

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-73367

(P2010-73367A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-236991 (P2008-236991)
(22) 出願日 平成20年9月16日 (2008.9.16)

(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南1丁目7番1号
(74) 代理人 100082762
弁理士 杉浦 正知
(72) 発明者 吉村 謙太郎
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
式会社内
(72) 発明者 窪田 忠彦
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
式会社内
(72) 発明者 小谷 徹
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
式会社内

最終頁に続く

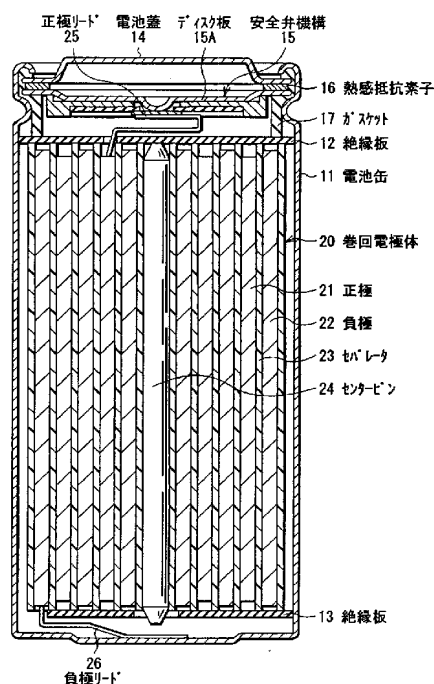
(54) 【発明の名称】 非水電解質および非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】高温特性を改善できる非水電解質電池を提供する

【解決手段】非水電解質電池は、一対の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、シアノ基を3つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

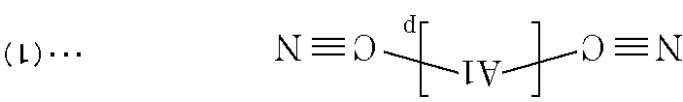
【請求項 1】

シアノ基を 3 つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含む非水電解質。

【請求項 2】

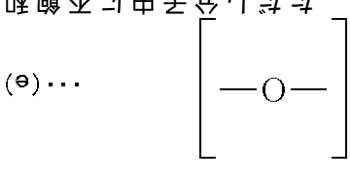
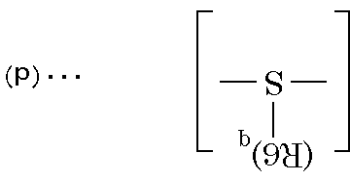
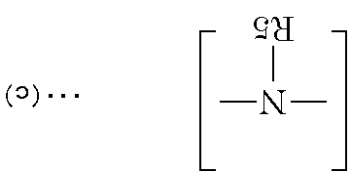
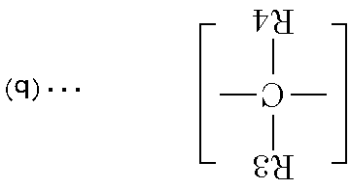
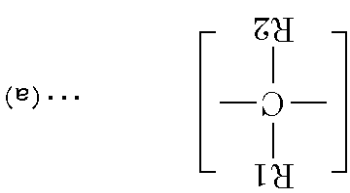
上記脂肪族シアノ化合物は、式 (1) で表される化合物、式 (2) で表される化合物、式 (3) で表される化合物および式 (4) で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である非水電解質。

【化 1】



(式中、A1 は、式 (a) で表される官能基、式 (b) で表される官能基、式 (c) で表される官能基、式 (d) で表される官能基、式 (e) で表される官能基からなる官能基群の少なくとも 1 つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

【化 2】



ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R1 ~ R6 のうちの少なくとも何れかが存在し得ない場合、上記連結基は、適正な官能基数を有する。

R1 ~ R5 は、それぞれ独立して、シアノ基 (CN)、側鎖をシアノ基 (CN) で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少

10

20

30

40

50

なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

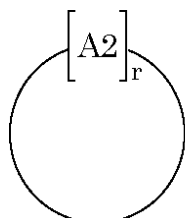
R 1 ~ R 5 であって、上記連結基に含まれるものの中の少なくとも 1 つはシアノ基 (C N)、または側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基である。

R 6 は、酸素 (O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

p は、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基の数を表し、 1 ~ 1 2 の整数を表す。

q は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 3】

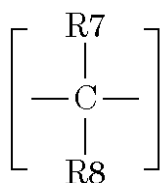


... (2)

10

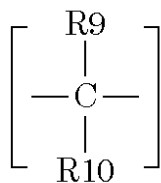
(式中、A 2 は、式 (f) で表される官能基、式 (g) で表される官能基、式 (h) で表される官能基、式 (i) で表される官能基、式 (j) で表される官能基からなる官能基群のうち少なくとも 1 つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

【化 4】



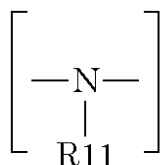
... (f)

20

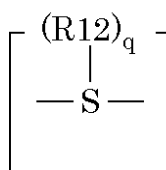


... (g)

30

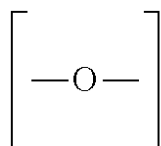


... (h)



... (i)

40



... (j)

ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R 7 ~ R 1 2 の少なくとも何れかが存在し得

50

ない場合、上記連結基は適正な官能基数を有する。

R 7 ~ R 1 1 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも 1 部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

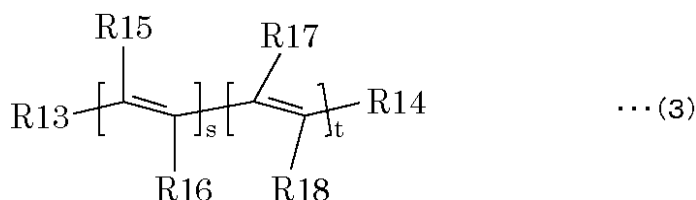
R 7 ~ R 1 1 であって、上記連結基に含まれるもののうちの少なくとも 3 つは、シアノ基 (C N) または側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基である。

R 1 2 は、それぞれ独立して、酸素 (O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

r は、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基数を表し、3 ~ 7 の整数を表す。

q は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 5】



(式中、R 1 5 ~ R 1 6 を含むユニットおよび R 1 7 ~ R 1 8 を含むユニットは、単独あるいはその組み合わせを示し、組み合わせの場合、ランダムな組み合わせであってもよい。

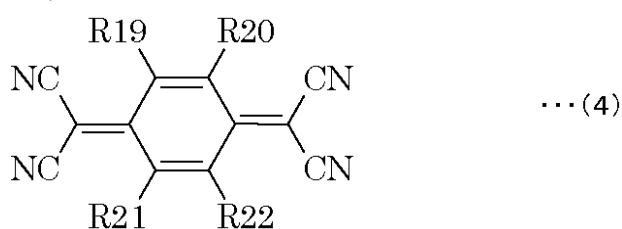
R 1 3 ~ R 1 8 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも 1 部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R 1 3 ~ R 1 8 は、シアノ基 (C N) または側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基を少なくとも 3 つ含む。

s は 0 ~ 3 の整数を表す。

t は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 6】



(式中、R 1 9、R 2 0、R 2 1 および R 2 2 は、それぞれ独立して、水素 (H)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。)

【請求項 3】

上記脂肪族シアノ化合物を 0 . 0 1 w t % 以上 2 0 w t % 以下の範囲で含む請求項 1 記載の非水電解質。

【請求項 4】

上記脂肪族シアノ化合物を 0 . 1 w t % 以上 1 0 w t % 以下の範囲で含む請求項 1 記載の非水電解質。

【請求項 5】

正極および負極と、非水電解質と、セパレータとを備え、

上記非水電解質は、シアノ基を 3 つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含む非水電解質電池。

【請求項 6】

上記正極は、リチウムおよび遷移金属を少なくとも有するリチウム複合酸化物と、該リ

10

20

30

40

50

チウム複合酸化物の表面の少なくとも一部に設けられた被覆層とを有する被覆粒子を含む請求項 5 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】

上記リチウム複合酸化物は、リチウムとコバルトとを少なくとも有するものである請求項 6 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】

上記セパレータは、ポリエチレンと、

ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミドおよびポリアクリロニトリルのうちの少なくとも何れかとを含むものである請求項 5 記載の非水電解質電池。

10

【請求項 9】

上記セパレータは、ポリエチレン層と、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミドおよびポリアクリロニトリルのうちの少なくとも何れかからなる層とが積層されたものである請求項 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】

上記セパレータは、2 層または 3 層構造である請求項 9 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】

ハロゲン原子を含む環状炭酸エステル誘導体が、上記非水電解質中に 0.1 wt % 以上 30 wt % 以下の割合で含む請求項 5 記載の非水電解質電池。

20

【請求項 12】

上記ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンのうちの少なくとも何れかである請求項 10 記載の非水電解質電池。

【請求項 13】

一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.25 ~ 4.80 V である請求項 5 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

この発明は、非水電解質および非水電解質電池に関する。さらに詳しくは、リチウム (Li) を含有する正極活物質を用いた非水電解質二次電池、これに用いる非水電解質に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電子技術のめざましい発達により、携帯電話やノートブックコンピュータなどの電子機器は高度情報化社会を支える基盤技術と認知され始めた。また、これらの電子機器の高機能化に関する研究開発が精力的に進められており、これらの電子機器の消費電力も比例して増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は長時間の駆動が求められており、駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が必然的に望まれてきた。また、環境面の配慮からサイクル寿命の延命についても望まれてきた。

