以上のように、明らかに (表 1) に示した添加有機化合物の効果が有ることがわかった。また、この添加有機化合物の含有量に対する検討を行った結果、0.1 重量% 以上で 20 重量% 以下であることが好ましいことがわかった。この範囲において電池の保存後の容量維持率に好ましい効果が現れ、また、電解液自身の電気伝導度の減少による電池の放電特性の悪下を防止することができる。

10 産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、少なくとも 1 種以上の非環状エステルを含む非水溶媒に耐酸化性向上剤を添加することによって、高温保存特性のよい電池を提供することができる。

請求の範囲

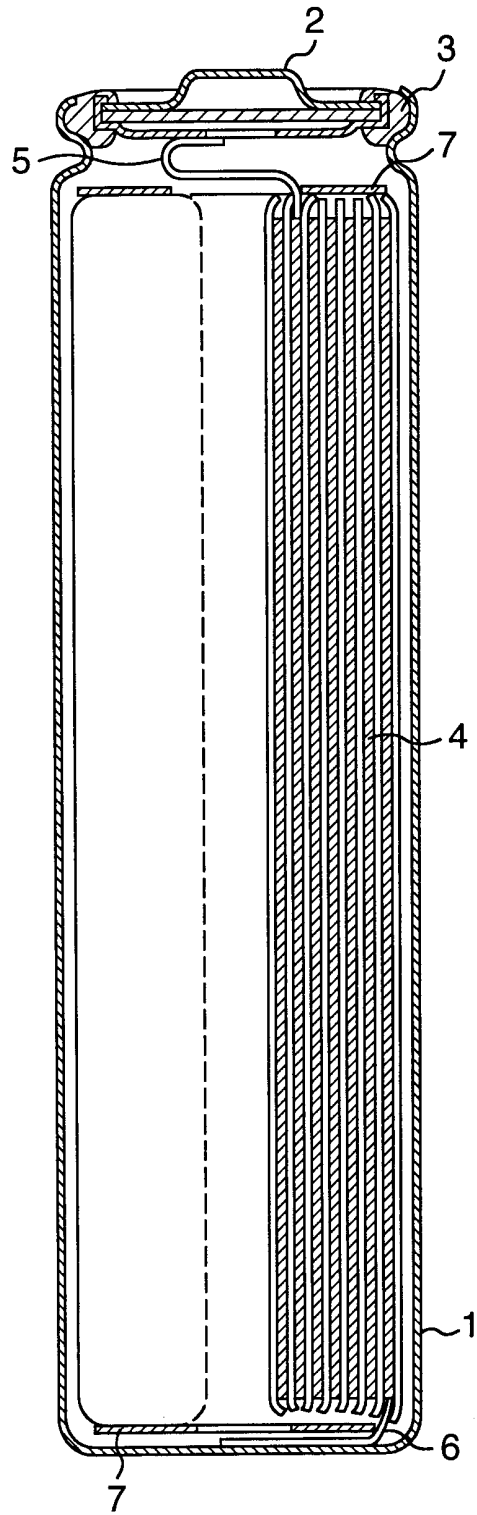
1. リチウム含有酸化物を含む正極；
リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を含む負極；および
- 5 少なくとも1種の非環状エステルを含む非水溶媒と、耐酸化性向上剤とを含む非水電解液；
を含む非水電解液二次電池。
2. 耐酸化性向上剤がアルキル基3個以上をアリール基で置換したアリール置換アルキル化合物である請求項1記載の非水電解液二次電池。
- 10 3. 耐酸化性向上剤が式(1)で示される請求項1記載の非水電解液二次電池。



- (式中A rはアリール基、R 1は水素原子、アリール基、低級アルキル基から成
- 15 る群から選択される基である)