40

【0003】

電子機器に内蔵される電池の占有体積や質量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。現在では、リチウムイオン二次電池が優れたエネルギー密度を有することから、殆どの機器に内蔵されるに至っている。

【0004】

通常、リチウムイオン二次電池では、正極にはコバルト酸リチウム、負極には炭素材料が使用されており、作動電圧が 4.2 V から 2.5 V の範囲で用いられている。単電池において、端子電圧を 4.2 V まで上げられるのは、非水電解質材料やセパレータなどの優れた電気化学的安定性によるところが大きい。

50

【 0 0 0 5 】

このようなリチウムイオン二次電池のさらなる高性能化、用途拡大を目的として多くの検討が進められている。その一つとして、例えば、充電電圧を高めるなどの方法で、コバルト酸リチウムをはじめとする正極活物質のエネルギー密度を高め、リチウムイオン二次電池の高容量化を図ることが検討されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、高容量で充放電を繰り返した場合、特に高温領域では、正極と物理的に接触する電解液が、酸化分解されてガスを発生するため、電池膨れ、破裂や漏液などの不良を引き起こす問題があった。また、活物質に含まれる遷移金属が、電解液中に溶出して負極上に析出、微小内部短絡（ショート）に至るため、安全性を著しく損なうだけでなく、容量劣化を起こし、電池寿命が短くなってしまう問題があった。

10

【 0 0 0 7 】

これらの問題に対して、電池特性を改善する様々な方法が検討されている。例えば、特許文献 1 ～ 特許文献 2 に記載されているように、正極活物質を改質することでその化学的安定性を向上させ、電解液への遷移金属溶出などを抑制し、電池特性を改善する方法が検討されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 には、正極電極の表面に金属酸化物を被覆することにより、サイクル特性を改善する方法が記載されている。特許文献 2 には、正極活物質の表面に金属酸化物被覆を形成することで、電解液中への遷移金属溶出を抑制し、電池寿命を向上させる方法が記載されている。

20

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特許第 3 1 7 2 3 8 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 1 9 5 5 1 7 号公報

【 0 0 1 0 】

また、例えば、特許文献 3 ～ 6 に記載されているように、非水電解液中に特別な機能を付与した化合物を添加することで、正極、負極、または両方の電極上に緻密な被膜を形成させ、特に高温下での電池容量の劣化を防止する方法が広く用いられている。

【 0 0 1 1 】

特許文献 3 には、電極にフタルイミド化合物を含有させ、電解液に溶解した該化合物が正極、または負極に吸着することで、正極では遷移金属溶出抑制効果が得られ、負極では、溶出した金属の析出を防止することで、高温下での電池特性が改善すると記載されている。特許文献 4 には、シアノ基を含む電子吸引基で置換した不飽和化合物が負極で良好な被膜を形成するため、電池特性を改善すると記載されている。

30

【 0 0 1 2 】

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 7 0 1 8 1 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 8 6 2 4 8 号公報

【 0 0 1 3 】

特許文献 5 ～ 6 には、脂肪族、芳香族を問わずニトリル誘導体を添加することで電池特性が改善されると記載されている。特許文献 5 には、同時に 1, 3 - プロパンスルホン、エチレンサルファイトを添加することで電池の缶腐食が抑制され電池寿命が向上すると記載されている。一方、特許文献 6 には、同時に環状または鎖状エステル、およびラクトンなどの混合溶媒を使用すれば高温保存時の電池膨れを抑制できると記載されている。

40

【 0 0 1 4 】

【特許文献 5】特開 2 0 0 4 - 1 7 9 1 4 6 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 5 - 7 2 0 0 3 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

しかしながら、特許文献 1 ～ 2 に記載されているように、正極活物質に含まれる遷移金

50

属酸化物を安定化するだけでは、一度正極から溶出した遷移金属は、すべてセパレータに沈着するか、負極に析出し、容量劣化の改善は図れても効果は不十分である。また、充電状態において高い酸化状態にある正極表面が十分に活性を維持するために、正極表面と物理的に接触する電解液、セパレータの分解によるガス発生が大きいという課題があった。

【0016】

特許文献3、5、6に記載されているように、電解液中に、正極に含まれる遷移金属化合物と錯形成すると推察される含窒素系化合物を添加する場合には、次のような問題がある。特に開回路電圧が4.2Vより高い電圧では、逆にその作用が引き金となって正極から遷移金属が激しく溶出するなど、効果が得られない場合が多い。また、多くの含窒素系化合物は負極側で還元され、インピーダンスを増加させ好ましくない。

10

【0017】

特許文献4に記載されているように、充電後の開回路電圧が4.2V以下の電池において負極に被膜を形成する目的で、電子吸引基で置換した不飽和結合を有する化合物を添加する場合、特に高温下では逆にインピーダンスが大きく上昇するなど課題があった。

【0018】

このように正極活物質を改質することで電解液中での安定性を高める方法や、電解液中に含まれる機能性化合物を利用することで電池の劣化を防ぐ手法は、高容量と優れた高温特性をもつ二次電池を実現する上でまだまだ不十分な場合が多い。

【0019】

また、特許文献1～6に記載の技術を組み合わせれば、電池特性改善の観点でより高い効果を得られることが期待されるが、実際に検討した結果、組み合わせによっては、高温環境下や充電後の電圧が4.25V以上に設定されている電池において、逆に正極が腐食されるなどにより、電池特性が著しく劣化してしまう。また、充放電サイクル中、電池の内部抵抗が著しく上昇し容量劣化が起こる場合がほとんどである。

20

【0020】

したがって、この発明の目的は、高温特性を改善できる非水電解質および非水電解質電池を提供することにある。また、この発明の目的は、充電電圧が4.25V以上に設定することにより、エネルギー密度を向上できるとともに、優れた高温特性も得ることができる非水電解質電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0021】

上述した課題を解決するために、第1の発明は、シアノ基を3つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含む非水電解質である。

【0022】

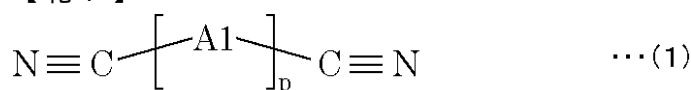
第1発明では、非水電解質は、シアノ基を3つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含むので、電池に用いた場合に、高温下の電池特性を改善できる。

【0023】

第1の発明では、脂肪族シアノ化合物は、式(1)で表される化合物、式(2)で表される化合物、式(3)で表される化合物および式(4)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

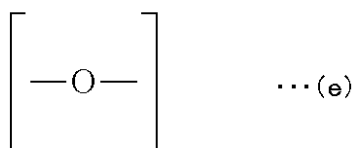
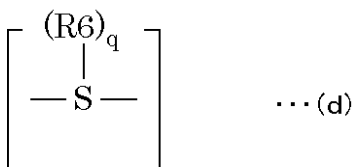
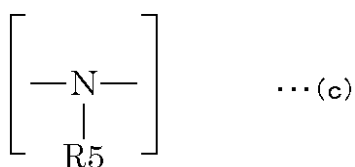
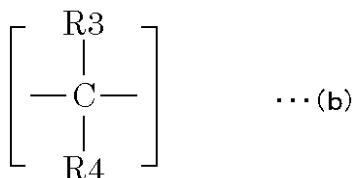
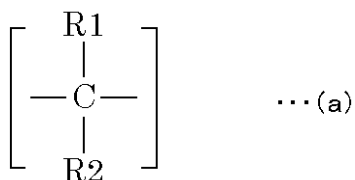
40

【化7】



(式中、A1は、式(a)で表される官能基、式(b)で表される官能基、式(c)で表される官能基、式(d)で表される官能基、式(e)で表される官能基からなる官能基群の少なくとも1つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

【化 8】



10

20

30

40

50

ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R 1 ~ R 6 のうちの少なくとも何れかが存在し得ない場合、上記連結基は、適正な官能基数を有する。

R 1 ~ R 5 は、それぞれ独立して、シアノ基、側鎖をシアノ基で置換した官能基、水素(H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

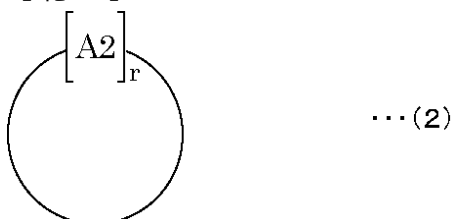
R 1 ~ R 5 であって、上記連結基に含まれるもののうちの少なくとも1つはシアノ基、または側鎖をシアノ基で置換した官能基である。

R 6 は、酸素(O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

p は、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基の数を表し、1 ~ 12 の整数を表す。

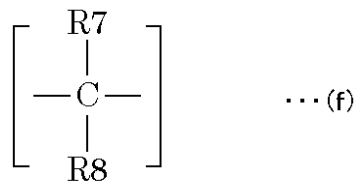
q は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 9】

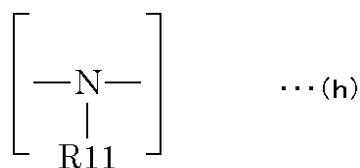
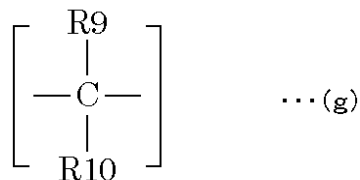


(式中、A₂は、式(f)で表される官能基、式(g)で表される官能基、式(h)で表される官能基、式(i)で表される官能基、式(j)で表される官能基からなる官能基群のうち少なくとも1つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

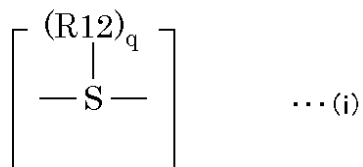
【化10】



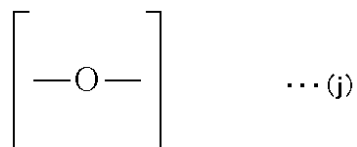
10



20



30



ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R₇～R₁₂の少なくとも何れかが存在し得ない場合、上記連結基は適正な官能基数を有する。

R₇～R₁₁は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)、側鎖をシアノ基で置換した官能基、水素(H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも1部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R₇～R₁₁であって、上記連結基に含まれるものの中の少なくとも3つは、シアノ基または側鎖をシアノ基で置換した官能基である。

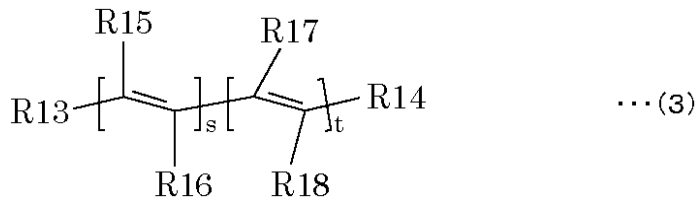
40

R₁₂は、それぞれ独立して、酸素(O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも1部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

rは、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基の数を表し、3～7の整数を表す。

qは0～2の整数を表す。)

【化 1 1】



(式中、R 1 5 ~ R 1 6 を含むユニットおよび R 1 7 ~ R 1 8 を含むユニットは、単独あるいはその組み合わせを示し、組み合わせの場合、ランダムな組み合わせであってもよい。

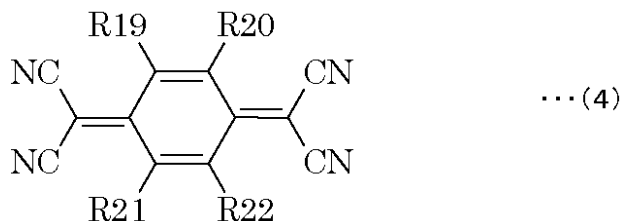
R 1 3 ~ R 1 8 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、側鎖をシアノ基で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも 1 部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R 1 3 ~ R 1 8 は、シアノ基 (C N) または側鎖をシアノ基で置換した官能基を少なくとも 3 つ含む。

s は 0 ~ 3 の整数を表す。

t は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 1 2】



(式中、R 1 9、R 2 0、R 2 1 および R 2 2 は、それぞれ独立して、水素 (H)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。)

【 0 0 2 4】

第 2 の発明は、正極および負極と、非水電解質と、セパレータとを備え、非水電解質は、シアノ基を 3 つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含む非水電解質電池である。

【 0 0 2 5】

第 2 の発明では、非水電解質は、シアノ基を 3 つ以上有し、直鎖または環状構造を有する脂肪族シアノ化合物を含むので、電池に用いた場合に、高温下の電池特性を改善できる。

【 0 0 2 6】

第 2 の発明では、さらに、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4 . 2 5 V 以上 4 . 8 0 V 以下であるようにすると、高いエネルギー密度が得られるとともに、高温下の電池特性を改善できる。

【発明の効果】

【 0 0 2 7】

第 1 の発明および第 2 の発明によれば、優れた高温特性を得ることができる。また、第 2 の発明によれば、充電電圧を 4 . 2 5 V 以上に設定することにより、エネルギー密度を向上できるとともに、優れた高温特性も得ることができる非水電解質電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 8】

(第 1 の実施の形態)

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図 1 はこの発明の第 1 の実施の形態による非水電解質電池の断面構造を表すものである。この非水電解質電池は、電極反応物質としてリチウム (L i) を用い、負極の容量が、リチウムの吸蔵お

10

20

30

40

50

よび放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 2 9 】

この非水電解質電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、一对の帯状の正極 2 1 と帯状の負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 1 1 の内部には、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2 および絶縁板 1 3 がそれぞれ配置されている。

【 0 0 3 0 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 1 6 とが、ガスケット 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。

【 0 0 3 1 】

電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡または外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。

【 0 0 3 2 】

熱感抵抗素子 1 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【 0 0 3 3 】

巻回電極体 2 0 の中心には例えばセンターピン 2 4 が挿入されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 には、アルミニウムなどよりなる正極リード 2 5 が接続されている。負極 2 2 には、ニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は、安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0 0 3 4 】

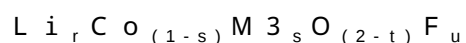
図 2 は図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表すものである。正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B が設けられた領域を有するにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料の 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じてグラファイトなどの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んで構成されている。

【 0 0 3 5 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、化 1 に示した平均組成で表される層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物を用いることができる。エネルギー密度を高くすることができるからである。このようなりチウム複合酸化物について具体的に例を挙げれば、 $\text{Li}_{1-a}\text{CoO}_2$ ($a < 1$) あるいは $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$ ($c_1 < 1$, $0 < c_2 < 0.5$) などがある。

【 0 0 3 6 】

(化 1)



(式中、M 3 は、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少な

10

20

30

40

50

くとも1種を表す。 r 、 s 、 t および u は、 $0 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 r の値は完全放電状態における値を表している。)

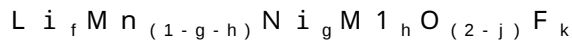
【0037】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、更に、これらの正極材料に加えて、他の正極材料を混合して用いてもよい。他の正極材料としては、例えば、他のリチウム酸化物、リチウム硫化物あるいは他のリチウムを含む層間化合物（例を挙げると、化2または化3に示した平均組成で表される層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、化4に示した平均組成で表されるスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、および化5に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩など）が挙げられる。

10

【0038】

(化2)

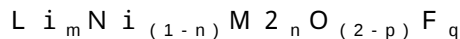


(式中、 $M1$ は、コバルト(Co)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 f 、 g 、 h 、 j および k は、 $0 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 \leq j \leq 0.2$ 、 $0 \leq k \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 f の値は完全放電状態における値を表している。)

20

【0039】

(化3)

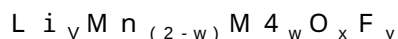


(式中、 $M2$ は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 m 、 n 、 p および q は、 $0 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 m の値は完全放電状態における値を表している。)

30

【0040】

(化4)

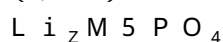


(式中、 $M4$ は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタンゲステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 v 、 w 、 x および y は、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 v の値は完全放電状態における値を表している。)

40

【0041】

(化5)



(式中、 $M5$ は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タンゲステン(W)およびジルコニウム(Zr)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 z は、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 z の値は完全放電状態に

50

おける値を表している。)

【0042】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、芯粒子となるリチウム複合酸化物粒子と、リチウム複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に設けられた被覆層とを有する被覆粒子を用いてもよい。被覆粒子を用いることで電池特性を向上できる。

【0043】

リチウム複合酸化物粒子は、例えば、リチウムと、遷移金属とを少なくとも含むものである。遷移金属としては、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)および(Fe)からなる群のうちの少なくとも1種が挙げられる。例えば、上述の化1～化5で表されるリチウム複合酸化物粒子が挙げられる。

10

【0044】

被覆層は、芯粒子となるリチウム複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に設けられたものであり、芯粒子となるリチウム複合酸化物粒子とは異なる組成元素または組成比を有するものである。

【0045】

被覆層としては、例えば、酸化物や遷移金属化合物などを含むものが挙げられる。具体的には、被覆層としては、例えば、リチウム(Li)とニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)のうちの少なくとも一方を含む酸化物、または、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)および亜鉛(Zn)からなる群のうちの少なくとも1種と、酸素(O)と、リン(P)とを含む化合物などを含む。被覆層は、フッ化リチウムなどのハロゲン化物または酸素以外のカルコゲン化物を含むようにしてよい。なお、被覆層は、これらに限定されるものではない。

20

【0046】

被覆層の存在は、正極材料の表面から内部に向かって構成元素の濃度変化を調べることによって確認することができる。例えば、濃度変化は、被覆層が設けられたリチウム複合酸化物粒子をスパッタリングなどにより削りながらその組成をオージェ電子分光分析(Auger Electron Spectroscopy; AES)またはSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry; 二次イオン質量分析)により測定することが可能である。また、被覆層が設けられたリチウム複合酸化物粒子を酸性溶液中などでゆっくり溶解させ、その溶出分の時間変化を誘導結合高周波プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)分光分析などにより測定することも可能である。

30

【0047】

被覆層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、被覆層の原料をメカノヒュージョンのような圧縮せん断応力を加える装置により、芯粒子となるリチウム複合酸化物粒子に被着した後、熱処理を行うことにより形成する方法、中和滴定法により被覆層の前駆体となる水酸化物をリチウム複合酸化物粒子に被着した後、熱処理を行うことによって形成する方法などを用いることができる。