4. 耐酸化性向上剤が置換または無置換のトリフェニルメタン、トリフェニルエタン、トリフェニルプロパン、トリフェニルブタン、トリフェニルペンタン、テトラフェニルメタン、テトラフェニルエタン、テトラフェニルプロパン、テトラフェニルブタン、テトラフェニルペンタン、ペンタフェニルエタン、ペンタフェニルプロパン、ペンタフェニルブタン、ペンタフェニルペンタンから成る群から
- 20 選択される請求項1に記載の非水電解液二次電池。
5. 耐酸化性向上剤がトリフェニルメタンまたはテトラフェニルメタンである請求項1に記載の非水電解質二次電池。
6. 非水電解液中の耐酸化性向上剤の総量が、電解液の総重量中0.1～20
- 25 重量%の範囲である請求項1に記載の非水電解液二次電池。
7. 前記非環状エステルが炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷. H01M 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. H01M 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	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DIALOG FILE352 (WPI/J) aryl, phenyl, IC=H01M-010/40

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-74537, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims 1 to 4; Par. No. 0024, etc. (Family: none)	1-7
X	JP, 10-284120, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 23 October, 1998 (23.10.98), Claims 1 to 5; Par. No. 0006; implementation example, etc. (Family: none)	1, 6, 7
X	JP, 6-203873, A (Haibaru K.K.), 22 July, 1994 (22.07.94), Claim 1; Par. Nos. 0005 to 0007, etc. (Family: none)	1, 6, 7
X	JP, 7-50175, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 21 February, 1995 (21.02.95), Claim 1; Par. Nos. 0003 to 0008; implementation example, etc. (Family: none)	1, 6, 7
X	JP, 8-138741, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 May, 1996 (31.05.96),	1, 6, 7

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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
07 September, 2000 (07.09.00)Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims 1 to 5; Par. No. 0013, etc. (Family: none)	
X	JP, 5-47416, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 February, 1993 (26.02.93), Claim 1; Par. Nos. 0004, 0006, 0018, etc. (Family: none)	1,6
X	JP, 4-337258, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 November, 1992 (25.11.92), Claim 1; Par. Nos. 0006, 0007, etc. (Family: none)	1,6
X	JP, 3-8270, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 January, 1991 (16.01.91), Claim 1; page 2, upper right column to page 3, upper left column, etc. (Family: none)	1,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 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 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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000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)

DIALOG FILE352 (WPI/J) aryl, phenyl, IC=H01M-010/40

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-74537, A, (富士写真フィルム株式会社)、17.3月.1998(17.03.98) 請求項1-4, 段落0024など (ファミリーなし)	1-7
X	JP, 10-284120, A, (日本電信電話株式会社)、23.10月.1998(23.10.98) 請求項1-5, 段落0006, 実施例など (ファミリーなし)	1, 6, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.09.00

国際調査報告の発送日 19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4 X 9445
 植前 充司
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-203873, A, (有限会社ハイバル)、22. 7月. 1994 (22. 07. 94) 請求項 1、段落0005-0007など (ファミリーなし)	1, 6, 7
X	JP, 7-50175, A, (日本電信電話株式会社)、21. 2月. 1995 (21. 02. 95) 請求項 1、段落0003-0008、実施例など (ファミリーなし)	1, 6, 7
X	JP, 8-138741, A, (日本電池株式会社)、31. 5月. 1996 (31. 05. 96) 請求項 1 - 5、段落0013など (ファミリーなし)	1, 6, 7
X	JP, 5-47416, A, (三洋電機株式会社)、26. 2月. 1993 (26. 02. 93) 請求項 1、段落0004, 0006, 0018など (ファミリーなし)	1, 6
X	JP, 4-337258, A, (三洋電機株式会社)、25. 11月. 1992 (25. 11. 92) 請求項 1、段落, 0006, 0007など (ファミリーなし)	1, 6
X	JP, 3-8270, A, (三洋電機株式会社)、16. 1月. 1991 (16. 01. 91) 請求項 1、第 2 頁右上欄 - 第 3 頁左上欄など (ファミリーなし)	1, 6