【0048】

被覆粒子としては、例えば、上述の化1～化5で表されるリチウム複合酸化物のいずれかよりなる芯粒子の表面をこれらのリチウム複合酸化物のいずれかよりなる微粒子で被覆した複合粒子としたものが挙げられる。この被覆粒子を用いると、高い電極充填性とサイクル特性が得られる。

40

【0049】

負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bが設けられた領域を有するようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

【0050】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能

50

な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。必要に応じて、導電剤、結着剤または粘度調整剤などの充電に寄与しない他の材料を含んでいてもよい。

【 0 0 5 1 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維または活性炭などの炭素材料が挙げられる。コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。

10

【 0 0 5 2 】

炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

【 0 0 5 3 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。

20

【 0 0 5 4 】

この負極材料は、金属元素または半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物またはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

30

【 0 0 5 5 】

この負極材料を構成する金属元素または半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）または白金（Pt）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

【 0 0 5 6 】

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

40

【 0 0 5 7 】

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

50

(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0058】

スズ(Sn)の化合物またはケイ素(Si)の化合物としては、例えば、酸素(O)または炭素(C)を含むものが挙げられ、スズ(Sn)またはケイ素(Si)に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

【0059】

中でも、この負極材料としては、スズ(Sn)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズ(Sn)とコバルト(Co)との合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるCoSnC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

10

【0060】

このCoSnC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素(Si)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニオブ(Nb)、ゲルマニウム(Ge)、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、アルミニウム(Al)、リン(P)、ガリウム(Ga)またはビスマス(Bi)が好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

20

【0061】

なお、このCoSnC含有材料は、スズ(Sn)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このCoSnC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集または結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集または結晶化を抑制することができるからである。

30

【0062】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy;XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、CoSnC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる場合には、CoSnC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

40

【0063】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとCoSnC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、CoSnC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

50

【 0 0 6 4 】

導電剤としては、黒鉛繊維、金属繊維または金属粉末などが挙げられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物、またはスチレンブタジエンゴムまたはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴムなどが挙げられる。粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 2 3 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の多孔質膜は、ショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。

【 0 0 6 6 】

セパレータ 2 3 を、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、 Al_2O_3 および SiO_2 のうちの何れかを含む多孔質膜により構成する場合には、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のうち数種を混合して多孔質膜としてもよい。また、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の多孔質膜に Al_2O_3 、ポリフッ化ビニリデン、 SiO_2 を表面に塗布したものとしてもよい。

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の 2 種以上の多孔質膜を積層した構造としてもよい。

【 0 0 6 7 】

セパレータ 2 3 にポリエチレンを用いる場合には、ポリエチレン以外にポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリルの何れかを含むようにするとよい。正極と物理的に接触するセパレータの酸化分解を抑制することができるため、ガス発生抑制などの効果も得られるからである。

【 0 0 6 8 】

セパレータ 2 3 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、脂肪族シアノ化合物を含む。電解液は、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩とを含む。

【 0 0 6 9 】

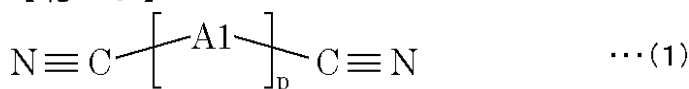
脂肪族シアノ化合物は、シアノ基を 3 つ以上有し、直鎖または環状構造を有するものである。このような 1 分子中にシアノ基を 3 つ以上有する脂肪族シアノ化合物を電解液中に含むと、二次電池の負極上の分解で形成される被膜が良好となり、高温保存時などでインピーダンス上昇が抑制されると考えられる。なお、特開 2 0 0 4 - 1 7 9 1 4 6 号公報、特開 2 0 0 5 - 7 2 0 0 3 号公報には、1 分子中にシアノ基を 1 つ乃至 2 つ含む有機化合物を添加することが記載されているが、モノニトリル化合物とジニトリル化合物とでは酸化電位が大きく異なるなど、分子中のシアノ基の数がひとつ異なるだけで、化合物の性質は大きく異なる。

【 0 0 7 0 】

このような脂肪族シアノ化合物としては、例えば、式 (1) ~ 式 (4) で表される脂肪族シアノ化合物が好ましい。

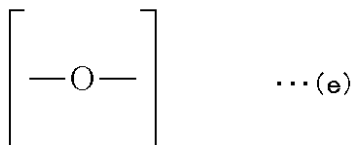
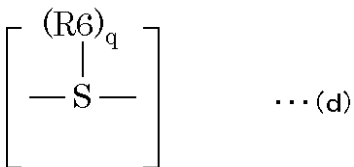
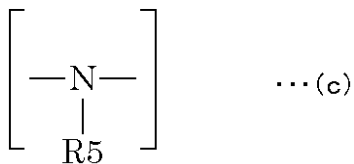
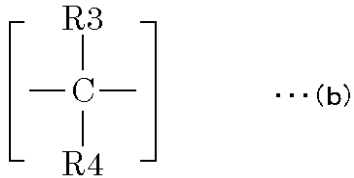
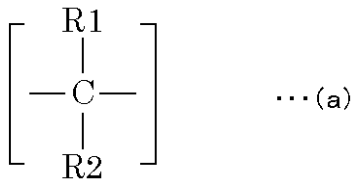
【 0 0 7 1 】

【 化 1 3 】



(式中、A 1 は、式 (a) で表される官能基、式 (b) で表される官能基、式 (c) で表される官能基、式 (d) で表される官能基、式 (e) で表される官能基からなる官能基群の少なくとも 1 つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

【化 1 4】



10

20

30

40

50

ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R 1 ~ R 6 のうちの少なくとも何れかが存在し得ない場合、上記連結基は、適正な官能基数を有する。

R 1 ~ R 5 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

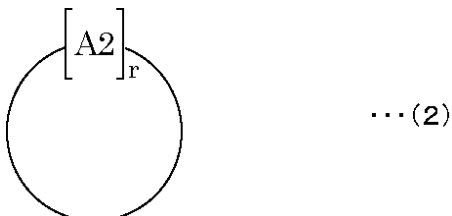
R 1 ~ R 5 であって、上記連結基に含まれるものの中の少なくとも 1 つはシアノ基 (C N)、または側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基である。

R 6 は、酸素 (O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

p は、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基の数を表し、1 ~ 12 の整数を表す。

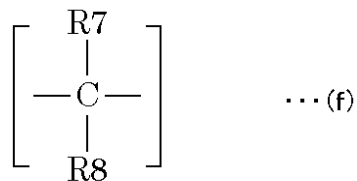
q は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 1 5】

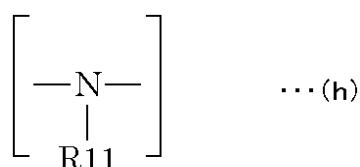
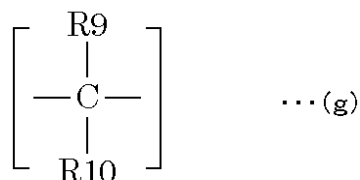


(式中、A₂は、式(f)で表される官能基、式(g)で表される官能基、式(h)で表される官能基、式(i)で表される官能基、式(j)で表される官能基からなる官能基群のうち少なくとも1つを単独または組み合わせて構成された連結基を表す。

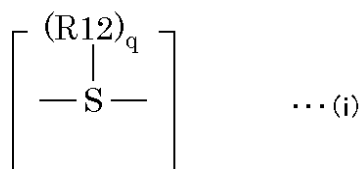
【化16】



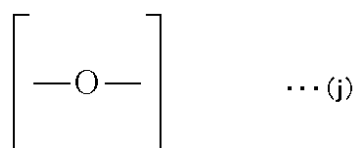
10



20



30



ただし分子中に不飽和結合を有するなど、R₇～R₁₂の少なくとも何れかが存在し得ない場合、上記連結基は適正な官能基数を有する。

R₇～R₁₁は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)、側鎖をシアノ基(CN)で置換した官能基、水素(H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも1部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R₇～R₁₁であって、上記連結基に含まれるものの中の少なくとも3つは、シアノ基(CN)または側鎖をシアノ基(CN)で置換した官能基である。

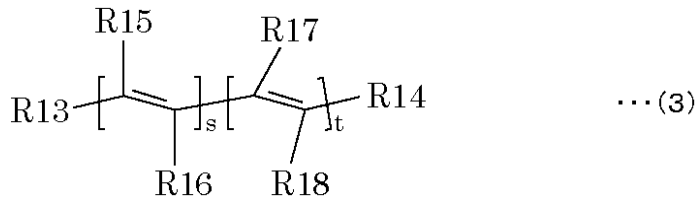
40

R₁₂は、それぞれ独立して、酸素(O)、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

rは、上記連結基を構成する上記官能基群から選ばれた官能基の数を表し、3～7の整数を表す。

qは0～2の整数を表す。)

【化 1 7】



(式中、R 1 5 ~ R 1 6 を含むユニットおよび R 1 7 ~ R 1 8 を含むユニットは、単独あるいはその組み合わせを示し、組み合わせの場合、ランダムな組み合わせであってもよい。

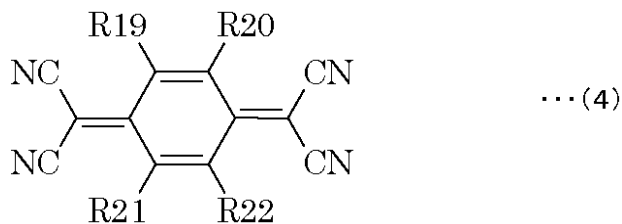
R 1 3 ~ R 1 8 は、それぞれ独立して、シアノ基 (C N)、側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基、水素 (H)、ハロゲン、アルコキシ基、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも 1 部の水素をハロゲンで置換した基を表す。

R 1 3 ~ R 1 8 は、シアノ基 (C N) または側鎖をシアノ基 (C N) で置換した官能基を少なくとも 3 つ含む。

s は 0 ~ 3 の整数を表す。

t は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 1 8】



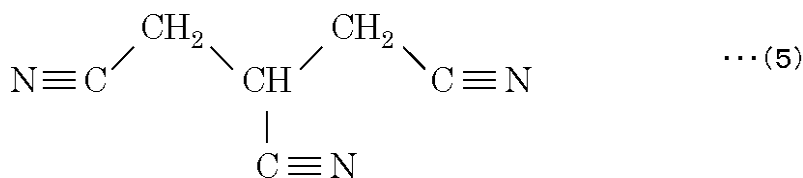
(式中、R 1 9、R 2 0、R 2 1 および R 2 2 は、それぞれ独立して、水素 (H)、ハロゲン、アルキル基、またはアルキル基の少なくとも一部の水素をハロゲンで置換した基を表す。)

【0 0 7 2】

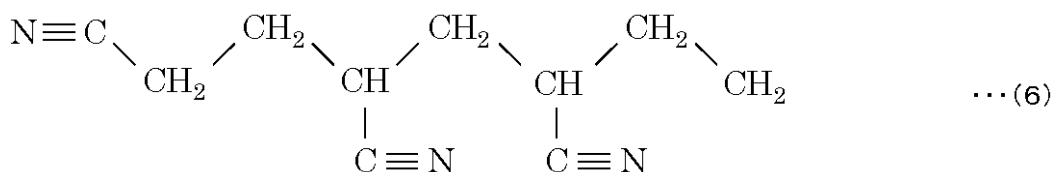
式 (1) で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば式 (5) で表される 1, 2, 3 - プロパントリカルボニトリル、式 (6) で表される 1, 3, 5 - ヘプタントリカルボニトリル、式 (7) で表される 1, 2, 3 - トリス (2 - シアノエトキシ) プロパン、式 (8) で表される トリス (2 - シアノエチル) アミンなどが挙げられる。

【0 0 7 3】

【化 1 9】



【化 2 0】



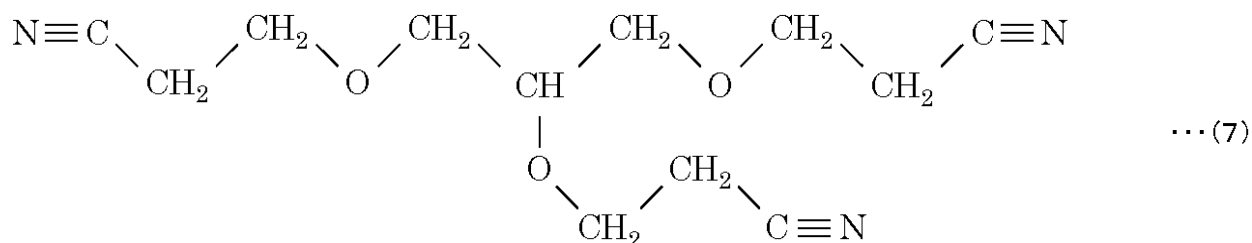
10

20

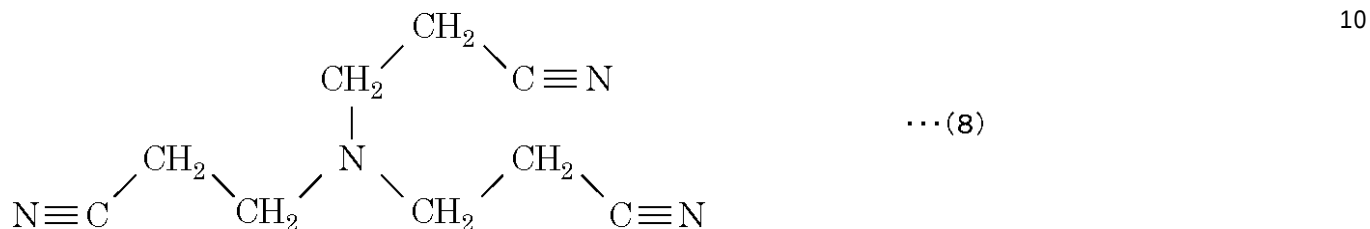
30

40

【化 2 1】



【化 2 2】

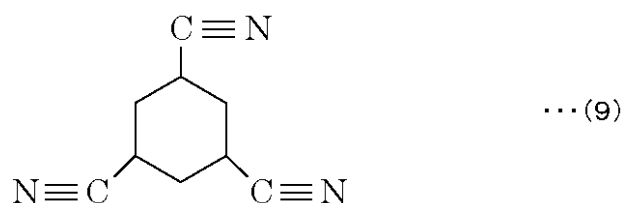


【 0 0 7 4 】

式 (2) で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば式 (9) で表される 1 , 3 , 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

【化 2 3】

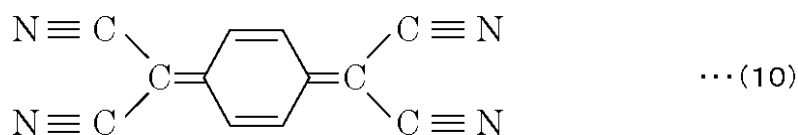


【 0 0 7 6 】

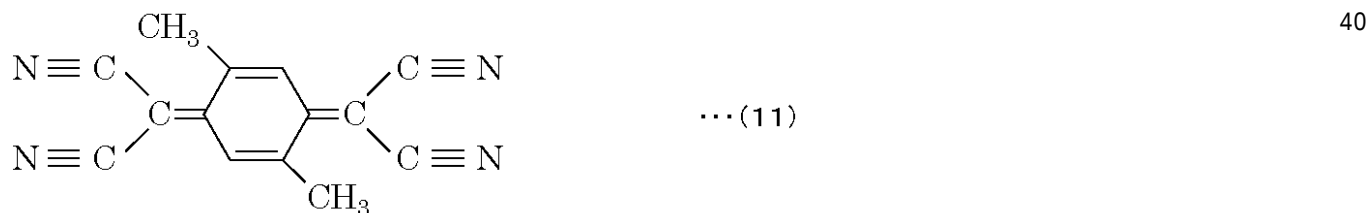
式 (4) で表される脂肪族シアノ化合物としては、例えば式 (1 0) で表される 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノジメタン、式 (1 1) で表される 2 , 5 - ジメチル - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノジメタン、式 (1 2) で表される 2 , 5 - ジフルオロ - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノジメタンなどが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

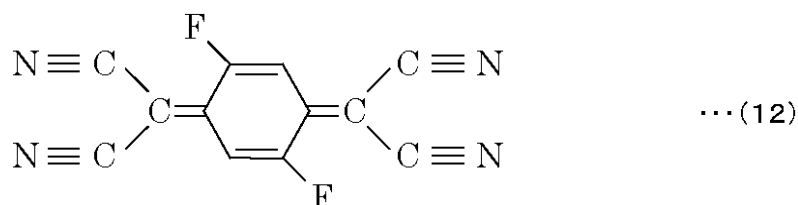
【化 2 4】



【化 2 5】



【化 2 6】



【 0 0 7 8 】

上記の脂肪族シアノ化合物の含有量としては、より優れた効果が得られる点から、電解液に対して、0.1 wt % 以上 10 wt % 以下が好ましく、0.1 wt % 以上 10 wt % 以下が好ましい。

10

【 0 0 7 9 】

溶媒としては、例えば、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【 0 0 8 0 】

溶媒としては、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

20

【 0 0 8 1 】

その他の溶媒としては、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - クロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、炭酸ブチレン、γ - ブチロラクトン、γ - パレロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3 - メトキシプロピロニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、フルオロベンゼン、ジメチルスルフォキシドまたはリン酸トリメチルなどを用いることができる。

30

【 0 0 8 2 】

溶媒は、1 種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。複数種を混合して用いる場合には、比誘電率が 30 以上の高誘電率溶媒と、粘度が 1 mPa · s 以下の低粘度溶媒とを混合して用いることがより好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【 0 0 8 3 】

高誘電率溶媒としては、例えば、環式化合物が挙げられる。環式化合物としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの環状炭酸エステル、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - クロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどのハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体などが挙げられる。中でも、耐還元性が高く分解されにくい点から、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が好ましく、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 - クロロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンがより好ましく、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンが特に好ましい。また、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体は、負極上の活性な部分で分解して被膜を形成し、負極での更なる電解液の分解を抑制できる。ハロゲン原子を含む環状炭酸エステル誘導体の含有量は、0.1 wt % 以上 30 wt % 以下が好ましい。

40

【 0 0 8 4 】

低粘度溶媒としては、例えば、鎖式化合物が挙げられる。鎖式化合物としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルなどの鎖状炭酸エステルが好ましい。勿論、高

50

誘電率溶媒および低粘度溶媒それぞれについても、１種を単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

【００８５】

電解質塩は、 LiPF_6 を含む。 LiPF_6 は、電解液のイオン伝導性を高くすることができるからである。 LiPF_6 の濃度は、電解液に対して、 0.1mol/kg 以上 2.0mol/kg 以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内でイオン伝導性をより高くすることができるからである。

【００８６】

電解質塩としては、これらの電解質塩に加えて、他の電解質塩を混合して用いてもよい。他の電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiSiF_6 、ジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、または LiBr などが挙げられる。他の電解質塩は、１種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

10

【００８７】

この発明の第１の実施の形態では、充電を行うと、例えば、正極活物質層２１Ｂからリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層２２Ｂに吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層２２Ｂからリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層２１Ｂに吸蔵される。

20

【００８８】

この発明の第１の実施の形態による非水電解質電池では、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧（すなわち電池電圧）が、 4.20V 以下でもよいが、 4.20V よりも高く、例えば、 4.25V 以上 4.80V 以下の範囲内になるように設計されていることが好ましい。電池電圧を高くすることにより、高いエネルギー密度を得ることができる。

【００８９】

この発明の第１の実施の形態による非水電解質電池では、電解液に、分子中にシアノ基を３つ以上有する脂肪族シアノ化合物を含むようにしたので、高温保存時に電解液中で正極を安定化するだけでなく、負極上で分解して良好な被膜が形成されるため、インピーダンス上昇を抑制し、高い容量保持率を得ることができる。

30

【００９０】

また、電池電圧を 4.25V 以上 4.80V 以下にした場合でも高い効果を維持するので、 4.25V 以上 4.80V 以下の高い電池電圧下に設計することによって、高いエネルギー密度を実現できるとともに、高温特性が改善された非水電解質電池を提供できる。

【００９１】

この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、例えば、上述した正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N -メチル-２-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体２１Ａに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などで圧縮成型することにより正極活物質層２１Ｂを形成し、正極２１を形成する。

40

【００９２】

また、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N -メチル-２-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体２２Ａに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層２２Ｂを形成し、負極２２を作製する。

【００９３】

50

続いて、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。そののち、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一对の絶縁板 1 2、1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。

【0094】

正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、上述した電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガasket 1 7 を介してかしめることにより固定する。以上により、図 1 に示した非水電解質電池を製造できる。

10

【0095】

(第 2 の実施の形態)

この発明の第 2 の実施の形態による非水電解質電池では、図 3 に示すように、負極活物質層 2 2 B の上に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層 2 9 を配置した構造を有する。

【0096】

多孔質絶縁層 2 9 は、絶縁性の金属酸化物および結着剤を含むことが好ましい。絶縁性の金属酸化物は、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニアおよびジルコニアよりなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。結着剤は、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)、ポリアクリロニトリル (PAN)、スチレンブタジエンゴム (SBR) およびカルボキシメチルセルロース (CMC) なる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

20

【0097】

なお、多孔質絶縁層 2 9 は、正極 2 1 と負極 2 2 との間に配置すればよく、負極活物質層 2 2 B の上ではなく、正極活物質層 2 1 B の上に配置した構造としてもよい。正極 2 1 の両面または負極 2 2 の両面、正極 2 1 または負極 2 2 の片面のみに配置するようにしてもよい。

【0098】

その他は、第 1 の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。第 2 の実施の形態では、第 1 の実施の形態と同様の効果を有する。

30

【0099】

(第 3 の実施の形態)

図 4 は、この発明の第 3 の実施の形態による非水電解質電池の構成を表すものである。この非水電解質電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものである。

【0100】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) またはステンレス (SUS) などの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

40

【0101】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着または接着剤により互いに密着されている。外装部材 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエ

50

チレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0102】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0103】

図5は、図4に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

【0104】

正極33は、正極集電体33Aの片面または両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの片面または両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、上述した第1の実施の形態における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

【0105】

電解質層36は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。

【0106】

電解液は、第1の実施の形態と同様のものを用いることができる。高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物またはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

【0107】

この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、正極33および負極34のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層36を形成する。そののち、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付ける。

【0108】

次に、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図4および図5に示した非水電解質電池が完成する。

【0109】

また、この非水電解質電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解

10

20

30

40

50

質用組成物を用意し、外装部材 40 の内部に注入する。

【0110】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 40 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 36 を形成し、図 4 および図 5 に示した非水電解質電池を組み立てる。

【0111】

第 3 の実施の形態では、第 1 の実施の形態と同様の効果を有する。

【実施例】

【0112】

この発明の具体的な実施例について詳細に説明する。この発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0113】

< 実施例 1 - 1 >

以下に説明するようにして、図 1 に示すような非水電解質二次電池を作製した。

【0114】

まず、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 94 wt % と、導電剤としてケッチェンブラック（アモルファス性炭素粉）3 wt % と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 wt % とを混合し、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

【0115】

次いで、この正極合剤スラリーを厚み 20 μ m の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体 21A の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 21B を形成し正極 21 を作製した。そののち、正極集電体 21A の一端にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付け付けた。

【0116】

また、負極 22 は、次のようにして作製した。まず、負極活物質として黒鉛粉末 90 wt % と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）10 wt % とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）に分散させて負極合剤スラリーを作製した後、負極合剤スラリーを厚み 15 μ m の帯状銅箔よりなる負極集電体 22A の両面に均一に塗布し、さらに、これを加熱プレス成型することにより、負極活物質層 22B を形成した。その際、正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧（すなわち電池電圧）を 4.20 V になるように設計した。

【0117】

続いて、負極集電体 22A の一端にニッケル製の負極リード 26 を取り付け付けた。

【0118】

正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、微多孔膜よりなるセパレータ 23 を用意し、負極 22、セパレータ 23、正極 21、セパレータ 23 の順に積層してこの積層体を渦巻型に多数回巻回することにより、外径 17.5 mm のジェリーロール型の巻回電極体 20 を作製した。その際、セパレータは 16 μ m 厚さのポリエチレンセパレータを用いた。

【0119】

巻回電極体 20 を作製したのち、巻回電極体 20 を一対の絶縁板 12、13 で挟み、負極リード 26 を電池缶 11 に溶接すると共に、正極リード 25 を安全弁機構 15 に溶接して、巻回電極体 20 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 11 の内部に収納した。続いて、電池缶 11 の内部に電解液を減圧方式により注入した。

【0120】

電解液には、混合溶媒に、電解質塩、シアノ化合物を溶解させたものを用いた。混合溶媒には、炭酸エチレンと炭酸プロピレンと炭酸ジメチルと炭酸エチルメチルとを、炭酸エチレン：炭酸プロピレン：炭酸ジメチル：炭酸エチルメチル：4 - フルオロ - 1 - 3 - ジオキソラン - 2 - オン = 20 : 5 : 58 : 5 : 10 の重量比で混合したものを用いた。電解

10

20

30

40

50

質塩には、 LiPF_6 を用い、 LiPF_6 の濃度を 1.2 mol/kg となるようにした。シアノ化合物としては、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボニトリルを電解液に対して $2\text{ wt}\%$ となるように溶解させた。

【0121】

そののち、ガasket 17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、直径 18 mm 、高さ 65 mm の円筒型の二次電池を作製した。

【0122】

<実施例1-2>

正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧が 4.25 V となるように設計した点以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-2の非水電解質二次電池を作製した。

10

【0123】

<実施例1-3>

正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧が 4.35 V となるように設計した点以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-3の非水電解質二次電池を作製した。

【0124】

<実施例1-4>

正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧が 4.45 V となるように設計した点以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-4の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0125】

<実施例1-5>

正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧が 4.55 V となるように設計した点以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-5の非水電解質二次電池を作製した。

【0126】

<実施例1-6>

セパレータとして、ポリエチレンとポリプロピレンとが積層された、 $16\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンからなる3層構造を有するセパレータを用いた点以外は、実施例1-4と同様にして、実施例1-6の非水電解質二次電池を作製した。

30

【0127】

<実施例1-7>

正極活物質として、以下のようにして作製した正極材料(LiCoO_2 +被覆材I)を用いた点以外は、実施例1-4と同様にして、実施例1-7の非水電解質二次電池を作製した。

【0128】

[正極材料(LiCoO_2 +被覆剤I)の作製]

まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)と、炭酸マンガン(MnCO_3)とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Ni(OH)}_2:\text{MnCO}_3=1.08:1:1$ のモル比($\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に相当する)となるようそれぞれ秤量し、ボールミル装置により湿式法で平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎した後、 70°C で減圧乾燥した。得られた混合粉末を、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $13\text{ }\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム100重量部に対して、5重量部になるよう秤量した。続いて、この混合粉末とコバルト酸リチウムとを、メカノケミカル装置を用いて1時間処理を行い、コバルト酸リチウムの表面に、 Li_2CO_3 、 Ni(OH)_2 、および MnCO_3 を被着させて焼成前駆体を作製した。この焼成前駆体を毎分 3°C の速度で昇温し、 800°C で3時間保持した後徐冷し、コバルト酸リチウムの表面に、マンガン(Mn)やニッケル(Ni)を被覆処理した粉末を得た。

40

50

【0129】

得られた粉末を原子吸光分析により分析したところ、 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成が確認された。また、レーザー回折法により粒径を測定したところ、平均粒径は $13.5\mu\text{m}$ であった。

【0130】

また、SEM/EDX (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectrometer) により粉末を観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、粒径 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度のニッケルマンガン金属化合物が被着しており、また、NiおよびMnは表面全体にほぼ均一に存在している様子が観察された。

【0131】

10

<実施例1-8>

正極活物質として、以下に説明するようにして作製した正極材料 (LiCoO_2 + 被覆剤II) を用いた点以外は、実施例1-4と同様にして、実施例1-8の非水電解質二次電池を作製した。

【0132】

[LiCoO_2 + 被覆剤IIの作製]

まず、母材となる複合酸化物粒子として、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $13\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用意した。次に、被覆材として、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、炭酸マンガン (MnCO_3) と、リン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) とを、リチウム (Li) : マンガン (Mn) : リン (P) = 3 : 3 : 2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した。得られた混合粉末を、 LiCoO_2 100wt%に対して2wt%になるよう秤量した。続いて、この混合粉末と LiCoO_2 とを、メカノケミカル装置を用いて1時間処理を行い、 LiCoO_2 表面に Li_2CO_3 、 MnCO_3 、および $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ を被着させて焼成前駆体を作製した。この焼成前駆体を毎分3の速度で昇温し、900で3時間保持した後に徐冷し、 LiCoO_2 表面に被覆処理を施した正極材料を得た。

20

【0133】

正極材料の断面をSEM/EDX、およびTOF-SIMS (Time of Flight secondary Ion Mass Spectrometry) で分析することでリン (P) は複合酸化物粒子の表面に点在しており、マンガン (Mn) は複合酸化物微粒子の表面全体に分布していることが確認された。

30

【0134】

また、この粉末について、長波長のCuK α を用いた粉末X線回折 (XRD : X-ray diffraction) パターンを測定したところ、層状岩塩構造を有する LiCoO_2 に相当する回折ピークに加えて Li_3PO_4 の回折ピークが確認された。

【0135】

<実施例1-9>

電解液中に4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加しなかった点以外は、実施例1-4と同様にして、実施例1-9の非水電解質二次電池を作製した。なお、この際、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの代わりにエチレンカーボネートを所定重量比で増量させた。

40

【0136】

<実施例1-10>

電解液中に4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンの代わりに、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを添加した点以外は、実施例1-4と同様にして、実施例1-10の非水電解質二次電池を作製した。

【0137】

<実施例1-11>

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリルを用いた点以外は、実施

50

例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 1 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 3 8 】

< 実施例 1 - 1 2 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、1, 3, 5 - ヘプタントリカルボニトリルを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 2 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 3 9 】

< 実施例 1 - 1 3 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、1, 2, 3 - トリス (2 - シアノエトキシ) プロパンを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 3 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 1 - 1 4 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、トリス (2 - シアノエチル) アミンを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 1 】

< 実施例 1 - 1 5 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタンを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 5 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 2 】

< 実施例 1 - 1 6 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、2, 5 - ジメチル - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタンを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 6 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 3 】

< 実施例 1 - 1 7 >

電解液に添加する脂肪族シアノ化合物として、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、2, 5 - ジフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタンを用いた点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 1 - 1 7 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 4 】

< 比較例 1 - 1 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、比較例 1 - 1 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 5 】

< 比較例 1 - 2 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 2 と同様にして、比較例 1 - 2 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 6 】

< 比較例 1 - 3 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 3 と同様にして、比較例 1 - 3 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 7 】

< 比較例 1 - 4 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

< 比較例 1 - 5 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 5 と同様にして、比較例 1 - 5 の非水電解質二次電池を作製した。

【0149】

< 比較例 1 - 6 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 6 と同様にして、比較例 1 - 6 の非水電解質二次電池を作製した。

【0150】

< 比較例 1 - 7 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 7 と同様にして、比較例 1 - 7 の非水電解質二次電池を作製した。

【0151】

< 比較例 1 - 8 >

電解液中に、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルを添加しなかった点以外は、実施例 1 - 7 と同様にして、比較例 1 - 8 の非水電解質二次電池を作製した。

【0152】

< 比較例 1 - 9 >

1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、アセトニトリルを電解液に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 9 の非水電解質二次電池を作製した。

【0153】

< 比較例 1 - 10 >

1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、シクロヘキサンカルボニトリルを電解液に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 10 の非水電解質二次電池を作製した。

【0154】

< 比較例 1 - 11 >

1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、スクシノニトリルを電解液に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 11 の非水電解質二次電池を作製した。

【0155】

< 比較例 1 - 12 >

1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、フマロニトリルを電解液に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 12 の非水電解質二次電池を作製した。

【0156】

< 比較例 1 - 13 >

1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの代わりに、ベンゾニトリルを電解液に添加した点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、比較例 1 - 13 の非水電解質二次電池を作製した。

【0157】

作製した実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 17 および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 13 の二次電池について、高温連続充電試験後の回復容量(%)、および200サイクル後の容量維持率(%)を以下のようにして評価した。

【0158】

[高温連続充電試験後の回復容量(%)の測定]

まず、70 環境下、充放電を10サイクル繰り返し、10サイクル目の放電容量を連続充電前の容量として求めた。次に、70 環境下で連続充電を72時間行った後、放電後の容量を求めた。求めた放電容量から下記式により回復容量を算出した。

回復容量(%) = (連続充電後の放電容量) / (連続充電前の放電容量) × 100 (%)

10

20

30

40

50

）を算出した。

充放電は連続充電以外は同一の条件とし、充電は $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で所定電池電圧に達するまで行った後、所定電池電圧で電流密度が $0.02 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで定電圧充電を行い、放電は $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 3.0 V に達するまで行った。連続充電は $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で所定電池電圧に達するまで行った後、所定電池電圧で充電の総時間が 72 時間に達するまで行った。なお、所定電池電圧は、表 1 に示す充電電圧とする。

【0159】

[200 サイクル後の容量維持率(%)の測定]

充電は、 25°C 環境下、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で所定電池電圧に達するまで行った後、所定電池電圧で電流密度が $0.02 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで定電圧充電を行い、放電は $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 3.0 V に達するまで行い、初期容量を測定した。さらに初期容量を求めた場合と同様の条件で充放電を繰り返し、200 サイクル目の放電容量を測定した。求めた放電容量から、初期容量に対する容量維持率(%)を下記式により算出した。

200 サイクル後の容量維持率(%) = { (200 サイクル後の放電容量) / (初期容量) } $\times 100$ (%)

【0160】

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 17 および比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 13 の測定結果を表 1 に示す。

【0161】

10

20

【表 1】

(31)

JP 2010-73367 A 2010.4.2

APM

EX. 1007 - Page 31

	シアノ化合物	正極	充電電圧[V]	セパレータ	FEC量[wt%]	DFEC量[wt%]	高温保存試験 後の回復容量 [%]	200サイクル 後の容量維 持率[%]
実施例1-1	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.20	PE	10	0	83	91
実施例1-2	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.25	PE	10	0	79	88
実施例1-3	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.35	PE	10	0	75	83
実施例1-4	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	72	76
実施例1-5	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.55	PE	10	0	69	72
実施例1-6	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PP/PE/PP	10	0	73	77
実施例1-7	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	74	80
実施例1-8	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂ +被覆剤II	4.45	PE	10	0	76	82
実施例1-9	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	0	0	70	73
実施例1-10	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	0	10	73	77
実施例1-11	1,2,3-プロパントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	72	77
実施例1-12	1,3,5-ヘプタントリカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	71	76
実施例1-13	1,2,3-トリス(2-シアノエトキシ)プロパン	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	70	74
実施例1-14	トリス(2-シアノエチル)アミン	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	69	72
実施例1-15	7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	73	76
実施例1-16	2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	72	77
実施例1-17	2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	70	74
比較例1-1	添加なし	LiCoO ₂	4.20	PE	10	0	72	89
比較例1-2	添加なし	LiCoO ₂	4.25	PE	10	0	65	85
比較例1-3	添加なし	LiCoO ₂	4.35	PE	10	0	57	75
比較例1-4	添加なし	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	49	65
比較例1-5	添加なし	LiCoO ₂	4.55	PE	10	0	37	60
比較例1-6	添加なし	LiCoO ₂	4.45	PP/PE/PP	10	0	37	60
比較例1-7	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤 I	4.45	PE	10	0	51	67
比較例1-8	添加なし	LiCoO ₂ +被覆剤II	4.45	PE	10	0	53	68
比較例1-9	アセトニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	51	57
比較例1-10	シクロヘキサニカルボニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	50	58
比較例1-11	スクシニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	52	63
比較例1-12	フマロニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	51	62
比較例1-13	ベンゾニトリル	LiCoO ₂	4.45	PE	10	0	49	60

【 0 1 6 2 】

50

40

30

20

10

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 と比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5 とをそれぞれ比較すると、実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 の方が、比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5 より、高い回復容量および容量維持率を得られた。また、実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 5 では、高い回復容量および容量維持率を得られた。すなわち、シアノ基を 1 分子中に 3 つ以上有する脂肪族シアノ化合物を含む電解液を用いることで、高温連続試験後の回復容量および 200 サイクル後の容量維持率を向上できることがわかった。また、充電電圧が 4.25 V 以上でも優れた特性が得られることがわかった。

【0163】

実施例 1 - 6 と比較例 1 - 6 とを比較すると、実施例 1 - 6 の方が比較例 1 - 6 より、高温連続試験後の回復容量および 200 サイクル後の容量維持率が大きかった。すなわち、ポリエチレンセパレータのかわりにポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンからなる 3 層構造を有するセパレータを用いた場合、より優れた効果が得られることがわかった。また、所定のシアノ化合物を添加しなければ、3 層構造セパレータを用いても十分な効果は得られない。

10

【0164】

実施例 1 - 7 ~ 実施例 1 - 8 および比較例 1 - 7 ~ 比較例 1 - 8 によると、正極活物質として、少なくとも一部に被覆層を備えたりチウムコバルト複合酸化物を用いた場合、より優れた効果が得られることがわかった。また、所定のシアノ化合物を添加しなければ、前記の正極活物質を用いても十分な効果は得られないことがわかった。

20

【0165】

実施例 1 - 4 および実施例 1 - 11 ~ 実施例 1 - 17 と比較例 1 - 9 ~ 比較例 1 - 13 とを比較すると、1 分子中にシアノ基を 3 つ以上有する脂肪族シアノ化合物を添加した場合、シアノ基を 1 つ乃至 2 つ有する脂肪族シアノ化合物を添加した場合に比べ、高温保存時の回復容量の向上のみならず、200 サイクル後においても高い容量維持率が得られることがわかった。

【0166】

< 実施例 2 - 1 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 0.01 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 1 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

30

【0167】

< 実施例 2 - 2 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 0.1 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 2 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【0168】

< 実施例 2 - 3 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 1 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 3 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

40

【0169】

< 実施例 2 - 4 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 5 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 4 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

50

【0170】

< 実施例 2 - 5 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 10 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 5 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【 0 1 7 1 】

< 実施例 2 - 6 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 20 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 6 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【 0 1 7 2 】

< 実施例 2 - 7 >

電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの添加量を 30 wt % とした点以外は、実施例 1 - 4 と同様にして、実施例 2 - 7 の二次電池を作製した。なお、この際、炭酸エチレンと炭酸ジメチルおよび炭酸エチルメチルの電解液中での重量比が一定となるよう電解液組成を変化させた。

【 0 1 7 3 】

以上のようにして得られた二次電池について、実施例 1 - 4 と同様に、高温保存試験後の回復容量 (%) および 200 サイクル後の容量維持率 (%) を測定し、評価した。

【 0 1 7 4 】

実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 7 および実施例 1 - 4、比較例 1 - 4 の測定結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 5 】

【 表 2 】

	化合物	正極	添加量[wt%]	高温保存試験後の回復容量[%]	200サイクル後の容量維持率[%]
実施例2-1	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	0.01	68	69
実施例2-2	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	0.1	70	71
実施例2-3	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	1	71	73
実施例1-4	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	2	72	76
実施例2-5	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	5	74	74
実施例2-6	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	10	73	71
実施例2-7	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	20	71	67
実施例2-8	1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル	LiCoO ₂	30	65	65
比較例1-4	添加なし	LiCoO ₂	0	49	65

【 0 1 7 6 】

表 2 に示すように、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 3、実施例 2 - 5 ~ 実施例 2 - 8 によると、電解液中の 1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルの重量比を増加させても同様の効果が得られることがわかった。中でも、0.1 wt % ~ 10 wt % 添加した場合により優れた効果が得られることがわかった。

【 0 1 7 7 】

以上、実施の形態および実施例を挙げてこの発明を説明したが、この発明は上述した実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、上述した実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する非水電解質電池について説明したが、この発明は、正極および負極を折り畳んだりまたは積み重ねた構造を有する非水電解質二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型、角型またはラミネートフィルム型などの非水電解質二次電池についても適用す

ることができる。

【 0 1 7 8 】

実施の形態および実施例では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池について説明したが、これに限定されるものではない。この発明は、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池にも同様に適用できる。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした非水電解質二次電池についても同様に適用することができる。

10

【 0 1 7 9 】

実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムまたはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、この発明を適用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 8 0 】

【 図 1 】 この発明の第 1 の実施の形態による非水電解質電池の構成を表す断面図である。

【 図 2 】 図 1 の非水電解質電池の巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【 図 3 】 この発明の第 2 の実施の形態による非水電解質電池の巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

20

【 図 4 】 この発明の第 3 の実施の形態による非水電解質電池の構成を表す断面図である。

【 図 5 】 図 4 に示した巻回電極体の I - I 線に沿った構成を表す断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 1 8 1 】

1 1 . . . 電池缶

1 2 、 1 3 . . . 絶縁板

1 4 . . . 電池蓋

1 5 A . . . ディスク板

1 5 . . . 安全弁機構

30

1 6 . . . 熱感抵抗素子

1 7 . . . ガスケット

2 0 . . . 巻回電極体

2 1 . . . 正極

2 1 A . . . 正極集電体

2 1 B . . . 正極活物質層

2 2 . . . 負極

2 2 A . . . 負極集電体

2 2 B . . . 負極活物質層

2 3 . . . セパレータ

40

2 4 . . . センターピン

2 5 . . . 正極リード

2 6 . . . 負極リード

3 0 . . . 巻回電極体

3 1 . . . 正極リード

3 2 . . . 負極リード

3 3 . . . 正極

3 3 A . . . 正極集電体

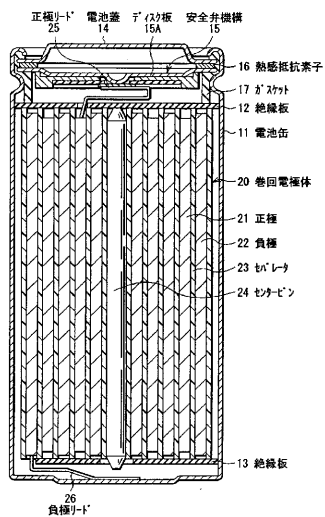
3 3 B . . . 正極活物質層

3 4 . . . 負極

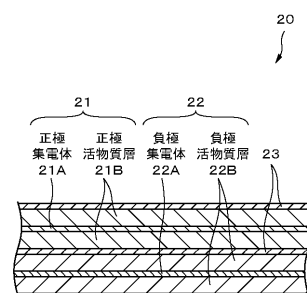
50

- 3 4 A . . . 負極集電体
- 3 4 B . . . 負極活物質層
- 3 5 . . . セパレータ
- 3 6 . . . 電解質層
- 3 7 . . . 保護テープ
- 4 0 . . . 外装部材
- 4 1 . . . 密着フィルム

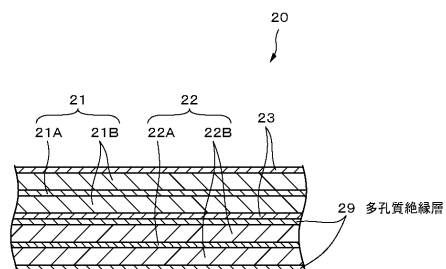
【図 1】



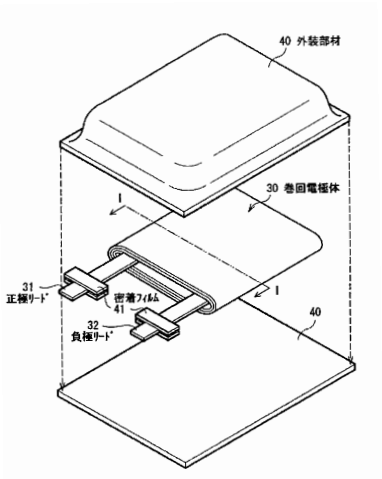
【図 2】



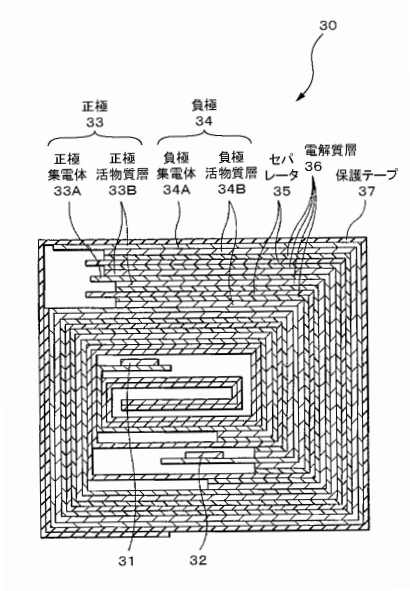
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/00 1 1 4

F ターム (参考) 5H021 CC04 EE04 EE06 EE07 EE10 HH00
 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AM02
 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ04 EJ12 HJ01 HJ02
 HJ18
 5H050 AA02 AA05 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB07 CB08
 CB09 CB11 DA09 EA08 EA23 EA24 EA28 FA05 HA01 HA02
 HA18